

**ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ И ПАРАМЕТРА УПОРЯДОЧЕНИЯ В
ХАЛЬКОГЕНИДАХ СЕРЕБРА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ**

Ф.Ф.АЛИЕВ, М.Б.ДЖАФАРОВ, А.А.САДДИНОВА, В.И.ЭМИНОВА

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Исследованы температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$, термоэдс $\alpha(T)$, теплопроводности $\chi(T)$, температуропроводности $k(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ и дифференциально-термического анализа (ДТА) $\Delta T_y(T)$ в Ag_2Te и Ag_2Se в области фазового перехода (ФП). На зависимостях $\chi(T)$ обнаружены два экстремума: максимум в области перехода $\alpha \rightarrow \beta'$ и минимум в области $\beta' \rightarrow \beta$. По данным $\chi_{\phi}(T)$, $k(T)$, $Q_0(T)$, $\Delta T_y(T)$ и параметрам ФП- a_0 , T_0 , $L_0(T)$ и dL_0/dT определены изменения длины свободного пробега $l_{\phi}(T)$, теплоемкости C_p , параметра неупорядоченности η , объема новых фаз внутри старой V_f , а также изменения энтропии ΔS и энтальпии ΔH в области ФП. Установлено, что экстремумы χ_{ϕ} обусловлены аналогичной зависимостью $C_p(T)$. Показано, что ФП $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ являются ФП типа смещения, а $\alpha \rightarrow \beta'$ ФП реконструктивного типа. Установлено, что в халькогенидах серебра параметр η в области ФП сильно размыт, что приводит к неполному разупорядочению в них системы фаз. Показано, что разупорядочение фаз в точке ФП Ag_2Te , Ag_2Se и Ag_2S достигает только 73%, 62%, и 48%, соответственно. Рассчитаны минимальные объемы $V_f(T)$ новых фаз, в которых происходит ФП, и их температурная зависимость в области каждого ФП. Показано, что в ФП типа смещения V_f больше, чем в ФП реконструктивного типа. В халькогенидах серебра выявлены основные источники неоднородностей, вызывающие флуктуации в области ФП.

ВВЕДЕНИЕ

Любая физическая величина благодаря флуктуациям непрерывно изменяется около своего среднего значения, что определяет предел чувствительности всякого измерительного прибора. Действительно, если значения физической величины меньше, чем флуктуации в приборе, то физическую величину невозможно определить при однократном измерении. В этих приборах границы стабильной работы определяются, в первую очередь, условием неизменности структурного состояния вещества, поскольку на качества работы приборов могут влиять самые незначительные структурные изменения флуктуации. С этой точки зрения определим механизм явлений в области стабильного существования различных фаз халькогенидов серебра, температурной области, в которой не только отсутствуют ФП, но и не происходят другие структурные изменения, является весьма важной задачей.

Одним из таких параметров, характеризующих флуктуацию, является параметр упорядочения η . В данной работе исследованы температурные зависимости параметра упорядочения $\eta(T)$, что может дополнить имеющуюся информацию о природе ФП и дать исчерпывающие сведения о разупорядочении фаз в процессе ФП. С этой точки зрения в последнее время возрос интерес к изучению размытия ФП [1] в двойных и тройных халькогенидах серебра, ведутся исследования тепловых, оптических, гальвано-терромагнитных свойств в квантовых и классически сильных магнитных полях [2-11]. Особый интерес вызывает исследование физических процессов, происходящих вблизи и в области фазовых переходов. Актуальными считаются вопросы определения распределения сосуществующих фаз в области ФП, установление закономерности перехода одной фазы в другую, определение параметров ФП, позволяющие выявить область и степень размытия ФП и изучение явления гистерезиса [8,12,13]. Как известно ФП, происходящие вследствие флуктуации физического состояния вещества

обуславливают все изменения физических свойств, происходящих в этой области. В феноменологической теории размытых ФП [12,13], основанной на теории гетерофазных флуктуаций, вводится функция включения фаз L и ее производная по температуре dL/dT , позволяющие в нулевом приближении L_0 выявить область и степень размытия ФП, в первом L_1 и во втором L_2 приближениях объяснить явление гистерезиса в области ФП [9]. Однако, возможности функции включения этим не ограничиваются. По существу она позволяет определять изменение всех физических явлений системы, происходящих в области ФП. Следовательно, такая особенность $L(T)$ незаменима в случаях, когда для проведения эксперимента требуется особое условие и установки, либо вообще не поддаются прямому экспериментальному измерению. В качестве примера можно указать на калориметрическое измерение теплоемкости ΔC_p в области структурного СФП, при котором вследствие сильного изменения внутренней энергии кристалла нарушается стационарность, которая сопровождается значительными погрешностями при вычислении $\Delta C_p(T)$ и других термодинамических параметров. Сведения об этих параметрах важны сами по себе, но они необходимы и для выявления природы ФП [14-18], степени разупорядочения системы в области ФП, для определения источников неоднородностей, вызывающих флуктуации и для объяснения изменения других физических свойств в области ФП, являющиеся основными вопросами физики ФП.

С целью решения этих задач на примере Ag_2Te и Ag_2Se использованы экспериментальные данные о $\sigma(T)$ [8], и теплопроводности $\chi(T)$, температуропроводности $k(T)$, теплоемкости $C_p(T)$ Ag_2Te и Ag_2Se и наши данные в области ФП, а также необходимые для их анализа некоторые теоретические аспекты размытых ФП [12,13].

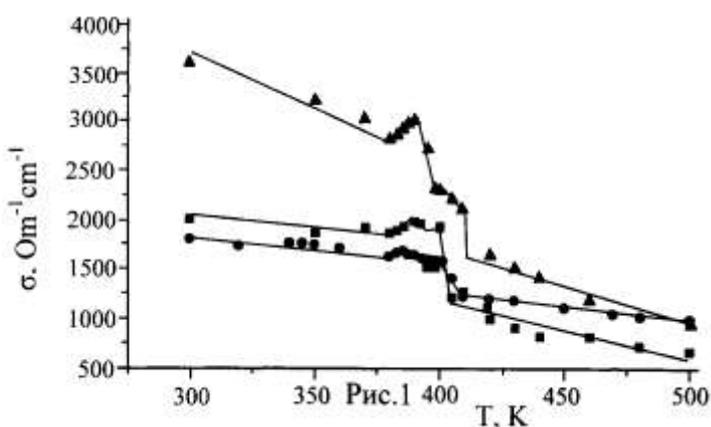
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для выявления природы обнаруженных новых ФП необходимо использовать количественные данные о термодинамических параметрах: ΔS , ΔH , теплоты ФП Q_0 , определяемые по изменению внутренней энергии кристалла при ФП. Поэтому измерение тепловых явлений необходимо проводить в адиабатических условиях с высокой точностью. С этой целью в криостате, описанном в [19], была создана ячейка, позволяющая проводить ДТА и измерение других тепловых коэффициентов в адиабатических условиях с минимальными потерями тепла по измерительным проводам. При измерении $T_y(T)$ температурный режим подбирался так, чтобы перепад температуры между эталоном и образцом ΔT_y до ФП был минимальным, а скорость изменения температуры постоянной. Измерение перепада вдоль образца ΔT_x проводилось

дифференциальной термопарой с электрически изолированным одним концом. Мощность нагревателя, создающего ΔT_x во всем интервале измерений, поддерживалась постоянной. Это позволяло записать изменение $\Delta T_x(T)$ с большой точностью.

Рис.1.

Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ в Ag_2Se ; \blacktriangle - стехиометрический состав; \blacksquare - с избытком Se; \bullet - с избытком Ag



На Рис.1 представлены температурные зависимости электропроводности Ag_2Se . Как видно, электронные процессы очень чувствительны к изменениям, происходящим во время ФП. На кривых $\sigma(T)$ Ag_2Se всех трех серий образцов до и после ФП проявляются дополнительные ФП. В области $\alpha \rightarrow \alpha'$ перехода σ возрастает, а в области $\alpha' \rightarrow \beta''$ уменьшение σ на много слабее, чем это происходит в Ag_2Te [8].

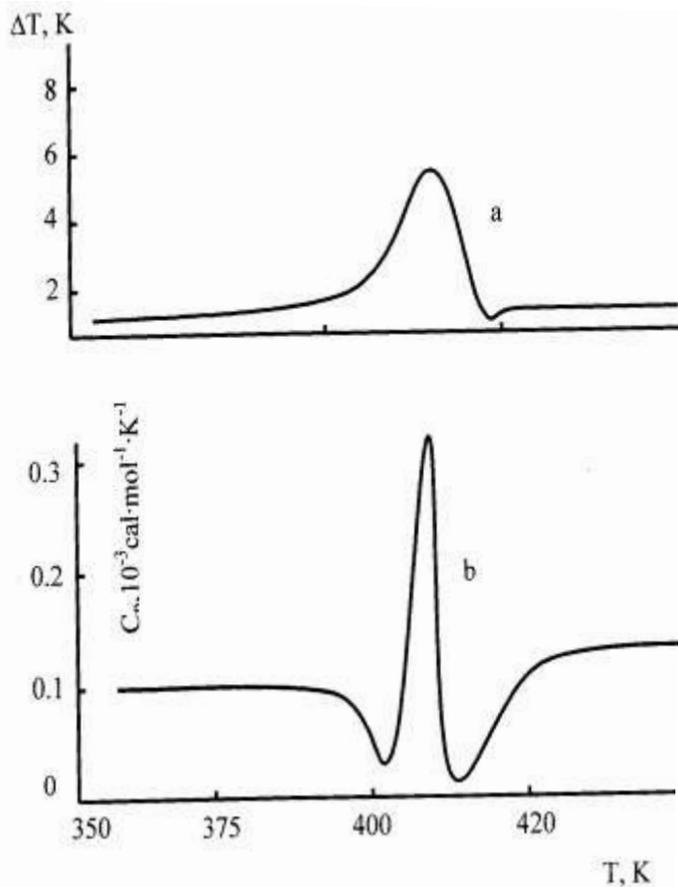


Рис.2.

Температурная зависимость ДТА $\Delta T_y(T)$ и $C_p(T)$ в Ag_2Te с добавкой Ag: а- $\Delta T_y(T)$, б- $C_p(T)$

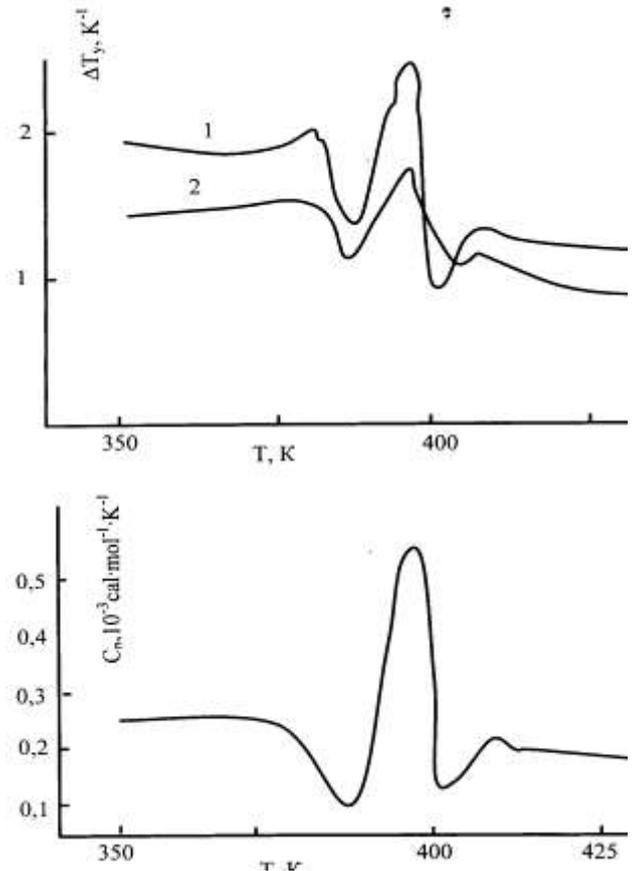


Рис. 3.

Температурная зависимость ДТА Ag_2Se : а- $\Delta T_y(T)$ б- $C_p(T)$; 1- с избытком Se; 2- с избытком Ag

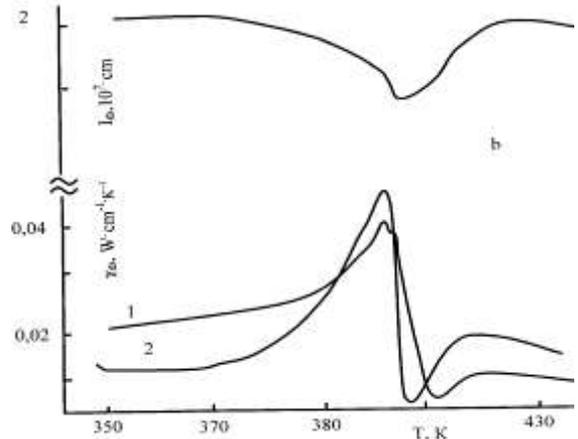
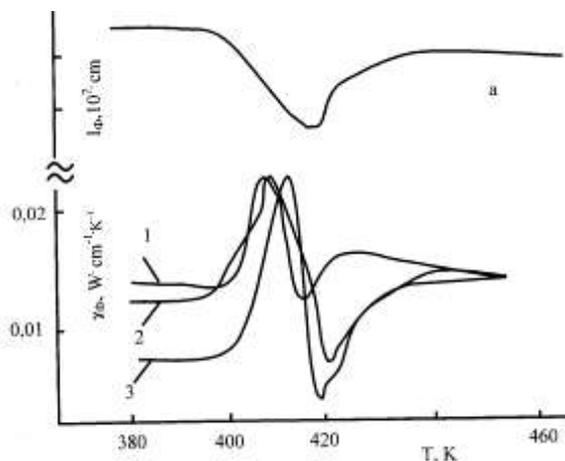


Рис.4.

Температурная зависимость фоновой теплопроводности $\chi_{ph}(T)$ и длина свободного пробега l_{ph} ; а- Ag_2Te ; б- Ag_2Se

На Рис.2 и Рис.3 представлены температурные зависимости $\Delta T_y(T)$ для Ag_2Te (Рис.2(а)) и Ag_2Se (Рис. 3(а)). Как видно, перед и после основного ФП происходят ФП, при которых образец незначительно охлаждается, а в области основного ФП происходит его существенное нагревание. Видно, что плато и максимумы $\sigma(T)$ в Ag_2Te [8] и Ag_2Se соответствуют температурам дополнительных ФП, а резкое уменьшение - основному СФП.

Поскольку в кристаллах Ag_2Te и Ag_2Se электронная часть теплопроводности составляет значительную долю, то их необходимо рассматривать в отдельности. Электронная теплопроводность рассчитана по соотношению Видемана-Франца ($\chi_3=L\sigma T$) с учетом степени вырождения и механизма рассеяния электронов при их упругом характере взаимодействий. На Рис.4(а,в) представлены зависимости $\chi_\phi(T)$ для Ag_2Te (а) и Ag_2Se (в), на которых видны максимумы $\chi_\phi(T)$. В области основного ФП и минимума при ФП $\beta' \rightarrow \beta$, но в области первого дополнительного ФП $\alpha \rightarrow \alpha'$ аномалия χ_ϕ не проявилась. Видимо это связано с резким возрастанием χ_ϕ перед основным ФП и с температурной неоднородностью, вызванной перепадом ΔT_x .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованию теплопроводности Ag_2Te и Ag_2Se посвящен ряд работ [20,24], и наиболее ценные результаты получены по данным электронной части $\chi_{эл}$ [25,26]. Исследование фоновой теплопроводности в области ФП может дать новые сведения для выявления механизма ФП и влияния флуктуаций физического состояния при ФП на χ_ϕ . Безусловно, наличие экстремумов $\chi_\phi(T)$ в области ФП связаны с фазовой флуктуацией, происходящей в областях $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta' \rightarrow \beta$. Однако необходимо выяснить через какой именно параметр флуктуация оказывает действие на χ_ϕ .

Известно, что χ_ϕ выше температуры Дебая $T > \theta_D$ определяется как

$$\chi_\phi = \frac{1}{3} C_V l_\phi v, \quad (1)$$

где C_V – теплоемкость 1см^3 вещества, l_ϕ – длина свободного пробега фононов, v – средняя скорость звука в кристалле. Из (1) следует, что $\chi_\phi(T)$ определяется, в основном, зависимостями $l_\phi(T)$ и $C_V(T)$ (v слабо зависит от T). Если учесть, что при $T > \theta_D$ $C_V(T)$ также слабо зависит от T , то $\chi_\phi(T)$ должен определяться $l(T)$. Однако в области ФП могут изменяться все три параметра, особенно C_V . Для определения $l_\phi(T)$ можно привлечь данные температурной зависимости теплопроводности $k(T)$. Величины χ_ϕ и k связаны соотношением

$$\chi_\phi = \rho k C, \quad (2)$$

где ρ – плотность кристалла, C – удельная теплоемкость.

Если учесть, что $C_V = \rho C$, то из (1) и (2) следует, что

$$l_\phi = \frac{3k}{v}. \quad (3)$$

Учитывая, что $v(T)$ при ФП изменяется незначительно (при комнатной температуре $v=3,5 \cdot 10^5 \text{см/с}$), тогда по формуле (3) можно определить $l_\phi(T)$. Заметим, что температурный ход $l_\phi(T)$ почти совпадает с зависимостью $k(T)$ [27]. Видно (Рис.4), что зависимость $l_\phi(T)$ в области $\alpha \rightarrow \beta$ не возрастает, но в области $\beta' \rightarrow \beta$ проходит через минимум. Следовательно, максимум χ_ϕ в области $\alpha' \rightarrow \beta'$ не связан с изменением длины свободного пробега. Поэтому возникает необходимость в определении $C_p(T)$ в области ФП.

Определение C_p проведено по данным ДТА $\Delta T_y(T)$ в области ФП с использованием функции включения фаз в Ag_2Te и Ag_2Se .

Известно, что удельная теплоемкость при ФП определяется как

$$C_p(T) = C_{p0}(T) + C'(T), \quad (4)$$

где C_{p0} – удельная теплоемкость до ФП, C' – ее изменяемая часть при ФП, которая определяется как

$$C'_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}; \quad Q = Q_0 L_0(T), \quad (5)$$

где Q_0 – теплота ФП, $L_0(T)$ – функция включения, определяемая в нулевом приближении [12,13], как

$$L_0(T) = \frac{1}{1 + \exp[-a_0(T - T_0)]}, \quad (6)$$

здесь a_0 – температурная постоянная РФП, характеризующая степень размытия ФП, зависящая от объема возможных флуктуаций, энергии и температуры ФП – T_0 . Из (5) с учетом выражения для dL_0/dT [12] можно получить

$$\frac{dQ}{dT} = Q_0 \frac{dL_0}{dT} = Q_0 \frac{a_0}{2} \frac{1}{1 + \exp[-a_0(T - T_0)]}. \quad (7)$$

Если подставить (7) в (5), затем (5) в (4) получим

$$C_p = C_{p0} + \frac{Q_0 a_0}{2m} \frac{1}{1 + \exp[-a_0(T - T_0)]}. \quad (8)$$

По данным $\Delta T_y(T)$ были вычислены T_0 и a_0 для каждой фазы Ag_2Te [8] и Ag_2Se . Методика определения других параметров ФП описана в работах [8,14,24]. В дальнейших вычислениях будут использованы некоторые данные из этих работ. На Рис.2 и Рис.3 представлены зависимости $C_p(T)$ для Ag_2Te (Рис.2(в)) и Ag_2Se (Рис.3(в)), вычисленные по формуле (8). Как видно, температурная зависимость $C'_p(T)$ качественно напоминает зависимость $\Delta T_y(T)$. В области $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ $C'_p(T)$ проходит через минимумы, а в области $\alpha' \rightarrow \beta'$ через острый максимум.

Эти данные позволяют заключить, что экстремумы на $\chi_{\text{ф}}(T)$ обусловлены аналогичной зависимостью $C_p(T)$, но в области $\beta' \rightarrow \beta$ на $\chi_{\text{ф}}(T)$ оказывает влияние и минимум $I_{\text{ф}}(T)$. Из данных $\Delta T_y(T)$, $\sigma(T)$, $\chi(T)$ и $C_p(T)$ также следует, что в Ag_2Te и Ag_2Se структурному ФП $\alpha \rightarrow \beta$ сопутствуют ФП $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$. В целом ФП $\alpha \rightarrow \beta$ в этих кристаллах происходят по схеме $\alpha_{398} \rightarrow \alpha'_{408} \rightarrow \beta'_{416} \rightarrow \beta_{425\text{K}}$ для Ag_2Te и $\alpha_{392} \rightarrow \beta'_{399} \rightarrow \beta_{406\text{K}}$ для Ag_2Se .

Для выявления природы обнаруженных ФП необходимо определить еще количественное изменение некоторых термодинамических параметров в области ФП. Согласно теории РФП, по известному значению L_0 можно определить характер температурных зависимостей аномальной части энтропии и удельной изобарической теплоемкости C_p как

$$S_a = \Delta S L_0 \quad \text{и} \quad C_{pa} = C_{p0} + \Delta C_p L_0 + T \Delta S \frac{dL_0}{dT}, \quad (9)$$

а изменение энтальпии ΔH приравнять количеству тепла Q_0 на один моль, вычисленному по данным ДТА. Результаты вычислений показали, что в Ag_2Te и Ag_2Se изменение значений термодинамических параметров (Q_0 , ΔS , ΔH , C_p) в $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ фазах намного меньше, чем при ФП $\alpha' \rightarrow \beta'$. Это означает, что в области $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ переходов перестройка решетки происходит без изменения объема (или плотности) кристалла, а при СФП $\alpha' \rightarrow \beta'$ происходит сильное изменение внутренней энергии. Из этих фактов вытекает, что в Ag_2Te и Ag_2Se без разрыва существующих связей α -фаза не может переходить в β -фазу и наоборот. Из данных ΔS получено, что в области $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ $\Delta S < R \ln 2$, что соответствует ФП типа смещения [14,18], при которых атомы в решетке слегка смещаются от их первоначальных положений, но не приводят к значительному изменению

симметрии кристаллической структуры. Иногда такие переходы относят к ФП II рода, однако в Ag_2Te и Ag_2Se значения ΔS и ΔH в точке ФП – T_0 отличны от нуля, что указывает на их принадлежность к ФП I рода. Данные ΔS в области $\alpha \rightarrow \beta$ удовлетворяют условию $\Delta S > R \ln 2$, подтверждающему принадлежность его к ФП реконструктивного типа [14,18]. Эти данные находятся в согласии с структурными исследованиями [28,31].

Среди параметров, описывающих ФП, параметр упорядочения η , характеризующий физическое состояние фаз в области ФП, занимает особое место.

Согласно классической теории ФП параметр η принято считать для упорядоченной системы $\eta \neq 0$, а для неупорядоченной $\eta = 0$. В такой интерпретации η ФП следует понимать как переход системы фаз из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Параметр η зависит от T , (при $P = \text{const}$) в точке ФП T_0 достигает нулевого значения, и упорядочение исчезает. Однако в общем случае изменение $\eta(T)$ в области ФП может происходить как скачкообразно, так и непрерывно. Эти вопросы рассмотрены в работах Л.Д.Ландау [32], в которых он развил свою теорию для ФП II, считая их физически более интересными. Но отмечается, что основные положения ее применимы и для других ФП. Приняв во внимание малое значение η вблизи T_0 , разлагая термодинамический потенциал Φ , зависящий от η , получено

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_0 \eta^2 + \beta_0 / 2\eta^4, \quad (10)$$

где Φ_0 – термодинамический потенциал неупорядоченной фазы, $\alpha_0 > 0$ и $\beta_0 > 0$ – коэффициенты разложения.

Используя условия равновесия для термодинамического потенциала упорядоченной фазы Φ для квадратичного члена получено

$$\eta^2(T) = \alpha_0 / \beta_0 (T_0 - T) \quad (11)$$

основное уравнение теории Ландау для ФП II. Здесь $\beta_0 > 0$ вблизи T_0 не зависит от T , $\alpha_0 > 0$, но имеет слабый температурный ход.

Известно, что в твердых телах, обладающих ФП, наличие различного рода микронеоднородностей приводит к размытию ФП и некоторых термодинамических параметров. Данный вопрос обсуждается в работе [12], и для его решения предлагается использовать модель элементарных подсистем (ЭП). С этой целью следует вблизи температуры T_0 систему фаз разбить на большое число ЭП с одинаковыми объемами V_0 . Система характеризуется макроскопическими температурами T и T_0 . При этом отдельные ЭП обладают температурой τ отличной от T всего образца. Если изменение T идет медленно, то при каждом значении T будет происходить определенное распределение ЭП по локальным температурам. Для удобства вычислений локальная температура ЭП τ отсчитывается от средней T , как $\theta = T - \tau$. Обозначив через $dW(\theta)$ вероятность нахождения ЭП в пределах от θ до $\theta + d\theta$ и вводя функцию плотности $\varphi(\theta)$, для вычисления которой привлечена теория малых флуктуаций с постоянным параметром ν , характеризующим данное распределение. Получены громоздкие выражения для $\eta^2(T)$ (при $\tau > 0$ и $\tau < 0$), содержащие параметры флуктуаций ν , термодинамический потенциал упорядоченной фазы Φ , локальные температуры зародышей τ , произвольно выбранную термодинамическую величину X , значения которых, в отличие от теоретических оценок $\eta(T)$ [32,34], для конкретного кристалла трудно определить. Поэтому наша задача сводится к выбору способа для определения η и степени его размытия в области ФП халькогенидов серебра. В принципе, модель ЭП можно применить к ним, считая α -фазу до перехода упорядоченной, а подключение зародышей β -фазы в каждой точке ФП за ЭП, создающих неупорядоченность и обладающих локальными температурами $\theta = T - \tau$. Но тогда значения перечисленных параметров пришлось бы использовать без обоснования на это. Однако известно, что выявление характерных особенностей ФП и других тонкостей структуры яснее обнаруживается с помощью физических величин, связанных с производными

параметров, характеризующих ФП. В частности, одним из таких параметров является функция включения L_0 и температурная скорость ФП dL_0/dT [8,12]

Для халькогенидов серебра величины L_0 и dL_0/dT исследованы в [1,8,14] и показано, что ФП в них сильно размыты. Поэтому размытие параметра η в области ФП можно учесть введением dL_0/dT в формулы (11) или (6.232) и (6.233) работы [12] в виде

$$\eta^2(T) = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \left(\frac{dL_0}{dT} \right)^{-1} = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \frac{2}{a_0} \{1 + ch[a_0(T - T_0)]\}^{-1}. \quad (12)$$

Тогда температурную зависимость $\eta(T)$ можно определить по формуле (12), совпадающей с формулой (11) в упорядоченной области. На Рис.5 представлены результаты расчета, проведенные для образцов Ag_2Te (с избытком $Te \approx 0,75 \text{ ат.}\%$) Рис.5(в), Ag_2Se (с избытком $0,1 \text{ ат.}\% Se$) Рис.5(а) и Ag_2S (с) в областях СФП ($\alpha' \rightarrow \beta$) с использованием параметров a_0 и dL_0/dT .

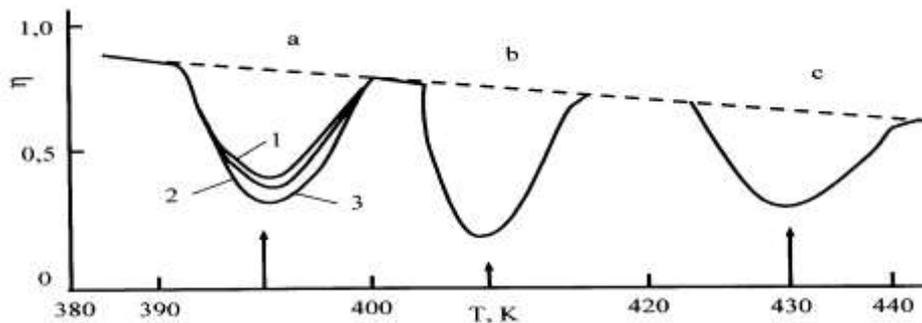
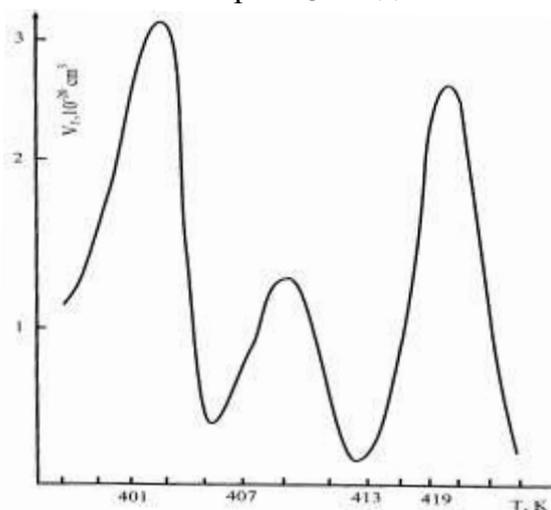


Рис.5.

Температурная зависимость параметра упорядоченности $\eta(T)$: а- Ag_2Se , б- Ag_2Te , с- Ag_2S : $n, \text{ см}^{-3}$; 1- $3 \cdot 10^{18}$, 2- $6,2 \cdot 10^{18}$; 3- $2,3 \cdot 10^{19}$.

При расчетах β_0 принимался постоянным, а $\alpha_0(T)$ подбирался аналогично теоретическим расчетам [12]. Отношение α_0/β_0 в области ФП на $\eta(T)$ не оказывал ощутимого влияния. Как видно из рисунка, изменение $\eta(T)$ при ФП имеет не резко скачкообразный вид, охватывает широкий интервал ΔT , вблизи точки T_0 сильно размывается и при T_0 не достигает нуля. Все это указывает на сильное размытие



параметра упорядочения и означает, что разупорядочение системы фаз при ФП в халькогенидах серебра происходит не полностью, в Ag_2Te , Ag_2Se и Ag_2S оно достигает только 73%, 62% и 48%, соответственно. В случае Ag_2Se обнаружено увеличение степени размытия η с ростом концентрации электронов (Рис.6).

Рис.6.

Температурная зависимость минимального объема V_{p^b} новой фазы, в котором происходит ФП в Ag_2Te с избытком Ag .

Размытие ФП в твердых телах является одним из ключевых вопросов физики фазовых превращений. Основной причиной, обуславливающей размытие ФП, является флуктуация физического состояния, возникающая при ФП. В работах [1,8,14] исследованы многие аспекты размытия ФП в Ag_2Te и Ag_2Se . Однако

вопрос о микронеоднородностях, вызывающих флуктуации в области ФП в халькогенидах серебра, не обсуждался. Считаем, что определение минимального объема новой фазы, в котором происходит ФП, и его температурного распределения в области каждого обнаруженного ФП может дать полезные сведения для исследования ФП в халькогенидах серебра в целом.

Согласно теории гетерофазных флуктуаций [12-13], температурная постоянная a_0 связана с минимальным объемом новой фазы V_f внутри старой соотношением

$$a_0 = V_f \frac{Q_0}{kT_0^2}, \quad (13)$$

где Q_0 – теплота ФП в единицы объема.

Количество тепла, выделяемое или поглощаемая при ФП, можно определить по данным ДТА $\Delta T_y(T)$ как [8,24]

$$Q_0 = \frac{khbM}{vm}, \quad (14)$$

где h и b – высота и ширина пика на половине максимума или минимума $\Delta T_y(T)$, M – молекулярная масса, v – скорость нагрева и m – масса образца. Учитывая соотношения (7) и (13), температурную зависимость $V_f(T)$ можно рассчитать по формуле

$$V_f(T) = \frac{k T^2 a_0}{Q_0} \frac{a_0}{2} \frac{1}{1 + ch[-a_0(T - T_0)]}. \quad (15)$$

На Рис.6 представлены температурные зависимости $V_f(T)$ для трех последовательных ФП для Ag_2Te . Как видно, $V_f(T)$ достигает максимума в точке ФП- T_0 и, по мере отдаления T от T_0 , асимптотично убывает. Аналогичная зависимость $V_f(T)$ наблюдается и для Ag_2Se . Из температурной зависимости $V_f(T)$ вытекает, что минимальный объем зародыша α' -фазы внутри α -фазы и β' -фазы внутри β -фазы больше, чем β' -фазы внутри α' -фазы, т. е. при ФП типа смешения $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ минимальный объем новых фаз, в которых происходит ФП, больше, чем при реконструктивном ($\alpha' \rightarrow \beta'$) ФП.

По мере отдаления в кристаллах Ag_2Te и Ag_2Se в качестве источников, вызывающих флуктуацию состояния фаз в области их сосуществования, следует отметить температурные неоднородности, связанные с изменением внутренней энергии кристалла, а также неоднородности, обусловленные сильно отличающимися структурами α и β -фаз и поликристалличностью низкотемпературных α -фаз Ag_2Te и Ag_2Se . В случае Ag_2Se наблюдается зависимость параметра упорядочения η от концентрации электроактивных примесей - с возрастанием концентрации электронов возрастает степень размытия параметра η .

1. Ф.Ф.Алиев, *Электрон-фононные процессы в теллуриде и селениде серебра. Док.Дис.* Баку, (2005) 274.
2. А.А.Абрикосов, *Phys.Rev.B*, **58**, (1998) 2788.
3. R.Xu, A.Husman et. al., *Natur*, **57** (1997) 360
4. Z.Ogoreli, A.Hamric and M.Bastellic, *Europhysics lett.*, **46** (1999) 56.
5. S.Schnuders and M.L.Sabougi, *Appl.Phys.lett.*, **76** (2000) 1710.
6. I.S.Chupracov and K.H.Dahman, *Appl.Phys.lett.*, **72** (1998) 2165.
7. P.Mayumdaz and P.V.Littlewood, *Nature,(London)*, **395** (1998) 479.
8. С.А.Алиев, Ф. Ф.Алиев, З.С.Гасанов, *ФТТ*, **40** (1998) 1693.
9. С.А.Алиев, *ФТП*, **38** (2004) 830.
10. Ф.Ф.Алиев, Э.М.Керимова, С. А.Алиев, *ФТП*, **36** (2002) 932.
11. Ф.Ф.Алиев, *ФТП*, **37** (2003) 1082.

12. Б.Н.Ролов, *Размытые фазовые переходы*, Рига, Знание, 1972, 311.
13. Б.Н.Ролов, В.Э.Юркевич, *Физика размытых фазовых переходов. Изв. Ростовского Университета*, (1983) 319.
14. Ф.Ф.Алиев, *Док. НАН Азерб.*, **3-4** (1999) 80.
15. С.В.Мельникова, А.В.Карташев, В.А.Гранкина, *ФТТ*, **44** (2002) 365.
16. С.В.Мельникова, А.В.Карташев, В.А.Гранкина, И.Н.Флёров, *ФТТ*, **45** (2003) 1497.
17. С.В.Мельникова, В.А.Гранкина, *ФТТ*, **46** (2004) 500.
18. И.Н.Флёров, А.В. Карташев, В.А.Гранкина, *ФТТ*, **47** (2005) 696.
19. С.А.Алиев, Д.Г.Араслы, Ш.С.Исталлов, Э.И.Зульфугаров, *Изв. АН Азерб. ССР, сер. физ. мат. и техн. наук.*, **6** (1982) 97.
20. С.А.Алиев, З.Ф.Агаев, *Неорг. мат.*, **19** (1983) 2050.
21. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, *Неорг. мат.*, **21** (1985) 1869.
22. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, *Неорг. мат.*, **25** (1989) 241.
23. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, Г. П. Пашаев, *Неорг. мат.*, **29** (1993) 1073.
24. С.А.Алиев, У.Х.Суюнов, Д.Г.Араслы, М.И.Алиев, *ФТП*, **7** (1973) 1081.
25. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, З.С.Гасанов, *Неорг. мат.*, **26**, 8, (1990), 1767.
26. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, С.Г.Абдинова, З.С.Гасанов, Д.М.Рагимова, *Изв. ВУЗ-ов, Физика*, **6** (1990) 41.
27. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, *ФТП*, **42** (2008) 404.
28. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. *Справочник. Москва, Наука*, (1979) 399.
29. Термические константы веществ, *Москва*, **6** (1972) 340.
30. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статистическая физика, М. "Наука"*, (1964) 310.
31. Л.Д.Ландау, *ЖЭТФ*, **7** (1937) 19.
32. L.Landau, *Phys. Zs.Sowjet.*, **11** (1937) 26.

Ag₂Te və Ag₂Se KRISTALLARIN FAZA KEÇİDİNDƏ ELEKTRİK, TERMODİNAMİKİ VƏ NİZAMSIZLIQ PARAMETRLƏRİN DƏYİŞMƏSİ

F.F.ƏLİYEV, M.B.CƏFƏROV, A.A.SƏDDİNOVA, V.İ.EMİNOVA

Ag₂Te və Ag₂Se yarımkeçiricilərində faza keçidlərində elektrikkeçirmənin $\sigma(T)$, termoe.h.q.-nin $\alpha_0(T)$, differensial-termik analiz $\Delta T_y(T)$, istilikkeçirmənin $\chi(T)$, temperatur keçiriciliyinin $K(T)$, istilik tutumunun $C_p(T)$ temperatur asılılığı tədqiq olunmuşdur. $C_p(T)$ analoji olaraq $\chi(T)$ -nin $\alpha' \rightarrow \beta'$ maksimum və $\beta' \rightarrow \beta$ keçidində isə minimumu müşahidə olunmuşdur. $\alpha' \rightarrow \alpha'$ və $\beta' \rightarrow \beta$ faza keçidləri sürüşmə, $\alpha' \rightarrow \beta'$ faza keçidi isə rekonstruktiv tipinə aid olduğu göstərilmişdir. Nizamsızlıq parametri gümüş halkogenidlərin faza keçidlərində güclü yayılır, nizamsızlıq parametri isə Ag₂Te, Ag₂Se və Ag₂S faza keçidinə uyğun olaraq 73, 62 və 48% olur. Yeni fazanın minimum V_{ph} həcmi hesablanmış və göstərilmişdir ki, sürüşmə tiplərində V_{ph} qiyməti rekonstruktiv tiplərindəki qiymətindən böyük olur.

CHANGES OF ELECTROCAL, THERMODYNAMIC PARAMETERS AND OF THE ORDER PARAMETER IN Ag₂Te and Ag₂Se IN THE OF PHASE TRANSTIONS

F.F.ALIEV, M.B.JAFAROV, A.A.SADDINOVA, V.I.EMINOVA

There The temperature dependencies of electrical conductivity σ , thermal power α , thermal conductivity χ , differential thermal analysis ΔT_y , thermal diffusion k and heat capacity C_p of Ag₂Te and Ag₂Se hither phase transition have been investigated. A maximum on curves $\chi(T)$ in $\alpha' \rightarrow \beta'$ phase transition and a minimum in $\beta' \rightarrow \beta$ transition have been found, these extrema's positions are correlated with $C_p(T)$. Phase transitions $\alpha \rightarrow \alpha'$ and $\beta \rightarrow \beta'$ have been shown to be the shift-type and the structural-type those respectively. It has been established that disorder parameter η around phase transition in Ag chalcogenides is badly blurred and runs into 73,62 and 48% in Ag₂Te, Ag₂Se and Ag₂S respectively. There have been calculated minimal volumes V_{ph} of the new phases, it is shown that V_{ph} in the shift-type transition exceeds that in the structural-type transitions.

Редактор: Дж.Абдинов