

О тепловых свойствах Ag_2Te и Ag_2Se в области фазового перехода

© С.А. Алиев[¶], Д.Г. Араслы

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 10 апреля 2013 г. Принята к печати 25 мая 2013 г.)

Создана установка для измерения тепловых свойств Ag_2Te и Ag_2Se вблизи и в области основного фазового перехода при высоком вакууме. Образцы обладали стехиометрическим составом с избытком Ag, Te и Se. Проведен термодинамический анализ, измерены температурные перепады поперек и вдоль образцов импульсным световым методом. По данным коэффициента температуропроводности $a(T)$ была определена и температурная зависимость коэффициента теплопроводности ($K = apc$), где p — плотность, c — теплоемкость. Методика измерений позволила выявить, что основные фазовые переходы происходят с сильным выделением тепла. Были обнаружены новые фазовые переходы перед и после основного структурного фазового перехода с поглощением тепла. В образце Ag_2Te с избытком Ag (0.25 ат%, $cn = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) данные дифференциально-термического анализа выявили, что фазовый переход при 365 К также происходит с поглощением тепла. Таким образом установлено, что все фазовые переходы в Ag_2Te и Ag_2Se относятся к фазовым переходам первого рода.

1. Введение и постановка задачи исследования

Халькогениды серебра относятся к немногим полупроводникам, обладающим структурным фазовым переходом (СФП) и малой решеточной теплопроводностью. Среди них Ag_2Te и Ag_2Se , обладающие узкой шириной запрещенной зоны, занимают особое место. Исследованию электрических и термоэлектрических свойств Ag_2Te и Ag_2Se вблизи и в области фазового перехода (ФП) посвящено много работ [1–7]. В частности, показано, что Ag_2Te при 380 К становится бесщелевым полупроводником. В окрестности этой температуры акцепторные уровни, входя в свободную зону проводимости, создают условия для локализации собственных электронов проводимости, а затем их интенсивной ионизации [5–7].

Поскольку структурные фазовые переходы сопровождаются изменением внутренней энергии кристалла, исследования тепловых свойств в этой узкой области ФП могут дать дополнительные данные для выявления механизмов СФП в твердых телах. Поэтому исследования тепловых свойств в такой узкой области необходимо проводить в адиабатических условиях с высокой точностью. В данной работе будут проанализированы результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) T_y в кристаллах Ag_2Te с избытком Te и Ag. Заметим, что наши первые попытки проведения ДТА на установке, предназначенной для этой цели, оказались unsuccessful. Полагаем, что это было связано с изотермическим условием измерения тепловых процессов, при которых происходили значительные потери тепловой энергии посредством конвекции в окружающую среду. Данный недостаток был обусловлен тем, что в этих установках ДТА проводился с помощью двух фарфоровых тиглей, в которые засыпались в равном количестве порошки

исследуемого и эталонного веществ, причем к каждому тиглю термопары прижимались и производилась запись сигнала. Как правило, масса тиглей превосходила массы исследуемых веществ. Поэтому изменение внутренней энергии исследуемого вещества становилось не заметным. С целью устранения перечисленных недостатков на основе имевшегося криостата для комплексного исследования электрических, термоэлектрических, фотоэлектрических свойств твердых тел [8] были созданы условия для проведения ДТА и других тепловых явлений в вакууме до 10^{-3} мм рт.ст. На рис. 1 представлена ячейка для монтажа исследуемого (1) и эталонного образцов (2). Образцы припаивались к стойке из материала с низкой теплопроводностью. Трубка для откачки объема значительно удлинялась и припаивалась более тугоплавким припоем. В качестве эталона подбирались кристалл, не обладающий ФП и с близкими к ис-

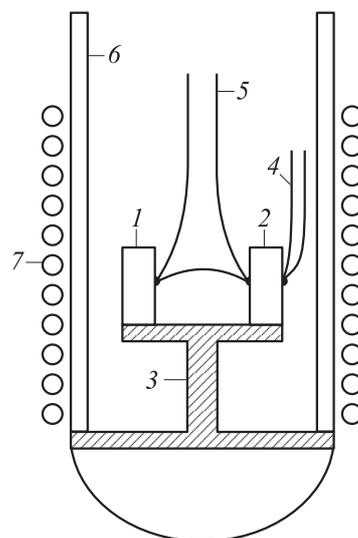


Рис. 1. Ячейка для проведения ДТА.

[¶] E-mail: sabiraliev@hotmail.com

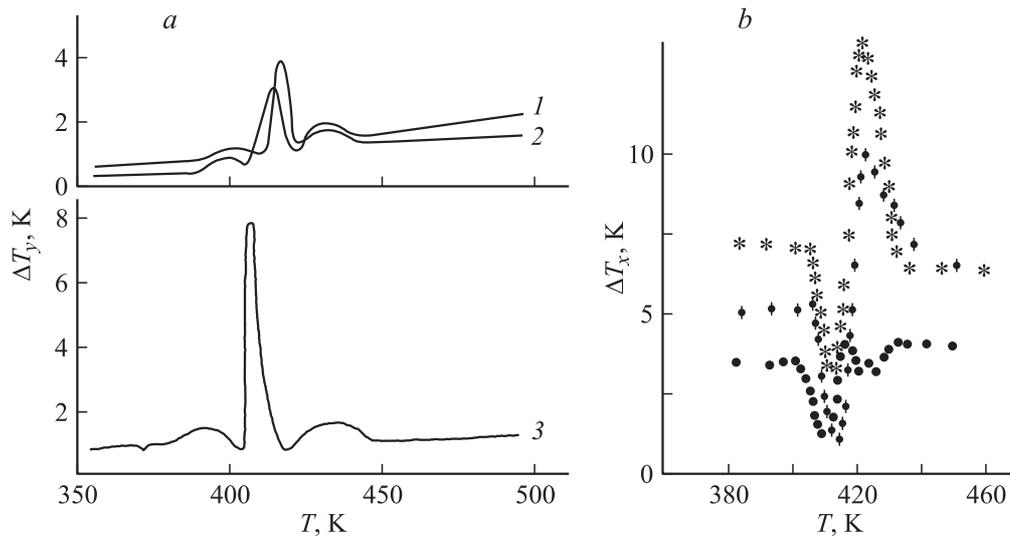


Рис. 2. Температурная зависимость ДТА $T_y(T)$ (a) и зависимость T_x вдоль образцов (b) Ag_2Te стехиометрического состава (1), с избытком Te (2) и Ag (3).

следуемому образцу тепловыми свойствами, особенно теплопроводностью. В нашем случае эталоном служил Bi_2Te_3 , обладающий почти идентичными тепловыми свойствами при исследуемых температурах. На исследованный и эталонный образцы на одинаковом уровне припаивались медь-константановые термопары. Перед измерением необходимо было добиться минимального значения T между образцами, а остаток компенсировать до нуля. Адиабатичность достигается откачкой всего объема. Общий нагрев объема обеспечивался внешней цилиндрической печью (рис. 1, 7). В данной работе будут проанализированы экспериментальные результаты ДТА ($T_y(T)$), коэффициенты температуропроводности и теплопроводности в Ag_2Te с избытком Te (0.75%) и Ag (0.25%) и Ag_2Se .

2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены результаты ДТА $T_y(T)$ и $T_x(T)$ Ag_2Te стехиометрического состава (1), с избытком Te (2) и серебра (3). Как видно, на всех сериях перед основным фазовым переходом и после него наблюдаются переходы с поглощением тепла. В образце с избытком серебра, в котором концентрация электронов достигает $n' = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, помимо этих трех переходов обнаружился и переход при 365 К. Следует подчеркнуть, что слабые фазовые переходы в зависимостях $T_y(T)$ обнаруживаются только в адиабатических условиях, тогда как электронные процессы на условия не реагировали. На этом образце четко проявляется фазовый переход при 450 К (рис. 2). На рис. 2, b приведены и кривые температурных зависимостей $T_x(T)$. Отметим, что вследствие наличия градиента вдоль исследуемого образца кривые $T_x(T)$ смещены в сторону низких температур, причем слабые ФП не четко проявляются.

Видно, что T_x проходит через глубокий минимум, что означает прохождение коэффициента теплопроводности при этой температуре через максимум. Однако измерение коэффициента теплопроводности K вблизи ФП стационарным методом имеет ряд недостатков. Помимо значительного теплового излучения при температурах 360–460 К, вдоль образца необходимо создать перепад температуры не менее 5–8°, при котором не удастся проследить за изменением внутренней энергии. Поэтому в начале производилось измерение коэффициента температуропроводности $a(T)$ методом светового импульса. Данный метод используется при исследовании тепловых свойств при высоких температурах с целью уменьшения именно тепловых потерь, особенно вблизи фазовых переходов. Имея данные о скорости изменения температуры и величине теплового импульса, можно рассчитать теплофизические параметры исследуемого материала. Теория данного метода устанавливает связь между толщиной образца d и временем $t_{1/2}$ — половиной времени, в течение которого температура задней поверхности достигает максимального значения, и величиной коэффициента температуропроводности:

$$a = 0.39d_2/t_{1/2}.$$

Измерение коэффициента теплопроводности K вблизи ФП стационарным методом также имеет ряд недостатков. В начале производилось измерение коэффициента температуропроводности методом светового импульса, затем по соотношению $K = a\rho C$ определялась и $K(T)$. Значения удельной теплоемкости C и плотности ρ для Ag_2Te и Ag_2Se брались из данных работ [9,10].

На рис. 3 представлена температурная зависимость $a(T)$ для образцов Ag_2Te с концентрацией $n = 1 \cdot 10^{18}$, $2.7 \cdot 10^{18}$ и $1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При $T = 415\text{--}420 \text{ К}$ $a(T)$ имеет глубокий минимум. Оказывается, что значение

$a(T)$ при 300 К по мере возрастания концентрации от $1.1 \cdot 10^{18}$ до $1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ увеличивается в 2 раза. На рис. 4 представлена температурная зависимость температуропроводности $a(T)$ в Ag_2Se с различными концентрациями электронов. Видно, что для всех образцов при 405–410 К $a(T)$ проходит через минимум, но в образце с $n = 4.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ минимум углубляется. Также видно, что по мере возрастания концентрации от $3.7 \cdot 10^{18}$ до $4.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ значение a увеличивается в 4 раза. На рис. 5 представлена температурная зависимость коэффициента общей теплопроводности K_e Ag_2Se при тех же концентрациях. На этом рисунке сплошными линиями представлены температурные зависимости электронной теплопроводности K_e в интервале 300–500 К, вычисленной по соотношению Видемана–

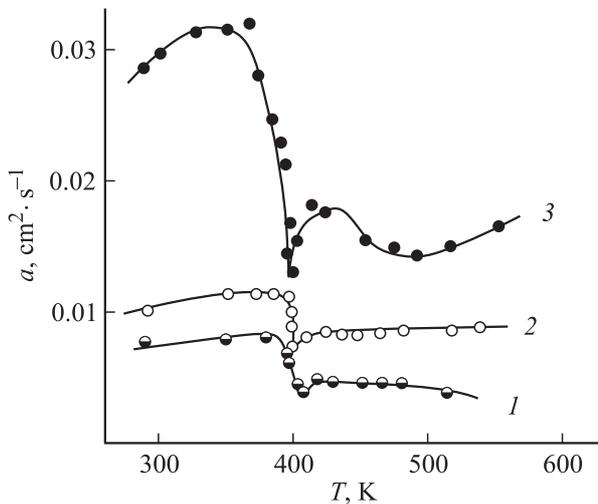


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности $a(T)$ для образцов Ag_2Te с концентрациями: $1.1 \cdot 10^{18}$ (1), $2.7 \cdot 10^{18}$ (2) и $1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3).

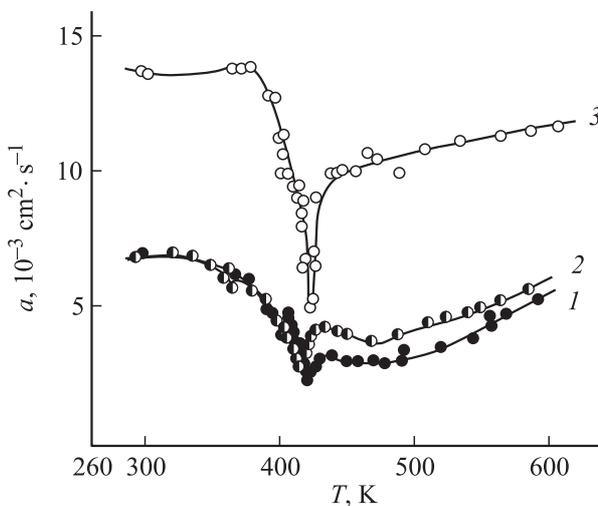


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности $a(T)$ в Ag_2Se с концентрациями: $n = 3.7 \cdot 10^{18}$ (1), $9 \cdot 10^{18}$ (2) и $4.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3).

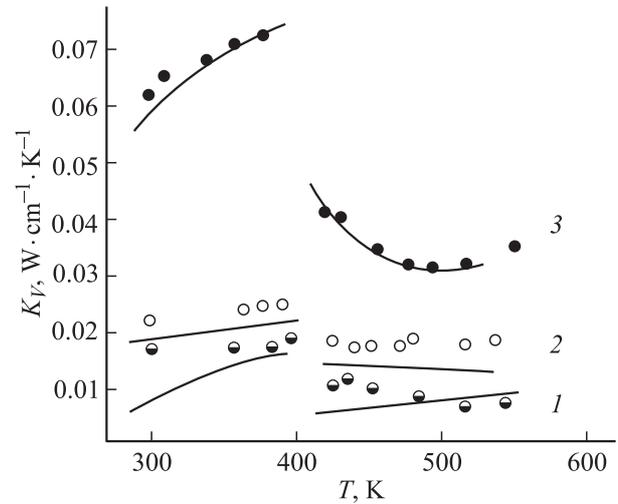


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента общей теплопроводности в Ag_2Se с концентрациями: $n = 3.7 \cdot 10^{18}$ (1), $9 \cdot 10^{18}$ (2) и $4.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3).

Франца. Как видно, в Al_2Se значение K_e велико и при $n = 4.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ оно полностью обусловлено электронной теплопроводностью.

3. Обсуждение результатов

Отметим, что начиная с наших первых исследований электрических и термоэлектрических свойств Ag_2Te вблизи и в области основного ФП были обнаружены слабые дополнительные ФП [1–5]. Однако природу этих переходов невозможно было установить. Поэтому в данной работе проведено исследование тепловых свойств относительно идентичных халькогенидов серебра Ag_2Te и Ag_2Se в интервале 350–470 К. Следует особо отметить фазовый переход, впервые обнаруженный в Ag_2Te при 365 К с избытком серебра 0.25 ат%, приводящий концентрацию электронов до $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Данные ДТА позволили выявить, что при данном ФП происходит поглощение внутренней энергии кристалла, что указывает на фазовый переход первого рода. Но на вопрос, почему этот ФП проявляется в кристаллах с высокой концентрацией электронов или при избытке серебра, можно делать только предположения.

При постоянной мощности W , создающей перепад температуры вдоль образца T_x , температурная зависимость $T_x(T)$ отражает обратный ход температурной зависимости коэффициента теплопроводности K , что указывает на острый максимум в точке ФП. Это наглядно подтверждается данными рис. 5. Известно, что при ФП первого рода теплоемкость должна проходить через острый пик, разрываясь в точке ФП. Это неоднократно наблюдалось в экспериментах с Ag_2Te и Ag_2Se . Поскольку $K \propto C$, в области фазового перехода температурная зависимость теплопроводности $K(T)$ в основном обуславливается теплоемкостью $C(T)$. Из совокупности

экспериментальных данных и полученных на их основе термодинамических параметров можно заключить, что в Ag_2Te фазовые переходы из моноклинной α -фазы в ГЦК фазу β сопровождаются дополнительными фазовыми переходами $\alpha-\alpha^*$ и $\beta-\beta^*$ примерно по схеме $\alpha_{385}-\alpha_{405}^*-\beta_{420}^*-\beta_{440}^*$. Показано, что избытки Te и Ag на температуру переходов T_0 не действуют, а на термодинамические параметры оказывают существенное влияние. Отношение термодинамических параметров основного перехода $\alpha^*-\beta^*$ к параметрам сопутствующих переходов ($\alpha-\alpha^*$ и $\beta-\beta^*$) доходит до 5 раз.

Таким образом, можно сделать заключение, что все фазовые переходы, обнаруженные на кривых ДТА, относятся к ФП первого рода. Все эти рассуждения находятся в соответствии с общим представлением о структурном ФП [10,11], согласно которому при переходе кристалла с низкой симметрией в кристалл с высокой симметрией основному переходу могут сопутствовать переходы типа смещения (разупорядочение подрешетки).

Список литературы

- [1] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, Г.П. Пашев. Неорг. матер., **29**, (8), 1073 (1989).
- [2] Е. Крупников, Ф.Ю. Алиев, С.А. Алиев. ФТТ, **33** (11), 3408 3408 (1991).
- [3] С.А. Алиев, З.С., З.Ф. Агаев. Изв. НАН Азерб. Сер. физ.-мат. наук., **5**, 81 (2008).
- [4] С.А. Алиев. ФТП, **38** (7), 830 (2004).
- [5] С.А. Алиев, З.Ф. Агаев, З.И. Зульфигаров. ФТП, **41** (9), 1046 (2007).
- [6] С.А. Алиев. *Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках* (Баку, ЭЛМ, 2007).
- [7] С.А. Алиев, З.Ф. Агаев, Р.И. Селим-заде. ФТП, **42**, 12 (2008).
- [8] С.А. Алиев, Д.Г. Араслы, Р.А. Гусеинов. Инж.-физ. журн., **22**, 6 (1972).
- [9] П.В. Гульятяев, А.В. Петров. ФТТ, **1**, 368 (1959).
- [10] Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый. *Теллур и теллуриды* (М., Наука, 1970).
- [11] М.Дж. Бергер. Кристалл, **6** (3), 1084 (1971).

Редактор Т.А. Полянская

Thermal properties of Ag_2Te and Ag_2Se in the phase transition

S.A. Aliev, D.G. Arasly

Institute for Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Device was invented for measurement of thermal properties of Ag_2Te and Ag_2Se near and in the main phase transition at high vacuum. Samples have stoichiometric composition and with an excess of Ag, Te and Se. Differential thermal analysis (DTA) was done on the samples and also the difference temperature across and along the samples was measured using pulse lighting method. The dependency of thermal conductivity to temperature is shown to be ($K = a \cdot p \cdot C$), based on data for coefficient of conductivity, where p is the density and C is the thermal capacity of the crystals. The technique reveals that the main phase transitions is accompanied by strong emission of heat whereas the new phase transitions occur with absorption of heat, which happen before and after the main structural phase transition. The sample Ag_2Te with excess Ag 0.25, $n = 1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ DTA data showed that phase transition at 365 K also occurs with absorption of heat, thus establishing that all phase transitions in Ag_2Te and Ag_2Se belong to the phase transition of the first kind.