

ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ПАРАМЕТРОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ В Ag_2Se , Ag_2S В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

М.Б.ДЖАФАРОВ

*Азербайджанский Государственный Аграрный Университет
AZ 2000, г.Гянджа, пр.Ататюрка, 262*

Проведен дифференциально-термический анализ и исследованы электрических свойств Ag_2Se и Ag_2S в области фазовых переходах (ФП). Определены изменения термодинамических параметров и параметра упорядочения системы фазу в области ФП. Установлено, что в области ФП разупорядочение фаз в них достигает только до 41-52%. Выявлено влияние примесей на степень разупорядочения фаз в Ag_2Se .

В последнее время возрос интерес к халькогенидам серебра, вызванный такими их особенностями как узкая ширина запрещенной зоны, высокая подвижность электронов, низкая решеточная теплопроводность и наличие структурного фазового перехода (ФП) [1-8]. Экспериментальные результаты, полученные в области ФП, интерпретировались в рамках теории размытых ФП [9], в которой вводится функция включения фаз и её производная dL/dT , позволяющие в нулевом приближении $L_0(T)$ выявить область и степень размытия ФП, в первом L_1 и во втором L_2 приближениях, объяснить явление гистерезиса [7]. Методика обработки экспериментальных данных и сопоставление их с теорией изложены в работах [4,6-7,8]. Однако возможности функции включения этим не ограничиваются, $L(T)$ позволяет, по существу, определять изменение всех физических явлений, происходящих в области ФП. Она незаменима в случаях, когда для проведения эксперимента в области ФП требуются особые условия или установки, либо вообще не поддаются прямому измерению. Такая ситуация реализуется в случае колориметрического измерения теплоемкости ΔC_p и определения параметра упорядочения η системы и других термодинамических параметров, которые важны сами по себе и для выявления природы ФП.

Одним из важных вопросов является исследование влияния примесей и отклонения химического соединения от стехиометрии на степень размытия ФП и на параметр упорядочения фаз η в области перехода. Халькогениды серебра являются дефектными кристаллами, они легко легируются донорными и акцепторными примесями, к числу которых относятся Ag_2Se и Ag_2S .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы Ag_2Se и Ag_2S синтезированы методом медленного нагрева и охлаждения. Крупноблочные кристаллы выращены методом Бриджмена, однако размеры монокристалликов низкотемпературной α -фазы вследствие структурного ФП были не пригодными для измерения кинетических коэффициентов. С целью получения образцов с различной концентрацией примесей составы Ag_2Se получены с избытком серебра до 0,25at.% и Se от 0,1 до 0,5at.%, избыток Ag до 0,25at.% растворятся и дает соответствующую концентрацию электронов, но к

смене знака проводимости не приводит. Получение p – Ag_2Se и Ag_2S не удалось и с введением других элементов.

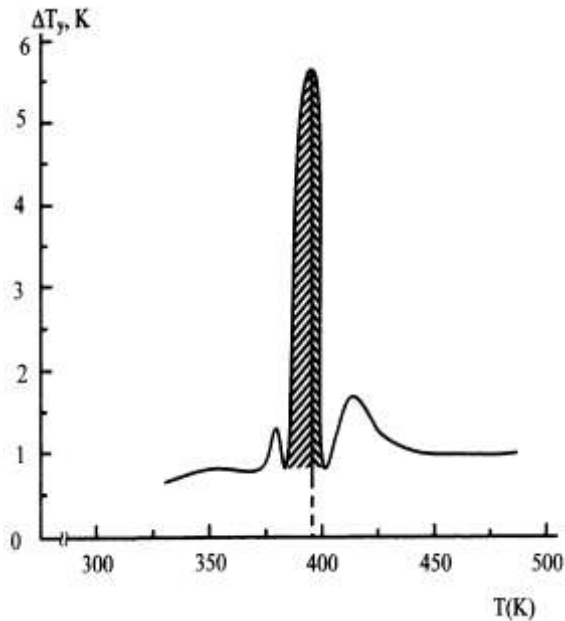


Рис.1.

Температурная зависимость ДТА $\Delta T_y(T)$ Ag_2Se .

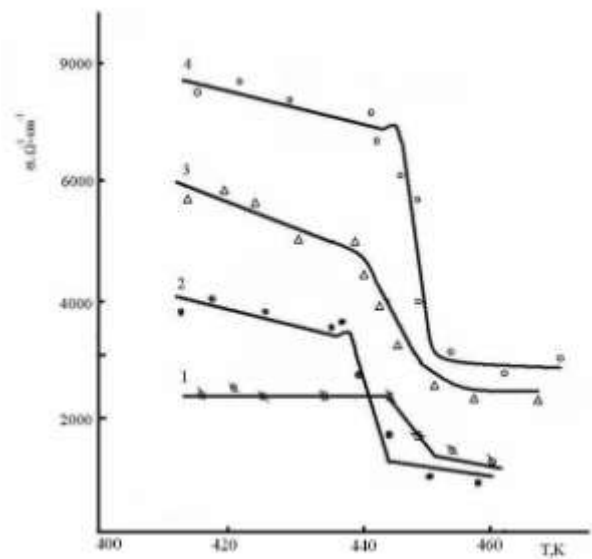


Рис.2.

Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$. Кривые: 1 - $n=2 \cdot 10^{18}$; 2 - $n=3 \cdot 10^{18}$ 3 - $n=6,2 \cdot 10^{18}$ 4 - $n=2,3 \cdot 10^{19} cm^{-3}$.

На образцах стехиометрического состава проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) в адиабатических условиях (Рис.1). На температурных зависимостях ΔT_y до и после основного структурного ФП обнаружены дополнительные ФП, которые проявляются только в вакууме с незначительным изменением внутренней энергии кристалла. На Рис.2 представлены $\sigma(T)$, Ag_2Se при различных концентрациях электронов. Кривая 1- с избытком Se , 2 соответствует стехиометрическому составу, 3- и 4- с избытком Ag .

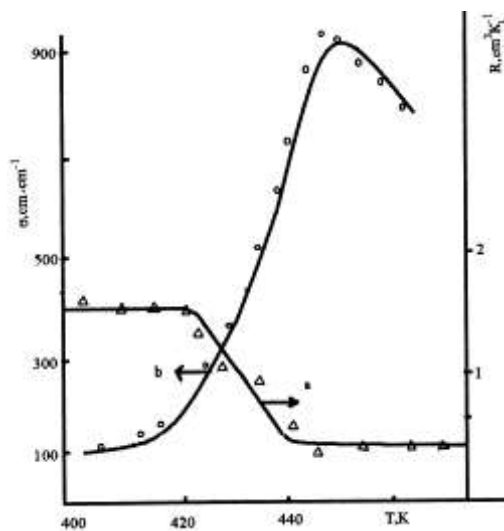


Рис.3.

Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$, коэффициента Холла $R(T)$ Ag_2S .

Данные о $\sigma(T)$, и $R(T)$ для кристалла Ag_2S представлены на Рис.3. Для образцов Ag_2S также проведены исследования термоэдс $\alpha_0(T)$, коэффициент Хол-

ла $R(T)$ и температуропроводности $K(T)$. Они не представлены ввиду большого числа рисунков, но подтверждают приведенные здесь данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вопросам размытия ФП в Ag_2Se посвящены работы [6,8], в которых в области ФП определены распределение α - и β -фаз и параметры ФП: температура ФП- T_0 , температурная постоянная- a_0 , функция включения фаз $L_0(T)$ и скорость её включения- dL/dT , позволившие выявить область и степень размытия ФП.

В данной работе более подробно остановимся на вопросах влияния примесей и других неоднородностей на размытие ФП и параметр упорядочения системы η в области ФП, а также на определении изменения некоторых термодинамических параметров Ag_2Se и Ag_2S .

Из данных $\sigma(T)$ для Ag_2Se при различных концентрациях примесей (Рис.2) видно, что по мере возрастания примесей температура ФП- T_0 смещается в сторону высоких температур. По методике, описанной в [4,6-7,8], построены зависимости $\ln y (y = m_\alpha/m_\beta)$ от T , которые, согласно зависимости $\ln y = f(T - T_0)$, являются линейными функциями T . Пересечение этих прямых с осью T дает значение T_0 , а из наклона определяется постоянная a_0 , определяющая степень размытия ФП. Получено, что в Ag_2Se с возрастанием концентрации примесей T_0 возрастает, а постоянная a_0 уменьшается, что соответствует возрастанию размытия ФП.

В литературе [9] имеются сведения о влиянии немагнитных примесей на ферромагнеты, где показано, что они приводят к повышению температуры Кюри, теплоемкость в точке перехода становится конечной.

Для хаотических систем, образующихся при наличии примесей, принято выделить два предельных случая. Это когда примеси жестко закреплены на своих местах, что реализуется при резком охлаждении кристалла выше температуры T_0 . В этих условиях примеси не успевают прийти к тепловому равновесию, и термодинамический потенциал следует усреднять с учетом хаотичного расположения примесей. Во втором случае охлаждение кристалла происходит очень медленно, чтобы ионы при каждой температуре находились в равновесии и тогда усреднять следует статистическую сумму.

В [9] сделан теоретический расчет и показано, что в случае жесткого закрепления примесей температура ФП в ферромагнетиках не изменяется, а в случае их теплового равновесия в нулевом приближении статистической суммы с уменьшением концентрации температура ФП- T_0 уменьшается. На сколько нам известно, эти вопросы для полупроводников, характеризующихся свойством полиморфизмом, теоретически не рассмотрены.

Используя значения a_0 и T_0 для Ag_2Se при различных концентрациях примесей определены $L_0(T)$ и dL_0/dT и показано, что с ростом n от $3 \cdot 10^{18}$ до $2,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ кривые dL_0/dT становятся более пологими, значение dL_0/dT при максимуме T_0 уменьшается пропорционально $\sim a_0/4$. Такое явление проявляется и при избытке Se до 0,5at.% несмотря на уменьшение при этом n до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Так как образцы Ag_2Se были получены при очень медленном нагреве и охлаждении, то можно считать, что примеси в Ag_2Se при каждой температуре находятся в согласии

с теоретическими расчетами [9]. Также получено, что примеси приводят к уменьшению температурной постоянной a_0 и соответственно к уменьшению dL_0/dT , т.е. возрастанию степени размытия ФП.

Этот вопрос наиболее наглядно можно проследить, рассмотрев температурную зависимость параметра упорядочения $\eta(T)$, который определяет границу перехода системы из упорядоченного ($\eta = 0$).

Эти вопросы рассмотрены Л.Д.Ландау [11], развившим теорию для ФП II рода, считая их физически более интересными, но отмечая при этом пригодность её и для других ФП. Приняв во внимание малое изменение η вблизи точки ФП- T_0 , разлагая термодинамический потенциал Φ , зависящий от η , получили

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_0 \eta^2 + \frac{\beta_0}{2\eta^4}, \quad (1)$$

где Φ_0 - термодинамический потенциал упорядоченной фазы $\alpha_0 > 0$ и $\beta_0 > 0$ коэффициенты разложения. Используя условия равновесия Φ для квадратичного члена (1)

$$\eta^2(T) = \frac{\alpha_0}{\beta_0} (T_0 - T), \quad (2)$$

было получено основное уравнение для ФП. Здесь $\beta_0 > 0$ и вблизи точки T_0 не зависит от T , $\alpha_0 > 0$, но с температурой слабо уменьшается.

Согласно (2), $\eta(T)$ при $T = T_0$ $\eta = 0$, однако последующие исследования показали, что в твердых телах, обладающих ФП, присутствие в них различного рода микронеоднородностей приводит к размытию ФП и, связанным с ним изменениям некоторых термодинамических параметров. На основании таких фактов в [9] поставлена задача рассмотреть влияние размытия ФП на параметр η , и определить степень разупорядочения системы в области ФП. Для решения задачи была использована модель элементарных подсистем (ЭП). Вблизи точки T_0 система разбивается на большое число ЭП с одинаковыми объемами V_0 , обладающими микроскопической температурой. В результате получено громоздкое выражение, содержащее: параметр, характеризующий распределение ЭП, термодинамический потенциал упорядоченной фазы Φ , локальные температуры зародышей, произвольно выбранную термодинамическую величину x , значения которых в отличие от теоретических оценок $\eta(T)$, сделанных в [9], для конкретного кристалла трудно определить.

Поэтому в работах [7-9,12] данная задача применена для твердых тел, обладающих размытым характером ФП. Исходя из этого для выявления отличительных характеристик ФП и других тонких структур необходимо использовать физические величины, связанные с производными параметров, характеризующих ФП. В этом случае самым подходящим параметром может служить универсальная функция включения L_0 и её температурная производная dL_0/dT . Поэтому было предложено для определения параметра η , в области ФП в формулы (2) или (6.232) и (6.233) работы [9] ввести множитель dL_0/dT

$$\eta^2(T) = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \left(\frac{dL_0}{dT} \right)^{-1} = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \frac{2}{a_0} \{1 + ch[a_0(T_0 - T)]\}. \quad (3)$$

Тогда температурная зависимость η в упорядоченной области определяется

формулой (2), а в области РФП формулой (3). На Рис.4 представлены результаты расчетов, проведенных для Ag_2Se стехиометрического состава с избытком Ag и Se (а), и Ag_2S (б) с использованием параметров a_0 и dL_0/dT для каждого случая. При расчетах β_0 принимался постоянным, $\alpha_0(T)$ подбирался аналогично теоретическим расчетам, произведенным в [9]. Отношение α_0/β_0 в области ФП не оказывало ощутимого влияния на $\eta(T)$. Как видно из рисунка, изменение $\eta(T)$ при ФП имеет явно нескачкообразный вид, переход охватывает широкий интервал ΔT , вблизи точки T_0 сильно размывается, а в точке T_0 η отлична от нуля. Всё это указывает на размытие параметра η в Ag_2Se и Ag_2S . В случае Ag_2Se наблюдается и зависимость η от концентрации электроактивных примесей и отклонение от стехиометрии, указывающие на дополнительное разупорядочение системы фаз в области перехода

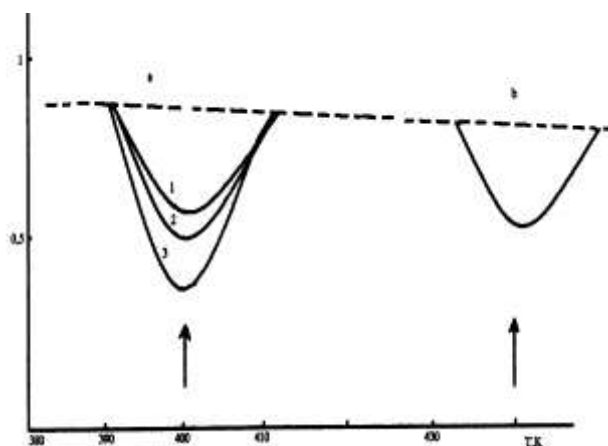


Рис.4.

Температурные зависимости $\eta(T)$ для Ag_2Se ; в области 1- $\alpha \rightarrow \alpha'$, 2- $\beta \rightarrow \beta'$, 3- $\alpha' \rightarrow \beta' \alpha' \rightarrow \beta'$ (а) и Ag_2S (б).

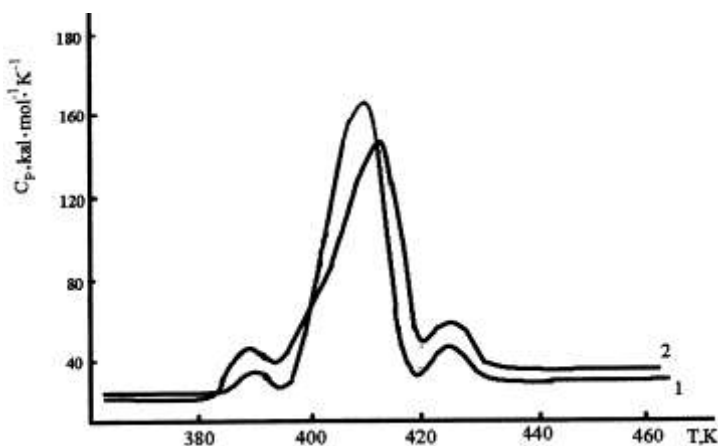


Рис.5.

Температурная зависимость $C_p(T)$ для Ag_2Se ; 1-стехиометрический состав, 2-с избытком 0,25at.%Ag.

Известно, что удельная теплоёмкость твердых тел при ФП определяется как [12]

$$C_p(T) = C_p(T_0) + \Delta C_p(T), \quad (4)$$

где C_{p0} - удельная теплоёмкость до ФП, ΔC_p - её изменяемая часть в области ФП, которая определяется как

$$\Delta C_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}, \quad (5)$$

где $Q = Q_0 L_0(T)$, Q_0 - теплота ФП единицы объема, $L_0(T)$ функция включения фаз, определяемая как

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

Из (5) с учетом выражения для dL_0/dT (3) можно получить, что

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

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

$$C_p(T) = C_{p_0} + \frac{Q_0 a_0}{2m} \frac{1}{1 + ch[-a_0(T - T_0)]} \quad (8)$$

Из (8) следует, что при известных значениях Q_0, a_0, T_0 и $L_0(T)$ можно определить и ΔC_p . Для определения Q_0 использовано соотношение

$$Q_0 = \frac{khbM}{vm} \quad (9)$$

и экспериментальные данные о ДТА $\Delta T_y(T)$, где h - высота пика $\Delta T_y(T)$ в точке T_0 (рис.1), b - ширина зависимости $\Delta T_y(T)$ на середине h , M - молекулярная масса, v - скорость нагрева образца в области ФП и m - масса образца. На основе перечисленных данных рассчитано значение $C_p(T)$ (Рис.5) для области ФП Ag_2Se . В случае Ag_2Se выявлено и влияние примесей на $\Delta C_p(T)$, которые в процентном соотношении, такие же как и в случае $\eta(T)$.

Согласно теории гетерофазных флуктуаций [9],

$$a_0 = \frac{VQ_0}{kT_0^2}, \quad (10)$$

где k - постоянная Больцмана, V - объем фазовой флуктуации, который можно рассматривать как минимальный объем, в котором происходит ФП, или как объем частиц новой фазы внутри старой. Согласно формуле (10), вычислено значение V в точке T_0 (Таблица).

Функция включения позволяет, используя данные о $Q_0, T_0, a_0, L_0(T)$ и dL_0/dT , определить изменение и величину скачка некоторых термодинамических величин в области ФП, сведения о которых важны сами по себе, но они позволяют судить и о природе ФП. В частности, энтропию в условной точке T_0 можно определить из соотношения

$$S = \frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_1 + \Delta S \cdot L_0, \quad (11)$$

здесь S_1 - энтропия до начала ФП, ΔS - энтропия превращения (изменение S в области ФП). Изменение энтальпии ΔH в области ФП следует приравнять к количеству тепла на один моль, вычисленным по данным ДТА в единицах кал/моль. Результаты для Ag_2Se и Ag_2S представлены в Таблице.

Таблица.

Термодинамические параметры Ag_2Se и Ag_2S в области ФП.

образцы	ФП	T_0 , К	Q_0 , kol/mol	V , 10^{-20} cm^3	ΔS , kol/mol·К	ΔH , kol/mol	ΔC_p , kol/mol·К
Ag_2Se	$\alpha \rightarrow \alpha'$	399-407	-0,2	3,2	0,19	110	27,10
	$\alpha' \rightarrow \beta'$	407-420	2,5	0,6	2,2		139,10
	$\beta' \rightarrow \beta$	402-427	-0,15	2,8	0,17		29,12
Ag_2S	$\alpha \rightarrow \beta$	420-450	2,7	-	2,5	780	141,20

Эти данные позволяют заключить, что в кристаллах Ag_2Se и Ag_2S ФП из ромбической и моноклинной α -фазы в ГЦК и ОЦК β -фазы сопровождаются дополнительными ФП $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \beta'$. Отношение термодинамических параметров основного $\alpha' \rightarrow \beta'$ перехода к параметрам $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \beta'$ достигает 8-10 раз. Из этих фактов и общего представления о структурном ФП следует, что в кристаллах,

обладающих ФП с резким изменением кристаллической структуры, без разрыва существующих связей низкотемпературная или высокотемпературная фазы не могут переходить в основную фазу ($\alpha' \rightleftharpoons \beta'$).

Из данных ΔS получено, что в областях $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \beta'$ $\Delta S < R \ln 2$ [12], что соответствует ФП типа смещения [8,11-14], при которых атомы в решетке слегка смещаются до их первоначального положения, что не приводит к значительному изменению симметрии кристаллической структуры.

Иногда такие переходы относят к ФП II рода. Однако в халькогенидах серебра значения ΔS и ΔH в точке ФП- T_0 $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ отличны от нуля, что указывает на их принадлежность к ФП I рода. Данные ΔS в области $\alpha' \rightarrow \beta'$ удовлетворяют неравенству $\Delta S > R \ln 2$ [12], подтверждающему принадлежности их к ФП реконструктивного (структурного) типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В кристалле Ag_2Se до и после структурного ФП обнаружены новые ФП. Показано, что они относятся к ФП типа смещения.

Установлено, что в Ag_2Se и Ag_2S параметр упорядочения η носит размытый характер.

Показано, что в Ag_2Se высокие концентрации примесей и отклонение от стехиометрии приводят к дополнительному разупорядочению системы фаз в области ФП.

1.

2. Ф.Ф.Алиев, М.В.Джафаров, *ФТП*, **42** (2008) 1165.
3. Ф.Ф.Алиев, М.В.Джафаров, *ФТП*, **43** (2009) 1013.
4. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, Г.П.Пашаев, *Неорганические материалы*, **29** (1993) 1073.
5. С.А.Алиев, Ф.Ф.Алиев, З.С.Гасанов, *ФТТ*, **40** (1998) 1693.
6. Z.Ogolec, A. Hamzic and M.Basletic, *Europhys. Lett.*, **46** (1999) 56.
7. С.А.Алиев, З.С.Гасанов, З.Ф.Агаев, Р.К.Гусейнов, *Изв.НАН Азерб.* (2002), 5,76.
8. С.А.Алиев, *ФТП*, **38** (2004) 830.
9. С.А.Алиев, З.Ф.Агаев, Э.И.Зулфигаров, *ФТП*, **41** (2007) 1046.
10. Б.Н.Ролов, *Размытие фазовые переходы*, Рига, (1972) 311.
11. С.С.Рагимов, С.А.Алиев, *Неорганические материалы*, **43** (2007) 1.
12. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Статическая физика*, М. «Наука», (1964) 627.
13. Ф.Ф.Алиев, *Док. АН Азербайджана*, **15** №3-4 (1999) 80.
14. Я.И Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, М-Л. Изд. АН СССР, (1945)
15. В.Г.Левич, *Введение в статистическую физику*, М. Гостехизд, (1954).

Ag_2Se və Ag_2S KRISTALLARININ FAZA KEÇİDLƏRİ OBLASTINDA TERMODİNAMİK VƏ NİZAMSIZLIQ PARAMETRLƏRİNİN DƏYİŞMƏSİ

М.В.СƏFƏROV

Ag_2Se və Ag_2S kristallarının faza keçidi (FK) oblastında differensial termik analiz aparılmış və elektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. (FK) oblastlarında termodinamik və faza sistemlərinin nizamlılıq parametrlərinin dəyişməsi müəyyən olunmuşdur. Təkcə FK parametrlərin nizamsızlıq parametrlərinin təsiri 41÷52%-ə çatır. Ag_2Se -də aşqarların nizamsızlıq parametrlərinə təsiri müəyyən olunmuşdur.

**CHANGES OF THERMODYNAMIC PARAMETERS AND OF THE ORDER PARAMETERS IN
 Ag_2Se AND Ag_2S IN THE PHASE-TRANSITION REGION**

M.B.JAFAROV

Differential- thermal analysis and investigations of electrical properties of Ag_2Se and Ag_2S in the transition-phase region have been carried out. Variations in thermodynamic parameters and ordering parameters of the phase system in the phase transition region have been determined. It has been found that in the phase-transition region the phase disorder reaches the value up to 41÷52%. The impurity influence on the phase disorder degree in Ag_2Se has been revealed.

Редактор: А.Аббасов