

Явление гистерезиса в Ag_2Te вблизи и в области фазового превращения

© С.А. Алиев[†]

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 8 июля 2003 г. Принята к печати 8 января 2004 г.)

Исследованы электропроводность, коэффициент Холла, термоэдс и проведен дифференциально-термический анализ в кристаллах Ag_2Te вблизи и в области фазовых превращений в направлениях нагрева и охлаждения. Обнаружена большая петля гистерезиса. Результаты интерпретированы в рамках теории размытых фазовых превращений. Показано, что согласие экспериментальных данных с теорией достигается во втором приближении функции включения $L_2(T)$ и ее производной по температуре dL_2/dT .

1. Введение

Исследованию электрических и тепловых свойств Ag_2Te вблизи и в области структурного фазового превращения (СФП) посвящено несколько работ [1–6]. Наиболее подробные данные приведены в работах [5,6], в которых показано, что в Ag_2Te и Ag_2Se после основного фазового перехода и перед ним наблюдаются дополнительные ФП с небольшим количеством изменения внутренней энергии кристалла. Экспериментальные данные были интерпретированы в рамках теории размытых ФП [7–9]. Были вычислены параметры ФП, определяющие область и степень размытия. Было установлено, что Ag_2Te и Ag_2Se СФП сильно размыты. Можно было предположить, что в Ag_2Te , обладающем близко расположенными ФП, должно наблюдаться явление гистерезиса электрических и тепловых свойств. Поэтому в данной работе обсуждаются результаты дифференциально-термического анализа $\Delta T_y(T)$, электропроводность $\sigma(T)$, коэффициент Холла $R(T)$ и термоэдс $\alpha(T)$ в Ag_2Te , измеренные в процессе нагрева или охлаждения (300 ↔ 450 К).

2. Экспериментальные результаты

Измерения проводились в трех сериях образцов Ag_2Te : стехиометрического состава, с избытком Te (до 0.75 ат%) и Ag (до 0.25 ат%). Эксперименты были проведены на установке [10], позволяющей создавать адиабатические и изотермические условия.

На рис. 1, *a* представлена температурная зависимость $\sigma(T)$ для образца с избытком Ag при нагреве и охлаждении. Видно, что при охлаждении кривые $\sigma(T)$ проходят намного ниже, чем при нагревании. Кривые $\sigma(T)$ в зависимости от времени охлаждения ($t = 3$ ч (1), 4 ч (2) и 6 ч (3)) поднимаются вверх, при этом петли гистерезиса хотя и несколько сужаются, но площадь их почти не меняется. На кривых $\sigma(T)$ при охлаждении наблюдаются два четких скачка при 400

и 382 К, смещенных в сторону низких температур по сравнению со скачками σ при нагревании (405, 415, 425 К).

На рис. 1, *b* для этого образца представлены кривые температурной зависимости ΔT_g . Как видно, на кривых $\Delta T_y(T)$ также наблюдаются два ФП с поглощением тепла. Температуры ФП $\Delta T_y(T)$ при охлаждении совпадают с температурами ФП, наблюдаемых на $\sigma(T)$. Площадь первого пика меньше площади второго. Температура ФП T_0 первого пика на 15 К ниже, чем T_0 при нагревании. Аналогичные явления наблюдаются и

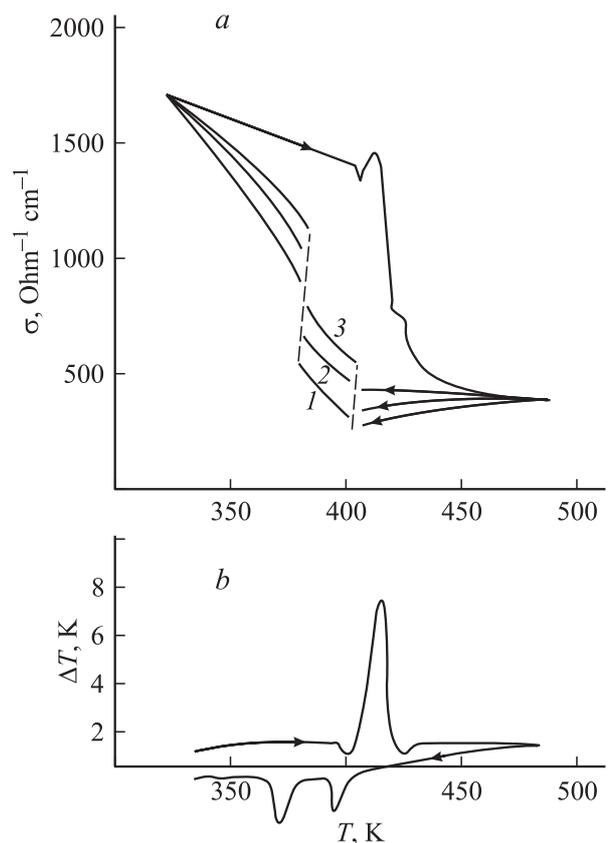


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности σ (a) и ΔT (b) Ag_2Te с избытком Ag (0.25 ат%). Время охлаждения, ч: 1 — 3, 2 — 4, 3 — 6.

[†] E-mail: sarhad@physics.ab.az

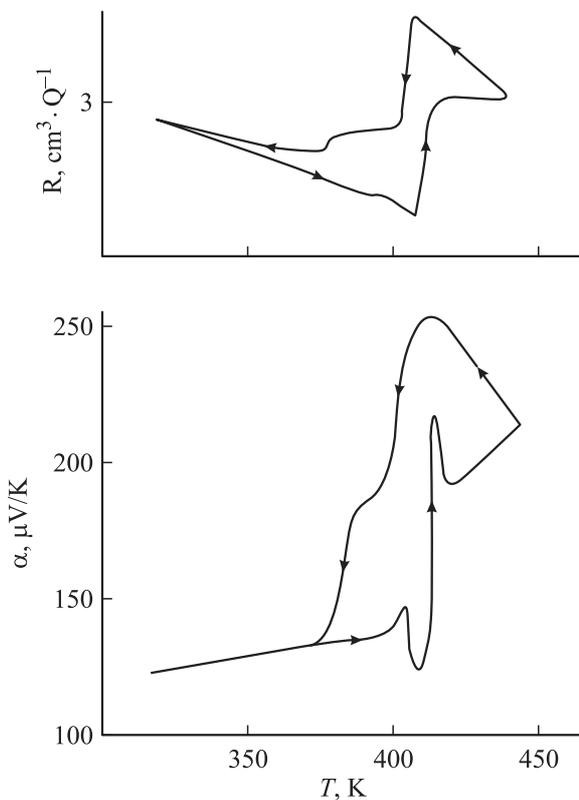


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла $R(T)$, термоэдс $\alpha(T)$ в Ag_2Te .

на температурных зависимостях коэффициента Холла и термоэдс (рис. 2). Температуры ФП при охлаждении совпадают с данными $\sigma(T)$ и $\Delta T_y(T)$, площадь гистерезиса $\alpha(T)$ больше, чем в $\sigma(T)$ и $R(T)$. Аналогичные результаты были получены и для образцов стехиометрического состава и с избытком Te .

3. Анализ полученных результатов

В работах [5,6] при анализе результатов электрических и тепловых свойств Ag_2Te и Ag_2Se было показано, что функция включения в нулевом приближении $L_0(T)$ позволяет понять и интерпретировать некоторые свойства ФП, описываемые этой функцией. В частности, определить распределение масс каждой фазы в области ФП, выявить закон перехода одной фазы в другую, определить изменение некоторых термодинамических параметров и скорость ФП dL_0/dT . В работах [7,8] отмечается, что для выявления более общих свойств и характеристик закономерности изменения физических свойств, происходящих в окрестности и в области ФП, необходимо исследовать и другие члены разложения функции $F(T)$, определяющие функцию L . Различным приближениям $L_n(T)$ соответствуют различные значения $F_n(T)$

$$L_n(T) = (1 + \exp F_n(T))^{-1}. \quad (1)$$

Поскольку результаты нулевого приближения были применены в [5,6], здесь ограничимся рассмотрением первого и второго приближений ($n = 1$ и 2). В общем случае $L_1(T)$ имеет вид [7,8]

$$L_1 = (1 + \exp[a_0(T - T_0)^\beta + a_1(T - T_0)^{\beta+1}])^{-1}. \quad (2)$$

Температура ФП T_0 определяется из условия $L_1(T_0) = 1/2$ или $F_1(T) = 0$, что в данном случае приводит к решению уравнения

$$(T - T_0)^\beta [a_0 + a_1(T - T_0)] = 0. \quad (3)$$

Корни этого уравнения соответствуют

$$T_{01} = T_0, \quad T_{02} = T_{01} - \frac{a_0}{a_1} = T_0 - \frac{a_0}{a_1}. \quad (4)$$

Видно, что в этом случае имеются две температуры РФП: одна совпадает с T_0 , вторая в зависимости от знаков величин a_0 и a_1 смещается вправо или влево от T_0 . Второй корень стремится к бесконечности при $a_1 \rightarrow 0$. Разность температур между обеими точками ФП равна $\Delta T_0 = T_{02} - T_{01} = -a_0/a_1$.

В случае РФП ($\beta = 1$) $F_1(T)$ соответствует

$$F_1(T) = a_0(T - T_0) + a_1(T - T_0)^2, \quad (5)$$

$$L_1(T) = \frac{1}{1 + \exp(T - T_0)[a_0 + a_1(T - T_0)]}, \quad (6)$$

$$\frac{dL_1}{dT} = \frac{a_0}{2[(1 + \exp F_1(T))]} \left[1 + \frac{2a_1}{a_0} (T - T_0) \right]. \quad (7)$$

Во втором приближении для РФП

$$F_2(T) = (T - T_0)[a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2], \quad (8)$$

$$L_2(T) = \frac{1}{1 + \exp F_2(T)}, \quad (9)$$

$$\frac{dL_2}{dT} = \frac{a_0}{2[1 + \exp F_2(T)]} \times \left[1 + \frac{2a_1}{a_0} (T - T_0) + \frac{3a_2}{a_0} (T - T_0)^2 \right]. \quad (10)$$

Здесь температура ФП определяется также из условия $F_2(T) = 0$, что дает

$$T_{02} = T_0 - \frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0}{a_2}}, \quad (11)$$

$$T_{03} = T_0 - \frac{a_1}{2a_2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0}{a_2}}. \quad (12)$$

В формулах (11) и (12) представляют интерес вещественные корни, что дает ограничение на постоянные коэффициенты разложения a_0, a_1, a_2 , согласно которому должно выполняться неравенство $a_1^2 > 4a_0a_2$, имеющее место при $a_0 > 0, a_1 > 0, a_2 < 0$, откуда следует, что

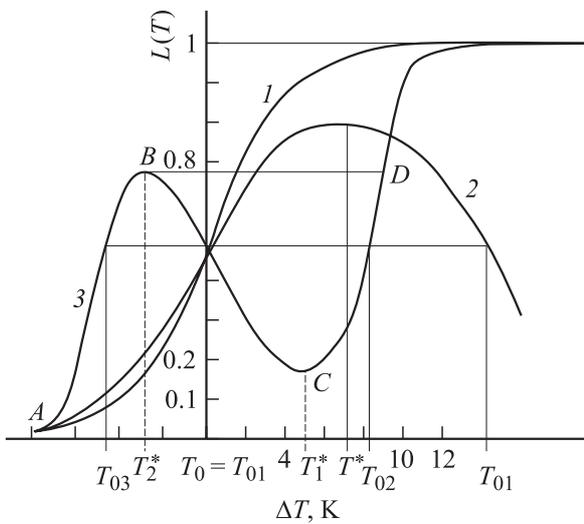


Рис. 3. Температурные зависимости функции включения $L(T)$, рассчитанные по (5) и (7) для Ag_2Te . 1 — $L_0(T)$, 2 — $L_1(T)$, 3 — $L_2(T)$.

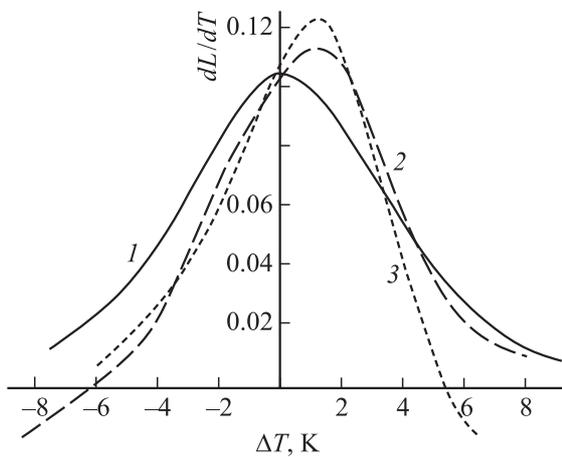


Рис. 4. Температурная зависимость скорости ФП, рассчитанная по (6) и (8) для Ag_2Te . 1 — dL_0/dT , 2 — dL_1/dT , 3 — dL_2/dT .

$T_{02} > T_0 > T_{03}$. Отрицательное значение a_2 обеспечивает основное требование — асимптотическое свойство функции включения L . При $T \ll T_0$ $L_2 \rightarrow 0$ и при $T \gg T_0$ $L_2 \rightarrow 1$. Последние два корня (11) и (12) совпадают при $a_2 = \frac{a_1^2}{4a_0}$ и равны $T_{02} = T_0 - \frac{a_1}{2a_2}$.

Для применения уравнений (6), (7), (9), (10) к конкретному кристаллу необходимо знать значения параметров a_0 , a_1 , a_2 и T_0 . Для Ag_2Te a_0 и T_0 были определены в работе [5], a_1 можно вычислить на основании представленных экспериментальных данных с использованием соотношений (4), a_2 оценивается из условия ограничения вещественности корней.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости $L_1(T)$, $L_2(T)$, dL_1/dT , dL_2/dT для Ag_2Te при полученных значениях $a_0 = 0.42$, $a_1 = 0.03$, $a_2 = -0.01$

и $T_0 = 412$ К. Для сравнения на рис. 3 и 4 представлены и кривые $L_0(T)$ и dL_0/dT в нулевом приближении. Как видно, $L_1(T)$ сильно отличается от $L_0(T)$. Экстремальное значение $L_1(T)$ достигается при температуре $T^* = T_0 - \frac{a_0}{3a_1}$, которая находится между обеими температурами размытия ФП ($T_{01} > T^* > T_{02}$). Согласно [7,8], физический смысл такого хода $L_1(T)$ может быть в случае существования одной фазы в определенном интервале температур ($\Delta T = T_{02} - T_{01}$). Наши экспериментальные данные и температурная зависимость $L_0(T)$ (рис. 3) для Ag_2Te не соответствуют такому случаю, поскольку выявлен закон перехода α -фазы в β -фазу [5] и никакой области (ΔT) существования такой фазы в Ag_2Te в области ФП не имеется. Сведения о существовании таких областей (при ФП) имеются в работах по сегнетовым слоям [8]. Конечно, это одна из возможностей, в общем случае необходимо проводить более подробные исследования. На рис. 3 представлена и температурная зависимость $L_2(T)$. Экстремальные значения $L_2(T)$ соответствуют температурам

$$T_1^* = T_0 - \frac{a_1}{3a_2} + D \quad \text{и} \quad T_2^* = T_0 - \frac{a_1}{3a_2} - D, \quad (13)$$

где $D = \frac{1}{3a_1} \sqrt{a_1^2 - 3a_0a_2}$.

При выше приведенных значениях a_0 , a_1 , a_2 для T_1^* и T_2^* удовлетворяется условие $T_1^* > T_0 > T_2^*$. По значениям T_1^* и T_2^* можно определить и функции $F_1(T_1^*)$ и $F_2(T_2^*)$. Расчеты показывают, что экстремальное значение $F_2(T_1^*)$ соответствует минимуму, а $F_2(T_2^*)$ — максимуму $L_2(T)$.

Как видно из рис. 3, для Ag_2Te имеет место асимметрия $L_2(T)$. Асимметрия ФП Ag_2Te проявляется и на температурных зависимостях скорости ФП dL_1/dT и dL_2/dT (рис. 4). Из этих данных также следует, что в размытых ФП максимум скорости ФП смещается от T_0 в сторону высоких температур и обладает большим значением, чем при dL_0/dT . На кривых dL_2/dT четко наблюдается дополнительный фазовый переход с поглощением тепла. Асимметрия электрических и тепловых свойств Ag_2Te при ФП наблюдается и в эксперименте, особенно вне области размытия ФП [5]. Все это говорит в пользу того, что при более высоких приближениях функции включения проявляется тонкая структура размытых ФП.

Физическая интерпретация $L_2(T)$ дается в работе [8], согласно которой один из возможных вариантов состоит в том, что новая фаза возникает в области AB (рис. 3), исчезает в области BC и потом снова возникает в области CD . Авторы считают, что такой случай является маловероятным, хотя и возможным при наличии нескольких переходов, расположенных достаточно близко друг от друга на температурной оси. Однако более реальный случай может быть связан с тем, что область BC соответствует некоторому метастабильному состоянию системы в определенном интервале температур. Тогда, проводя прямые BD и AC , получаем петлю гистерезиса

$ABDC$, ширина которой определяется как

$$h = T_{03} - T_{02} = 2\sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0}{a_2}}. \quad (14)$$

Из (14) следует, что гистерезис может иметь место только в случае, когда $a_1^2 > 4a_0a_2$. Исходя из экспериментальных результатов можно сказать, что оба эти варианта интерпретации не только могут быть применены к Ag_2Te , но они даже дополняют друг друга, поскольку в нем действительно обнаружены ФП, расположенные достаточно близко на температурной оси, а также имеют место явления гистерезиса электрических и тепловых свойств. Заметим, что расчетные и экспериментальные значения T_{02} и T_{03} хорошо согласуются, а ширина петли гистерезиса h в эксперименте для некоторых кинетических коэффициентов больше, чем рассчитанная ($h = 14 \text{ K}$) по формуле (14). Конечно, этого можно было ожидать, поскольку в реальных случаях на площадь петли гистерезиса оказывают влияние такие факторы, как длительность охлаждения, степень адиабатичности и изотермичности условий эксперимента, потери энергии по монтажным проводам и др.

Дополнительные сведения о явлении гистерезиса при ФП можно получить из расчета количества тепла, выделяемого или поглощаемого при ФП в направлении нагрева и охлаждения. Это можно произвести по данным $\Delta T_y(T)$ в области ФП по формуле [5]

$$Q = \frac{khbM}{\nu t}, \quad (15)$$

где h и b — высота и ширина пиков на половине максимумов, M — молекулярная масса, ν — скорость нагрева. Для анализированного образца получено: в направлении нагрева $Q_{408 \text{ K}} = 2 \text{ Дж}$, $Q_{415 \text{ K}} = 20 \text{ Дж}$, $Q_{425 \text{ K}} = 1.3 \text{ Дж}$; при охлаждении $Q_{400 \text{ K}} = 2.2 \text{ Дж}$ и $Q_{380 \text{ K}} = 5.6 \text{ Дж}$. Как видно, теплота, выделяемая при основном СФП ($\alpha' \rightarrow \beta'$), в 7 раз больше, чем теплота, поглощаемая при сопутствующих $\alpha \rightarrow \alpha'$ и $\beta' \rightarrow \beta$ ФП. Следует обратить внимание на то, что сумма изменяющейся части внутренней энергии кристалла в направлении нагрева примерно в 3 раза больше, чем в направлении охлаждения. Эти особенности можно объяснить так: вблизи СФП в области $\alpha_{405} \rightarrow \alpha'_{408}$ происходит слабое упорядочение гексагональной подрешетки Ag_2Te , на которое затрачивается небольшая энергия, полученная извне, затем происходит структурная перестройка $\alpha'_{408} \rightarrow \beta'_{418}$, при которой происходит выделение энергии внутри кристалла, а в области $\alpha'_{418} \rightarrow \beta'_{428}$ завершается полная перестройка кристалла на гранцентрированную кубическую решетку с поглощением энергии. Эти рассуждения находятся в соответствии с общим представлением о СФП [11], согласно которому при переходе кристалла с низкой симметрией в кристалл высокой симметрии основному переходу могут сопутствовать переходы типа смещения (разупорядочения подрешетки). Обнаружение двух четко выраженных ФП в направлении охлаждения

является подтверждением наличия в Ag_2Te дополнительного ФП. Отсутствие при этом третьего ФП, вероятно, связано со слишком малым его значением (1.3 Дж). Значительно меньшее изменение внутренней энергии кристалла в направлении охлаждения, чем в направлении нагрева (3 раза), можно связать с явлением гистерезиса, при котором происходит потеря энергии.

Список литературы

- [1] С.А. Алиев, З.Ф. Агаев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **25**, 241 (1989).
- [2] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **24**, 1389 (1989).
- [3] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **25**, 241 (1989).
- [4] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, Г.П. Пашаев. Неорг. матер., **29**, 1073 (1993).
- [5] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов. ФТТ, **40**, 1693 (1998).
- [6] С.А. Алиев, З.С. Гасанов, З.Ф. Агаев, Р.Д. Гусейнов. Изв. НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук, **5**, 81 (2002).
- [7] Б.Н. Ролов. *Размытые фазовые переходы* (1972).
- [8] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. *Физика размытых фазовых переходов*. Изв. Рост. ун-та (1983).
- [9] Б.Н. Ролов. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, **433** (1983).
- [10] С.А. Алиев, Д.Г. Араслы. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, **6**, 97 (1982).
- [11] М. Дж. Бергер. Кристаллография, **16**, 1084 (1971).

Редактор Л.В. Беляков

Hysteresis phenomena in Ag_2Te near and within the phase transition region

S.A. Aliev

Institute of Physics,
National Academy of Sciences,
1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Factors of electrical conductivity as well as those of Hall and thermal power have been investigated. A differential-thermal analysis of Ag_2Te samples both near and within phase transitions regions in directions of heating and cooling has been carried out. A large hysteresis loop has been observed. The results are interpreted within the framework of the theory of smeared phase transitions. It is shown, that agreement of experimental data with the theory is reached under the second approaching of a function of inclusion $L_2(T)$ and its derivative on temperature dL_2/dT .