

УДК. 621. 383. 832

О ЯВЛЕНИИ ГИСТЕРЕЗИСА В ТЕЛЛУРИДЕ СЕРЕБРА ПРИ СТРУКТУРНОМ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ

Г.П.ПАШАЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
370143, Баку. Пр. Г.Джавида, 33*

Данная работа посвящена исследованию электрических и термоэлектрических свойств Ag_2Te в области структурного фазового $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ превращений. Также в этой области температур проведен дифференциально-термический анализ (ДТА). Обнаружены промежуточные α' , β' фазы, а также температурный гистерезис на зависимостях $\sigma(T)$, $\alpha(T)$, $\Delta T(T)$ и $R(T)$, который обусловлен запаздыванием изменения структуры при $\beta \rightarrow \alpha$ переходе.

Теллурид серебра является узкозонным полупроводником, обладающим собственными дефектами, вследствие нахождения атомов металла в междоузлиях, а атомов халькогенидов в узлах кристаллической решетки. Благодаря наличию вакансий в этих соединениях происходит структурный фазовый переход (СФП), сопровождающийся скачкообразным изменением электрических, тепловых и др. параметров, что делает эти материалы интересными для исследования кинетических и тепловых явлений происходящих при СФП и позволяет выявить связь между структурным превращением и поведением кинетических и тепловых свойств [1-4].

В данной работе исследованы электрические и термоэлектрические явления, а также проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) [1] в трех сериях образцов Ag_2Te при $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ переходах.

На Рис.1 представлена температурная зависимость σ для образца с избытком Ag при нагревании и охлаждении. Как видно из рисунка, при охлаждении кривая $\sigma(T)$ проходит

ниже, чем при нагревании; σ дважды (405 и 382К) скачком возрастает, но значений, полученных при нагревании, не достигает. Аналогичный вид имеют температурные зависимости R_x и α_0 (Рис.1): при охлаждении R_x и α_0 при 405 и 382К скачком уменьшаются, но кривых нагревания не достигают. Это указывает на то, что в халькогенидах серебра при нагревании и охлаждении в области ФП наблюдается гистерезис электрических и термоэлектрических свойств с большой площадью петли. Отметим, что по мере снижения скорости охлаждения площадь петли гистерезиса несколько уменьшается, но скачки происходят практически при одних и тех же температурах.

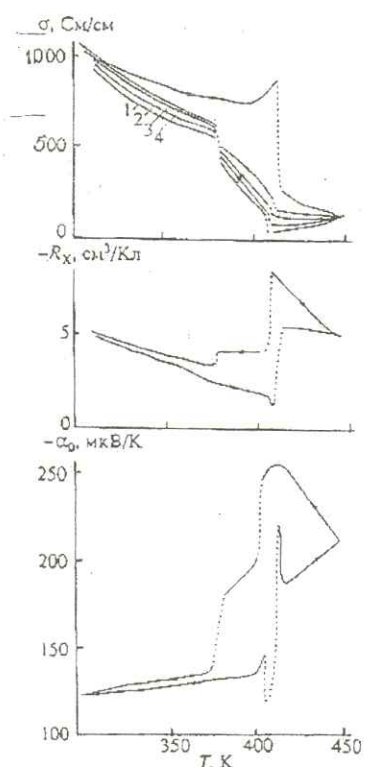
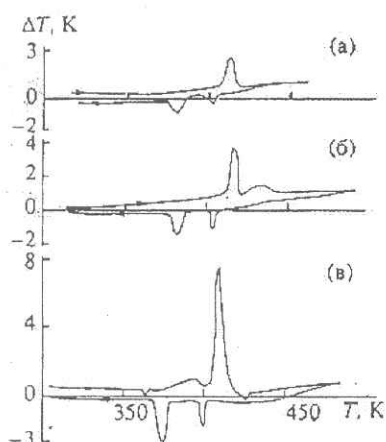


Рис.1.

Температурные зависимости проводимости, коэффициентов Холла и термо-э.д.с. для Ag_2Te с избытком серебра, полученные в режиме нагревание-охлаждение: $\tau_{охл}=3ч(1)$, $4ч(2)$, $5ч(3)$, $6ч(4)$.



Для выявления корреляции между электронными и тепловыми процессами аналогичные исследования проведены методом ДТА. Из Рис.2 видно, что на всех трех сериях образцов кривая $\Delta T(T)$ дважды (при тех же температурах, что и α_0 , σ , R_x) проходит через четкий минимум, причем площадь второго минимума несколько больше первого. Температура первого минимума ниже температуры максимума основного ФП примерно на 10К.

Рис.2.

Кривые ДТА стехиометрического Ag_2Te (а), с избытком теллура (б), с избытком серебра (в).

По значениям $\Delta T(T)$ согласно формуле [1]

$$Q = \frac{khbM}{v \cdot m}$$

рассчитано количество тепла, выделяемое или поглощаемое при обнаруженных ФП. Здесь h и b - высота и ширина пика на половине максимума, M - молекулярная масса, v - скорость нагревания (или охлаждения), m - масса образца, $k=0,67$ при $T < 473K$ и $k=0,76$ при $T > 473K$. Для образцов с избытком Ag , в которых также обнаружены переходы, наблюдаемые в образцах со стехиометрическим составом и с избытком Te , при массе $m=0,477g$ и $v=1,3K/мин$ получено: $Q_{400K}=2,5$, $Q_{410K}=19$, $Q_{423K}=1Дж$; при охлаждении: $Q_{405K}=5,5$, $Q_{382K}=8,8Дж$.

Из вычисленных значений Q видно, что теплота, выделяемая в основном, СФП при $\alpha' \rightarrow \beta'$, независимо от предистории образцов, намного больше, чем в сопутствующих ФП $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$. Это говорит о том, что в области ФП с возрастанием температуры внутренняя энергия кристалла изменяется поэтапно, т.е. при переходе $\alpha \rightarrow \alpha'$ происходит слабое разупорядочение подрешетки, при $\alpha' \rightarrow \beta'$ переходе происходит основная перестройка решетки и в области $\beta \rightarrow \beta'$ завершается полная перестройка решетки.

Это находится в соответствии с общим представлением о СФП [5], согласно которому при переходе кристалла низкой симметрии в кристалл высокой симметрии основному переходу могут сопутствовать переходы типа смещения (разупорядочение подрешетки).

Обращает на себя внимание тот факт, что сумма энергий, выделяемых при ФП в направлении нагревания, значительно ($\approx 1,5$ раз) больше, чем сумма поглощаемой энергии при охлаждении (Рис2). Наблюдается большая площадь гистерезиса на кривых $\sigma(T)$, $\alpha(T)$, $R(T)$ и $\Delta T(T)$. Это подтверждает то, что переход $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ происходит через промежуточную α' и β' фазу, и она является как бы мостом для перестройки решетки. Обычно гистерезис термограммы или кривых температурной зависимости свойств кристалла обусловлен несоразмерной фазой. Природа гистерезиса, по-видимому, связана с возможностью закрепления волны пространственной модуляции несоразмерной фазы на неоднородностях кристалла, хотя определенный вклад в закрепление вносит и дискретность решетки [6]. Это приводит к запаздыванию изменения структуры и свойств несоразмерной фазы при изменении температуры.

Таким образом, весь комплекс экспериментальных исследований позволяет сделать вывод о том, что переход $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ в Ag_2Te сопровождается последовательной сменой структур, проходящих через несоразмеримое состояние.

1. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, Г.П.Пашаев, *Неорганические материалы*, **29** (1993) 1073.
2. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, З.С.Гасанов, *ФТТ*, **40** (1998) 1693.
3. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, Г.П.Пашаев, Н.А.Вердиева, *Докл. АН Азербайджана*, **LV** №1-2 (1999) 98.
4. К.П.Мамедов, М.Ф.Гаджиев, З.Д.Нуриева, *ФТТ*, **19** (1977) 2196.
5. М.Дж.Бергер, *Кристаллография*, **16** (1971) 1084.
6. P.Bak, von Bahn, *J.Phys. Reze*, **21** (1980) 5297.

STRUKTUR FAZA KEÇİDİNDƏ GÜMÜŞ TELLURİDDƏ HİSTEREZİS HADİSƏSİ

G.P.PAŞAYEV

Bu iş Ag_2Te -un struktur faza keçidi oblastında ($\alpha \rightarrow \beta$ və $\beta \rightarrow \alpha$) elektrik və termoelektrik xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Bundan başqa həmin temperatur oblastında differensial-termik analiz (DTA) aparılmışdır. Bu tədqiqatların nəticəsi olaraq α' və β' keçid fazaları müəyyən edilmiş və $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ və $R(T)$ asılılıqlarında $\beta \rightarrow \alpha$ struktur dəyişməsinin gecikməsi ilə əlaqədar olan histerezis müəyyən olunmuşdur.

ABOUT THE HYSTERESIS PHENOMENA IN SILVER TELLURIDE UNDER THE STRUCTURAL PHASE TRANSITION

G.P.PASHAEV

The electrical and thermoelectrical properties in Ag_2Te have been investigated in the structural phase $\alpha \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ transition region. The differential-thermic analysis had been also carried out in this temperature range. The intermediary α' and β' phases and the temperature hysteresis on $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ and $R(T)$ dependencies have been found out and the temperature hysteresis, which is stipulated by the structure change delay at $\beta \rightarrow \alpha$ transition.

Редактор: А.Халилова