

Определение термодинамических параметров размытых фазовых переходов в Ag_2Te

© С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Поступила в Редакцию 25 февраля 1998 г.)

Проведен дифференциальный термический анализ в вакууме и исследованы коэффициенты электропроводности, теплопроводности и термоэдс в Ag_2Te в окрестности структурного ФП. Показано, что эти данные могут быть использованы для вычисления функции включения $L(T)$, определения области сосуществования фаз внутри перехода и вычисления термодинамических параметров. До и после основного ФП обнаружены дополнительные переходы типа смещения. Установлено, что ФП осуществляется примерно по схеме $\alpha_{385\text{K}} \rightarrow \alpha'_{405\text{K}} \rightarrow \beta'_{420\text{K}} \rightarrow \beta_{440\text{K}}$. Определены удельная теплоемкость C_p , изменение энтропии ΔS и энтальпия превращения ΔH в условной точке перехода T_0 , а также минимальный объем фазовой флуктуации V и теплота ФП Q . Показано, что избытки Te и Ag почти не изменяют температуру переходов T_0 , а на термодинамические параметры оказывают существенное влияние.

Исследование процессов, происходящих вблизи и в областях фазовых превращений (ФП), является одним из развивающихся направлений физики твердого тела. Скачкообразное изменение электрических и тепловых свойств, происходящих при ФП, часто используется для создания различного рода преобразователей. Для этого необходимо иметь достоверные данные о величине и закономерностях изменения исследуемого эффекта при ФП, о температурном интервале перехода, о влиянии на них примесей, отклонений от стехиометрии и других внешних воздействий. Совокупность таких данных может выявить пути к стабилизации и управлению явлениями при ФП. При этом чрезвычайно существенной является информация о самом процессе ФП и его параметрах. Определение термодинамических и кинетических параметров перехода, изучение различных структурных характеристик взаимодействующих модификаций в процессе ФП способствуют выявлению механизма превращения. По данным интенсивностей рентгеновских отражений каждой фазы в области ФП определены область сосуществования этих фаз и функция включения $L(T)$, характеризующая относительную долю фаз.

В работе [1] было обнаружено, что в Ag_2Te стехиометрического состава и с избытком Te основному $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу предшествует переход $\alpha \rightarrow \alpha'$, а в образцах с избытком серебра имел место и ряд других ФП. Поэтому необходимо было провести более подробные исследования на образцах всех серий, определить функции включения и других термодинамических параметров для всех обнаруженных фаз Ag_2Te , а также изучить влияние на них избытка теллура и серебра. С этой целью предлагается использовать данные электрических и тепловых свойств в области ФП.

1. Экспериментальные результаты

Исследованы температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$, термоэдс $\alpha_0(T)$, перепад температуры вдоль образца ΔT_x и проведен дифференциальный тер-

мический анализ (ДТА) ΔT_y на серии образцов Ag_2Te : стехиометрического состава, с избытком Te (до 0.75 at.%) и Ag (до 0.25 at.%). ДТА проводился на установке, позволяющей проводить эксперименты в вакууме [2].

На рис. 1, 2 представлены характерные кривые температурных зависимостей $\sigma(T)$ и $\alpha_0(T)$ для образцов стехиометрического состава с избытком Te и Ag . Видно, что для образцов стехиометрического состава и с избытком Te на кривых $\sigma(T)$ перед основным ФП в интервале температур 400–410 К наблюдается плато, при 410 К σ скачком уменьшается, при 414–418 К наблюдается еще одно плато. Далее в образце со стехиометрическим составом σ резко уменьшается (до 422 К), а с избытком Te проходит через небольшой максимум. В образце с

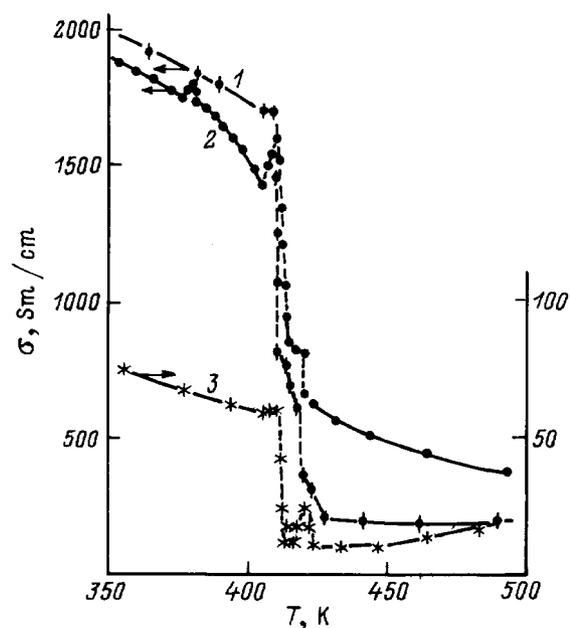


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ в Ag_2Te . 1 — стехиометрический состав, 2 — с избытком Ag , 3 — с избытком Te .

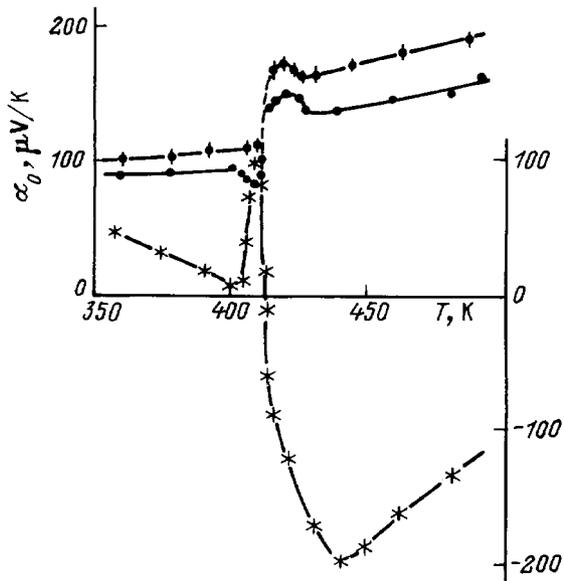


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс $\alpha_0(T)$ в Ag_2Te .

избытком Ag в области температур 400–410 К на месте плато наблюдается резкий рост $\sigma(T)$, затем повторяется температурный ход стехиометрического состава. На кривых $\alpha_0(T)$ все это повторяется в обратной последовательности.

На рис. 3 представлены кривые ДТА $\Delta T_y(T)$ стехиометрического состава (1), с избытками Te (2) и Ag (3). Как видно, на всех сериях перед основным переходом и после него наблюдаются переходы с поглощением тепла. В образце с избытком Ag помимо этих трех переходов обнаруживается и переход при 364–367 К. Заметим, что слабые переходы в зависимостях $\Delta T_y(T)$ проявляются только в адиабатических условиях, тогда как электрон-

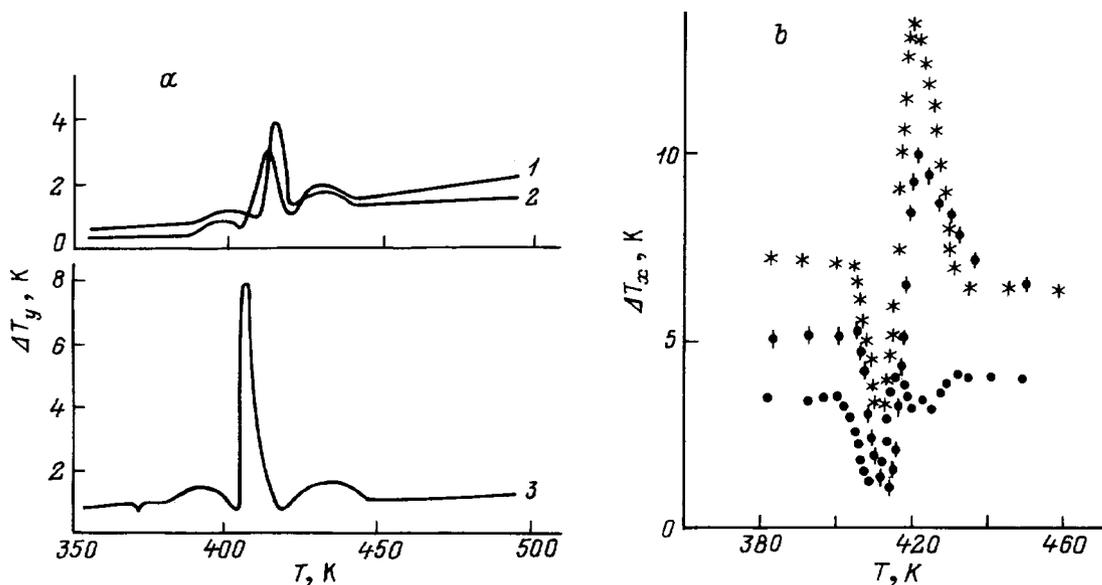


Рис. 3. Температурная зависимость ДТА $T_y(T)$ (a) и $T_x(T)$ (b).

ные процессы реагируют на них независимо от условий эксперимента. На рис. 3, b приведены кривые температурной зависимости $\Delta T_x(T)$. Вследствие наличия градиента температуры вдоль образца кривые $\Delta T_x(T)$ смещены в сторону низких температур, и слабые переходы не всегда проявляются. Видно, что ΔT_x проходит через глубокий минимум, что означает прохождение коэффициента теплопроводности через острый максимум.

2. Обсуждение результатов

О существовании дополнительных ФП в Ag_2Te сообщалось в работе [1], в которой на основании измерений $\sigma(T)$ указывается на наличие в области температур 533–633 К фазы α' с тригональной структурой. В [3] на температурной зависимости ионной проводимости σ при ~ 306 К обнаружен ФП, отнесенный к ФП второго рода. В [4] делается заключение, что в низкотемпературной фазе Ag_2Te реализуются два фазовых перехода (в области температур 150–250 К и при 307 К), по характеру близких к ФП первого рода. Отмечается, что примесь Te до 0.75 at.% сильно размывает эти ФП.

Вопросы физики размытых фазовых переходов рассмотрены в монографии [5] и в [6]. Там анализируются и вопросы сосуществования каждой из фаз в области перехода. С этой целью использована теория размытых ФП в конденсированных системах, основанная на введении функции включения $L(T)$. Предполагается, что если термодинамические потенциалы α - и β -фаз обозначить через Φ_α и Φ_β , то термодинамический потенциал $\Phi(T)$ в области сосуществования фаз может быть представлен в виде

$$\Phi(T) = \Phi_\alpha(T) - \Delta\Phi(T)L(T), \quad (1)$$

где $\Delta\Phi(T) = \Phi_\beta(T) - \Phi_\alpha(T)$. В случае когда фазовый переход происходит в интервале температур

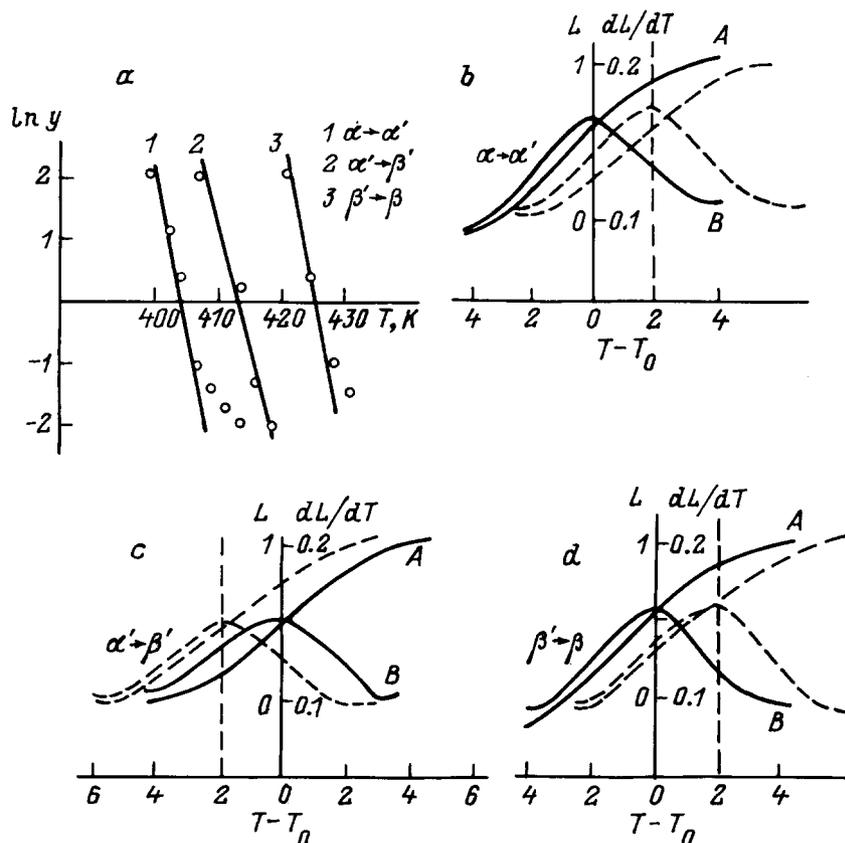


Рис. 4. Температурные зависимости распределения масс $\ln y$ (a), функции включения $L(T)$ (A) и ее производной dL/dT (B) в Ag_2Te (с избытком Te) при ФП $\alpha \rightarrow \alpha'$ (b), $\alpha' \rightarrow \beta'$ (c), $\beta' \rightarrow \beta$ (d). Штриховые линии (b-d) рассчитаны с учетом изменения внутренней энергии кристалла при ФП.

$\Delta T = T_2 - T_1$ ($T_2 > T_1$), функция включения должна удовлетворять условиям

$$L(T) = \begin{cases} 0, & T < T_1, \\ 0 < L < 1, & T_1 < T < T_2, \\ 1, & T > T_2. \end{cases} \quad (2)$$

Согласно теории размытых переходов, для функции включения получено выражение

$$L(T) = \{1 + \exp[-a(T - T_0)]\}^{-1}, \quad (3)$$

где постоянная a , характеризующая степень размытия ФП, зависит от объема возможных фазовых флуктуаций, энергии и температуры ФП. Учитывая, что функция включения характеризует относительную долю фаз в области их сосуществования, ее можно представить в простом виде

$$L(T) = \frac{m_\beta(T)}{m_\alpha(T) + m_\beta(T)} = \left[1 + \frac{m_\alpha(T)}{m_\beta(T)}\right]^{-1}, \quad (4)$$

где m_α и m_β — массы α - и β -фаз. Из температурной зависимости $\ln(m_\alpha/m_\beta)$ можно определить температуру

T_0 , при которой массы обеих фаз количественно равны. Сравнивая выражения (3) и (4), получим

$$a = \frac{1}{T_0 - T} \ln \left(\frac{m_\alpha}{m_\beta} \right). \quad (5)$$

Если a — некоторая постоянная, то множитель $\ln \left(\frac{m_\alpha}{m_\beta} \right)$ должен быть линейной функцией температурной разности $T_0 - T$. В работах [4,7,8] была показана возможность определения этой функции на основе структурного исследования фазовых переходов в твердых телах. При этом предполагалось, что в узкой области сосуществования фаз температурное изменение интенсивностей рентгеновских отражений обусловлено количественным изменением фаз. Если допустить, что в указанной области температурные изменения электрических и тепловых свойств также обусловлены в основном количественным изменением фаз, то $L(T)$ можно определить и по этим данным. Для этого необходимо вблизи и в области перехода добиться линейного изменения температуры. Тогда от начала перехода до конца интервал ΔT можно разбить на равные промежутки и соответствующие значения исследуемых эффектов отнести к предполагаемым

Термодинамические параметры Ag_2Te в области фазовых переходов

| Образец | Переход | $T_{0,\sigma}$ К | $T_{0,\text{ДТА}}$ К | a , К ⁻¹ | Q , cal/g | V , 10 ²⁰ cm ³ | ΔH , cal/mol | ΔS , cal/mol · К | S , cal/mol · К | ΔC_p , cal/mol · К | C_p cal/mol · К |
|--|------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------|----------------|---|-------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|
| Ag_2Te | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | 407 | 400 | 0.31 | 0.9 | 2.28 | 309 | 0.77 | 42.65 | 0.06 | 47.55 |
| | $\alpha' \rightarrow \beta'$ | 410 | 416 | 0.42 | 3.8 | 0.82 | 1304 | 3.13 | 44.21 | 0.35 | 163.2 |
| | $\beta' \rightarrow \beta$ | 419 | 432 | 0.30 | 0.83 | 2.90 | 285 | 0.69 | 44.55 | 0.07 | 45.17 |
| $\text{Ag}_2\text{Te} + 0.75 \text{ at.}\% \text{ Te}$ | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | 408 | 394 | 0.44 | 1.2 | 1.70 | 412 | 0.52 | 41.93 | 0.12 | 65.17 |
| | $\alpha' \rightarrow \beta'$ | 411 | 416 | 0.47 | 3.9 | 0.89 | 1340 | 3.32 | 44.61 | 0.40 | 167.34 |
| | $\beta' \rightarrow \beta$ | 420 | 430 | 0.30 | 1.0 | 2.38 | 343 | 0.80 | 45.01 | 0.09 | 49.08 |
| $\text{Ag}_2\text{Te} + 0.25 \text{ at.}\% \text{ Ag}$ | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | 407 | 393 | 0.33 | 1.6 | 1.30 | 549 | 1.40 | 42.97 | 0.14 | 69.37 |
| | $\alpha' \rightarrow \beta'$ | 412 | 414 | 0.42 | 4.1 | 0.73 | 1407 | 3.41 | 44.67 | 0.37 | 176.04 |
| | $\beta' \rightarrow \beta$ | 418 | 430 | 0.33 | 1.1 | 2.38 | 378 | 0.88 | 45.11 | 0.10 | 52.01 |

фазам, например:

$$\Delta T_y = T_{y,\alpha} \left(1 - \frac{m_\beta}{m_\alpha} \right) + \Delta T_{y,\beta} \left(\frac{m_\beta}{m_\alpha} \right).$$

На рис. 4 представлены характерные зависимости $\ln y$ ($y = m_\alpha/m_\beta$) от T для образцов с избытком Ag, где соответствующие массы m_α и m_β определены из данных $\Delta T_y(T)$ (1). По точке пересечения прямой с осью абсцисс определены условные температуры T_0 обнаруженных ФП. Прямые на этом рисунке описываются выражением $y = \exp(-a(T - T_0))$, где значения a , определенные из наклона прямых, являются температурными постоянными перехода. Как видно, в указанных координатах прямые охватывают почти весь интервал ФП, что указывает на справедливость использованной методики определения $m_\alpha/m_\beta(T)$. Данные a и T_0 , полученные из $\Delta T_y(T)$ и $\sigma(T)$, хорошо согласуются (см. таблицу), но данные по $\alpha_0(T)$ несколько смещены в сторону высоких температур, что связано с наличием перепада температуры вдоль образца при измерении $\alpha_0(T)$.

Согласно теории гетерофазных флуктуаций [5], $a = VQ(kT_0)^{-2}$, где V — объем фазовой флуктуации, Q — теплота фазового перехода единицы объема, T_0 — температура ФП. Поэтому величину V можно рассматривать как минимальный объем, в котором происходит четкий фазовый переход, или как объем частицы новой фазы внутри старой. Количество тепла (выделенное $(+Q)$ или поглощенное $(-Q)$) при ФП определено по данным $\Delta T_y(T)$ как $Q = khbM/vm$, где h и b — высота и ширина пика на половине максимума или минимума, M — молекулярная масса, v — скорость нагревания, m — масса образца. Значения Q и V для соответствующих ФП представлены в таблице. Видно, что значение V для $\alpha' \rightarrow \beta'$ -фазы значительно меньше, чем в $\alpha \rightarrow \alpha'$ - и $\beta' \rightarrow \beta$ -фазах, т.е. ФП $\alpha' \rightarrow \beta'$ происходит при значительно меньших объемах. По данным a и T_0 по формуле (3) определены функции включения $L(T)$ для каждой фазы. Характерные кривые $L(T)$ представлены на рис. 4, $b-d$. На этих рисунках представлены и произ-

водные по температуре dL/dT

$$\frac{dL}{dT} = \frac{a}{2} \frac{1}{1 + \text{ch}[a(T - T_0)]}, \quad (6)$$

выражающие температурные скорости фазовых превращений каждой фазы. С помощью функции включения можно определить характер поведения и величину скачка различных термодинамических величин в области размытого ФП. В частности, энтропия превращения и удельная теплоемкость в условной точке T могут быть определены из соотношения

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_1 + \Delta S L, \quad (7)$$

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = C_{p1} + \Delta C_p L + T \Delta S \frac{\partial L}{\partial T}, \quad (8)$$

где S_1 и C_{p1} — энтропия и удельная теплоемкость до начала ФП, ΔS — энтропия превращения. Здесь ΔC_p вычисляется по данным Q , ΔT , m ($\Delta C_p = Q/m\Delta T_x'$).

Заметим, что при этих расчетах необходимо произвести поправку на ΔT_x , связанную с его изменением за счет выделения или поглощения внутренней энергии кристалла в процессе ФП: $\Delta T_x = T_{\text{end}} - T_{\text{beg}} + vt$ (см. штриховые кривые на рис. 4). Изменение энтальпии ΔH при ФП приравнивается к количеству тепла на один моль, вычисленному на основе ДТА в единицах cal/mol. Полученные результаты представлены в таблице.

При постоянном W , создающем ΔT_x , температурная зависимость $\Delta T_x(T)$ отражает обратный ход температурной зависимости коэффициента теплопроводности κ , что указывает на острый максимум κ в точке ФП.

Известно, что при ФП первого рода теплоемкость должна проходить через острый пик, разрываясь в точке перехода. Это неоднократно наблюдалось в экспериментах, в том числе и в Ag_2Te . Поскольку $\kappa_p \sim C$, можно полагать, что в области ФП температурная зависимость $\kappa(T)$ в основном обусловлена $C(T)$. Из совокупности экспериментальных данных и полученных на их основе термодинамических параметров (см. таблицу) можно заключить, что в Ag_2Te фазовый переход из моноклинной

α -фазы в ГЦК β -фазу сопровождается дополнительными переходами $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ примерно по схеме $\alpha_{385} \rightarrow \alpha'_{405} \rightarrow \beta'_{420} \rightarrow \beta_{440}$. 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 $\alpha' \rightarrow \beta'$ к параметрам сопутствующих переходов ($\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$) составляет до 5 раз. Это находится в соответствии с общим представлением о структурном ФП [9], согласно которому при переходе кристалла низкой симметрии в кристалл высокой симметрии, основному переходу могут сопутствовать переходы типа смещения (разупорядочение подрешетки). Однако для окончательного вывода структур фаз $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ необходимо проведение более тщательных структурных исследований.

Список литературы

- [1] J. Szumi, S. Miyatani. J. Phys. Soc. Jap. **35**, 312 (1973).
- [2] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, Г.П. Пашаев. Неорган. материалы **29**, 8, 1073 (1993).
- [3] Е.С. Крупников, Ф.Ю. Алиев, А.Г. Абдуллаев. ФТТ **22**, 8, 2468 (1980).
- [4] Е.С. Крупников, Ф.Ю. Алиев, С.А. Алиев. ФТТ **33**, 11, 3408 (1991).
- [5] Б.Н. Ролов. Размытые фазовые переходы. Рига (1972). С. 311.
- [6] Б.Н. Ролов. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, **4**, 33 (1983).
- [7] К.П. Мамедов, М.Ф. Гаджиев, З.Д. Нуриева. ДАН СССР **231**, 1, 94 (1976).
- [8] К.П. Мамедов, М.Ф. Гаджиев, З.Д. Нуриева. ФТТ **19**, 7, 2196 (1977).
- [9] М.Дж. Бергер. Кристал. **16**, 3, 1084 (1971).