

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В Ag_2Te ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Ф.Ф. АЛИЕВ, Г.П. ПАШАЕВ, К.И. РЗАЕВ, А.М. АЛИЕВ, С.А. АЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана,
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Исследована температурная зависимость дифференциально-термографического анализа (ДТА) – $\Delta T(T)$ Ag_2Te в области температур 300-500 К. Обнаружено, что в Ag_2Te $\alpha \rightarrow \beta$ переход осуществляется через α' и β' промежуточные фазы. На основе $\Delta T(T)$ определены изменения термодинамических параметров для отдельного перехода. Показано, что переходы $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ являются переходами смещенного типа, а $\alpha' \rightarrow \beta'$ - переходом реконструктивного типа.

Введение

Выяснение механизма структурных изменений в кристаллах обеспечивает эффективное использование материалов в современной технике. В то же время исследование фазовых переходов (ФП) способствует определению области стабильности свойств материалов и позволяет понять физические процессы, предшествующие и сопутствующие ФП.

Одним из материалов, имеющих ФП, является теллурид серебра. Исследованию ФП в Ag_2Te посвящен ряд работ [1,5]. На основе рентгенодифрактометрического анализа был установлен лишь один ФП в области температур 293-773 К [2]. В работе [3] сообщается о новой фазе, существующей между α и β фазами (α - низко-, а β - высокотемпературная фазы). По данным температурной зависимости электропроводности установлено, что при нагреве в области температур 419-473 К образуется фаза α' , имеющая по рентгенографическим данным тетрагональную решетку с параметрами: $a=10.4 \text{ \AA}$, $c=6.7 \text{ \AA}$. При охлаждении температурная область существования новой фазы охватывает интервал 473-383 К.

Из работ [2,3] следует, что проведенный анализ ТФП в Ag_2Te носит противоречивый характер. Для выяснения причины противоречий требуется более детальное исследование Ag_2Te физических свойств в указанном интервале температур.

Настоящая работа посвящена более подробному изучению ФП теллурида серебра в интервале температур 300-500 К. Исследована температурная зависимость ΔT на трех образцах Ag_2Te стехиометрического состава и с избытком 0.1 ат.% Ag и Te.

Экспериментальные результаты представлены на рис.1. Как видно, в интервале температур 393-445 К ΔT имеет три максимума.

Метод расчета

Существование в материалах в некотором температурном интервале обеих фаз позволяет поставить вопрос о количественном соотношении фаз в каждой точке области размытого ФП (РФП). Термодинамический потенциал Φ в области сосуществования фаз, т.е. в области РФП, может быть представлен в виде

$$\Phi(T) = \Phi_H(T) + \Delta\Phi(T) L(T) \quad , \quad (1)$$

где $\Delta\Phi(T) = \Phi_b(T) - \Phi_H(T)$ - (Φ_b - высоко-, а Φ_H - низкотемпературные потенциалы), и $L(T)$ - функция включения, которая характеризует относительную долю фаз в области их существования. Она может быть представлена в простом виде:

$$L(T) = \frac{m_b(T)}{m_H(T) + m_b(T)} = \left[1 + \frac{m_H}{m_b}(T) \right]^{-1} \quad , \quad (2)$$

где m_H и m_b - массы низко- и высокотемпературных фаз. Из зависимости $\ln m_H/m_b(T)$ можно определить в случае РФП температуру T_0 , для которой массы обеих фаз количественно равны.

В работе [4] для функции включения было получено выражение

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

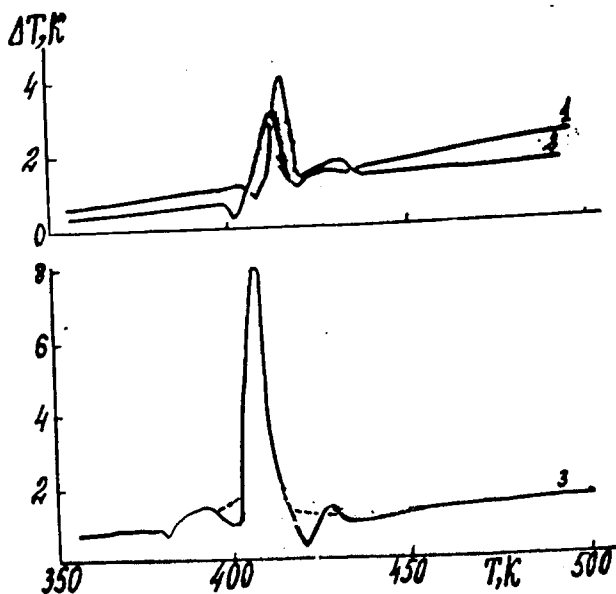


Рис.1. Температурные зависимости дифференциально-термографического анализа (ДТА) в Ag_2Te : 1 - стехиометрический; 2 - с избытком 0.1 ат.% Te; 3 - с избытком 0.1 ат.% Ag.

где постоянная α , характеризующая степень РФП, зависит от объема возможных фазовых флуктуаций, энергии и температуры ФП. Из формул (2) и (3) получаем

$$\alpha = \frac{1}{T_0 - T} \ln \frac{m_H}{m_B}(T) \quad (4)$$

Таким образом, если α - действительно некоторая постоянная, то множитель $\ln m_H/m_B$ должен быть линейной функцией температурной разности $(T-T_0)$. В то же время на основе теории гетерофазных флуктуаций [5], постоянная α определяется по формуле: $\alpha = vQ/kT_0^2$, где v - объем фазовой флуктуации, Q - теплота ФП единицы объема. Величину v можно рассматривать как минимальный объем, в котором происходит четкий ФП или как объем частицы новой фазы внутри старой

Температурная зависимость $m_H/m_B(T)$ может быть определена по относительным зависимостям $\Delta T(T)$ каждой фазы, измеренными в нескольких точках температурной области сосуществования фаз. Другими словами, предполагая $\Delta T_H(T) \sim m_H(T)$ и $\Delta T_B(T) \sim m_B(T)$ и определив $\Delta T(T)$ обеих фаз в области ФП, можно построить график отношения $\Delta T_H/\Delta T_B(T)$ и функции включения в целом.

Если ограничиться только температурным влиянием на процесс ФП, то механизм ФП можно полностью описать производной dL/dT , выражающей температурную скорость ФП. Из формулы (3) получаем:

$$\frac{dL}{dT} = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{1 + ch[-\alpha(T - T_0)]} \quad (5)$$

С помощью функции включения определяется характер поведения различных термодинамических величин в области РФП. Можно, в частности, вычислить энтропию и удельную теплоемкость в условной точке T_0 , исходя из известных соотношений:

$$S = - \frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_H + \Delta S L \quad (6)$$

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = C_{p_H} + \Delta C_p L + T_0 \Delta S \frac{\partial L}{\partial T} \quad (7)$$

где S_H и C_{p_H} - энтропия и удельная теплоемкость до начала ФП, ΔS - энтропия превращения. Изменение энтропии в области ФП может быть определено из соотношения $\Delta S = \Delta H/T_0$, где изменение энтальпии ΔH при ФП, равное тепловому эффекту превращения, вычислено на основе ДТА [6].

Тройное изменение $\Delta T(T)$ в области 390-430 К полностью соответствует структурному ФП, т.е. в указанном интервале температур в Ag₂Te происходит чередование структур. Поэтому наблюдаемые ФП в Ag₂Te можно схематически описать в следующем виде: $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$.

По данным $\Delta T(T)$ можно построить графики $L(T)$ и dL/dT (рис.2) и определить α , T_0 , v , ΔS , S , ΔC_p и C_p для трех переходов (см.табл.).

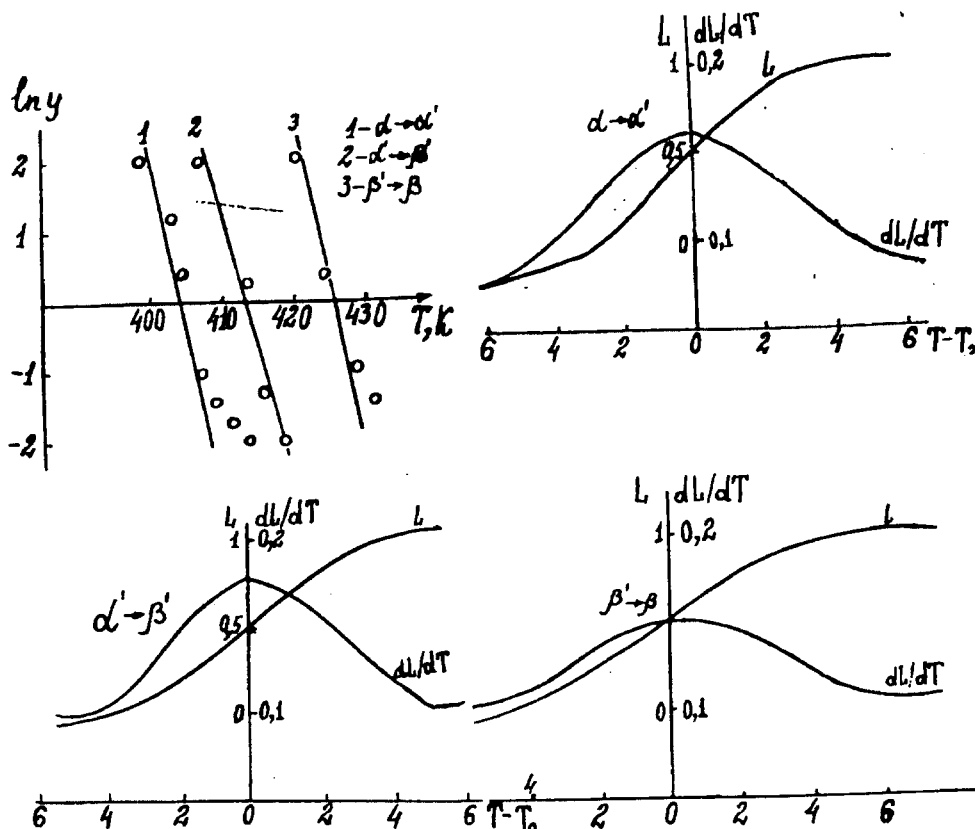


Рис.2. Температурные зависимости изменения соотношения массы фаз $\ln y(T)$, функции включения $L(T)$ и ее производной $(-dL/dT)$ при фазовых переходах Ag₂Te.

Изменение термодинамических параметров в Ag_2Te при фазовых переходах

| Параметры Образцы | Переходы | Q , кал/г | α , K^{-1} | v , 10^{20} , $см^3$ | E_{∞} , к-кал/ моль | ΔH , к-кал/ моль | B , 10^4 , эВ | ΔS , кал/ моль·К | S , кал/ моль·К | ΔC_p , кал/ моль·К | C_p , кал/ моль·К |
|-----------------------|------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| Стехиометрии | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | 0,9 | 0,31 | 2,28 | 27,2 | 309 | 1187 | 0,77 | 42,65 | 0,06 | 47,55 |
| | $\alpha' \rightarrow \beta'$ | 3,8 | 0,42 | 0,82 | 20,0 | 1304 | 720 | 3,13 | 44,21 | 0,35 | 163,20 |
| | $\beta' \rightarrow \beta$ | 0,8 | 0,30 | 2,90 | 35,1 | 285 | 1312 | 0,69 | 44,55 | 0,07 | 45,17 |
| С избытком теллура | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | 1,2 | 0,44 | 1,70 | 25,3 | 412 | 1072 | 0,52 | 41,93 | 0,12 | 65,17 |
| | $\alpha' \rightarrow \beta'$ | 3,9 | 0,47 | 0,89 | 22,0 | 1340 | 710 | 3,22 | 44,61 | 0,40 | 167,34 |
| | $\beta' \rightarrow \beta$ | 1,0 | 0,30 | 2,38 | 28,1 | 343 | 1238 | 0,80 | 45,01 | 0,09 | 49,080 |
| С избытком серебра | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | 1,6 | 0,33 | 1,30 | 26,0 | 549 | 975 | 1,40 | 42,97 | 0,14 | 69,37 |
| | $\alpha' \rightarrow \beta'$ | 4,1 | 0,42 | 0,73 | 21,1 | 1470 | 690 | 3,41 | 44,67 | 0,37 | 176,04 |
| | $\beta' \rightarrow \beta$ | 1,1 | 0,33 | 2,38 | 33,2 | 378 | 1200 | 0,88 | 45,11 | 0,10 | 52,01 |

Интерпретация полученных результатов

Как видно из табл., значения ΔH не равны, т.е. при $\alpha' \rightarrow \alpha$ и $\beta' \rightarrow \beta$ переходах ΔH в несколько раз меньше, чем его значение при $\alpha' \rightarrow \beta'$ переходе. Причиной этого является весьма незначительная перестройка решетки и незначительные изменения объема и плотности фаз при $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$. Значительное изменение ΔH при $\alpha' \rightarrow \beta'$ переходе связано с тем, что все атомы кооперативно смещаются от своих первоначальных положений. Эти предположения также подтверждаются и максимальным значением производной dL/dT (или скоростью перехода) (рис.2) в точке T_{∞} , в которой равновесие фаз идет в следующем виде:

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_{\alpha \rightarrow \alpha'} < \left(\frac{dL}{dT}\right)_{\alpha \rightarrow \beta'} > \left(\frac{dL}{dT}\right)_{\beta' \rightarrow \beta}$$

Из этого следует, что узость интервала сосуществования в $\alpha' \rightarrow \beta'$ меньше, чем в $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$. Причина этого объясняется следующим образом: как известно [7], скорость dL/dT зависит от энергии активации (энергия активации ФП определялась непосредственно из термограммы исследуемого вещества по формуле $E = RT_H/b\tau$ [8], где E - энергия активации, R - газовая постоянная, T_H - температура начала превращения, τ - время превращения, b - скорость нагрева) необходимой для того, чтобы переход стал разрешенным. С возрастанием температуры внутренняя энергия кристалла изменяется за счет ФП. Если при этом кристаллическая структура проходит через некоторое промежуточное состояние с энергией, превышающей энергию конечного состояния, то это промежуточное состояние создает энергетический барьер высотой B , и скорость перехода пропорциональна числу атомов, имеющих энергию, достаточную для преодоления этого барьера, а именно $\sim \exp(-B/kT)$. Если доля таких атомов меньше единицы, то скорость перехода мала. Если же энергия промежуточной потенциальной ямы меньше энергии конечного состояния, то в этом случае за счет температуры (тепловая энергия) возникает ФП, поэтому такой переход происходит быстро.

В случае Ag_2Te B можно оценить следующим образом: так как для обоих фаз справедливы соотношения $N_{\alpha} \sim \Delta H_{\alpha}$ и $N_{\alpha'} \sim \Delta H_{\alpha'}$ (где N_{α} - концентрация атомов в α фа-

зе и $N_{\alpha'}$ - концентрация атомов, имеющих энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера), то $N_{\alpha'} = N_{\alpha} \exp(-B/kT_0)$ или $\Delta H_{\alpha'} = \Delta H_{\alpha} \exp(-B/kT_0)$.

Отсюда можно определить B , т.е. $B = kT_0 \ln \Delta N_{\alpha}' / \Delta H_{\alpha}$ а значения ΔN_{α} рассчитать до ФП по данным работы [9]. Подобные расчеты приведены для других переходов и полученные значения для B даны в таблице.

Как известно, изменения величин ΔH , ΔC_p и значения E зависят от изменения внутренней энергии. Как отмечалось в [7], внутренняя энергия сама является суммой всей энергий, заключенных в структуре, т.е. здесь может быть энергия различных связей между атомами, химические связи и др. О природе химических связей можно отметить, что связи осуществляются между соседними атомами, причем между ближайшими соседями связи сильные, а между дальними - слабые. Таким образом, химическая связь обусловлена координацией атомов и симметрией кристаллической структуры. Структуры могут переходить одна в другую двумя различными способами: во-первых, могут иметься низкие симметрии и связи - здесь одна структура является искажением другой, и между двумя такими формами имеются соотношения симметрии - такой переход называется переходом типа смещения; вторая ситуация возникает когда две структуры отличаются так сильно, что нельзя перейти от одной к другой без разрыва первоначально имевшихся связей. В этом случае переход требует разрыва этих связей, и можно сказать, что при этом должно иметь место разбиение кристалла на несколько областей и перестройка этих областей в другой кристалл. Такой процесс называется реконструктивным переходом. Структуры, связанные реконструктивными переходами, необязательно соотносятся по симметрии. С другой стороны, искажение структуры просто понижает симметрию так, что искаженная структура должна соответствовать подгруппе группы симметрии неискаженной структуры. Искаженная структура является низкотемпературной формой, а более симметричная - высокотемпературной

В работе [10] установлено, что низкотемпературной моноклинной фазе Ag_2Te соответствует симметрия $P_{21}C_{2h}^5$, где связь преимущественно ковалентная [11]. Высокотемпературная модификация Ag_2Te имеет границентрированную кубическую решетку (ГЦК) пространственная группа - $F43m(T^2d)$ [12], а химические связи со-

ответствуют ковалентно - ионным [13], т.е. симметрии и химические связи низко- и высокотемпературной фазы сильно отличаются. Поэтому, $\alpha \rightarrow \beta$ не может происходить без промежуточных α' и β' фаз и они являются как бы мостом для перестройки решетки $\alpha \rightarrow \beta$, которая наблюдается на эксперименте (рис. 1).

Заклучение

1. Малое изменение ΔH и большое значение E дают возможность принять, что переходы $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ происходят без разрыва первоначально имеющихся связей, а малая скорость перехода (dL/dT) свидетельствует о том, что имеется определенное число атомов, имеющих малое значение энергии, не превышающее промежуточный энергетический барьер. Также малая скорость $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ переходов ограничивается скоростью диффузии или скоростью переноса отдельных частиц из α -фазы в α' фазу и из β' фазы в β -фазу. Это означает, что атомы слегка смещаются от первоначальных позиций, но это не приводит к изменению симметрии структуры. Благодаря этому, структура α является малоискаженной в α' -фазе, и между α и α' фазами имеют близкое соотношение симметрии. Обычно такой способ переход одной кристаллической структуры в дру-

гой называется ФП второго рода. Однако, значения ΔS и ΔH указывают на то, что переходы $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ являются переходом первого рода. Поэтому переходы $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ отвечают переходу типа смещения.

2. Как видно из таблицы, параметры перехода $\alpha' \rightarrow \beta'$ сильно отличаются от переходов $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$. Это свидетельствует о сильном отличии симметрии α' и β' фазы, а структура α' - фазы не может перейти в β' - фазу без разрыва первоначально существовавших связей, α' -фаза полностью искажается, и ее структура понижает симметрию. Можно принять, что искаженная структура α' должна соответствовать подгруппе симметрии неискаженной β' структуры. При этом разрываются первоначально существующие связи, т.е. имеет место разбиение α' структуры на некоторые области и перестройка этих областей в β' -фазе. Высокое значение скорости $\alpha' \rightarrow \beta'$ перехода объясняется тем, что промежуточного состояния высокой энергии нет, причем атомы обладают большой тепловой энергией для преодоления возможных энергетических барьеров (см.табл.). Это приводит к тому, что атомы перемещаются на минимально возможные расстояния, т.е. переходят из своих положений в старой α' -фазе в новые (β' -фаза) положения наиболее легким путем, в результате чего $\alpha' \rightarrow \beta'$ переход происходит быстро.

Из рассмотрения вышеперечисленных механизмов следует, что разрешен переход из искаженной низкосимметричной α' -фазы в более симметричную β' -фазу, т.е. $\alpha' \rightarrow \beta'$ переход соответствует реконструктивному переходу.

- [1] К.П. Мамедов, Р.М. Гаджиев, З.Л. Нуриева. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, в. 1, с. 94-102.
 [2] К.П. Мамедов, Р.М. Гаджиев, З.Л. Нуриева. ФТТ, 1977, т. 19, в. 7, с. 2196-2202.
 [3] Yoshihiro Szumi, Shin-ya Miyatani. L. Phys. Soc. Jap, 1973, v. 35, p. 312.
 [4] Б.Н. Ролов. Изв. АН, Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1983, № 3, с. 33-36.
 [5] Б.Н. Ролов. Размытые фазовые переходы, Рига, Зинатне, 1972, с. 311.
 [6] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, Г.П. Пашаев. Изв. АН России, сер. Неорг. материалы, 1933, т. 29, № 8, с. 1073-1077.
 [7] М.Дж. Бергер. Кристаллография, 1971, т. 16, в. 3,

- с. 1084-1096.
 [8] Г.О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа, Наука, 1962, с. 264.
 [9] Andre Adell and Simon Gromb. J. Phys. Chem. Solid., 1983, v. 44, № 2, pp 95-105.
 [10] A.J. Fruen. Z. Ktistallogr, 1959, Bd. 112, p. 44-52.
 [11] Г.А. Ахундов, Г.В. Абдуллаев, М.Х. Алиева, Г.А. Эфендиев. В сб. воп. металлургии и физика полупроводников, Изд. АН СССР, 1961, № 104.
 [12] Физико-технические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, Наука, 1979, с. 399.
 [13] Термические константы вещества, М., 1972, т. 6, с. 340.

F.F. Əliyev, G.P. Paşayev, K.İ. Rzayev, A.M. Əliyev, S.A. Əliyev

Ag₂Te-DA FAZA KEÇİDLƏRİ ZAMANI TERMODİNAMİK PARAMETRLƏRİN DƏYİŞMƏSİ

Bu işdə Ag_2Te kristalında differensial-termografik analiz (DTA) köməyi ilə 300-500 K temperaturda faza keçidləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, $\alpha \rightarrow \beta$ keçidi α' və β' fazalarının köməyi ilə baş verir. Tədqiqat göstərir ki, $\alpha \rightarrow \alpha'$ və $\beta' \rightarrow \beta$ keçidləri qarışıq və $\alpha' \rightarrow \beta'$ keçidi isə rekonstruktiv keçidə müvafiqdir.

F.F. Aliev, G.P. Pashayev, K.I. Rzayev, A.M. Aliev, S.A. Aliev

THE CHANGE OF THERMODYNAMICAL PARAMETERS IN Ag_2Te AT PHASE TRANSITIONS

Temperature dependence of differential thermographical analysis (DTA) - $\Delta T(T)$ in Ag_2Te has been investigated at the temperature range 300-500 K. It has been displayed that $\alpha \rightarrow \beta$ transition implement through α' and β' intermediate phases. On the base of $\Delta T(T)$ dependence the changes of thermodynamic parameters for single transition have been determined. It has been shown that $\alpha \rightarrow \alpha'$ and $\beta' \rightarrow \beta$ transitions are dislocate type but $\alpha' \rightarrow \beta'$ transition is reconstructive type.