

# Влияние флуктуаций на электронные и фононные процессы и термодинамические параметры $\text{Ag}_2\text{Te}$ и $\text{Ag}_2\text{Se}$ в области фазового перехода

© С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев<sup>†</sup>

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
1143 Баку, Азербайджан

(Получена 20 ноября 2006 г. Принята к печати 1 октября 2007 г.)

Исследованы температурные зависимости электропроводности  $\sigma$ , термоэдс  $\alpha$ , дифференциально-термического анализа  $\Delta T_y$ , теплопроводности  $\chi$ , температуропроводности  $\kappa$ , теплоемкости  $C_p$  в полупроводниках  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в области фазового перехода. На зависимостях  $\chi(T)$  обнаружены два экстремума: максимум в области перехода  $\alpha' \rightarrow \beta'$  и минимум в области  $\beta' \rightarrow \beta$ , обусловленные аналогичной зависимостью  $C_p(T)$ . Показано, что фазовые переходы  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  являются переходами смещения, а  $\alpha' \rightarrow \beta'$  — переходами реконструктивного типа. Установлено, что параметр неупорядоченности  $\eta$  в области фазового перехода в халькогенидах серебра сильно размыт, и поэтому разупорядочение фаз в точке фазового перехода неполное: 73, 62 и 48% в  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  соответственно. Рассчитаны минимальные объемы  $V_{\text{ph}}$  новых фаз и показано, что в переходах смещения  $V_{\text{ph}}$  больше, чем в переходах реконструктивного типа.

PACS: 64.70.Kb, 68.35.Rh, 72.10.Di, 72.20.Fr

## 1. Введение

В последнее время возрос интерес к двойным и тройным халькогенидам серебра, ведутся исследования тепловых, оптических, гальвано-терромагнитных свойств в квантовых и классически сильных магнитных полях [1–14]. Особый интерес вызывает исследование физических процессов, происходящих в области фазовых переходов (ФП) и вблизи нее. Актуальными считаются вопросы определения распределения сосуществующих фаз в области ФП, установление закономерности перехода одной фазы в другую, определение параметров ФП, позволяющие выявить область и степень размытия ФП и изучение явления гистерезиса [7–16]. Как известно, ФП, происходящие вследствие флуктуаций физического состояния вещества, обуславливают и все изменения физических свойств, происходящие в этой области. В феноменологической теории размытых ФП [15,16], основанной на теории гетерофазных флуктуаций, вводится функция включения фаз  $L$  и ее производная по температуре  $dL/dT$ , позволяющие в нулевом приближении  $L_0$  выявить область и степень размытия ФП, а в первом  $L_1$  и во втором  $L_2$  приближениях объяснить явление гистерезиса в области ФП [12]. Однако возможности функции включения этим не ограничиваются. По существу она позволяет определять изменение всех физических явлений системы, происходящих в области ФП. Следовательно, такая особенность  $L(T)$  незаменима в случаях, когда для проведения эксперимента требуются особые условия и установки, либо изучаемые изменения вообще не поддаются прямому экспериментальному измерению. В качестве примера можно указать на калориметрическое измерение теплоемкости  $\Delta C_p$  в области структурного ФП, при котором вследствие сильного изменения вну-

тренней энергии кристалла нарушается стационарность, которая сопровождается значительными погрешностями при вычислении  $\Delta C_p(T)$  и других термодинамических параметров. Сведения об этих параметрах важны сами по себе, но они необходимы и для выявления природы ФП [17–21], степени разупорядочения системы в области ФП, для определения источников неоднородностей, вызывающих флуктуации и для объяснения изменения других физических свойств в области ФП, являющихся основными вопросами физики ФП [22–27].

С целью решения этих задач, на примере  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  использованы экспериментальные данные по  $\sigma(T)$   $\text{Ag}_2\text{Te}$  [7] и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , теплопроводности  $\chi(T)$ , температуропроводности  $\kappa(T)$ , теплоемкости  $C_p(T)$   $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в области ФП, а также необходимые для их анализа некоторые теоретические аспекты размытых ФП [15,16].

## 2. Экспериментальные результаты

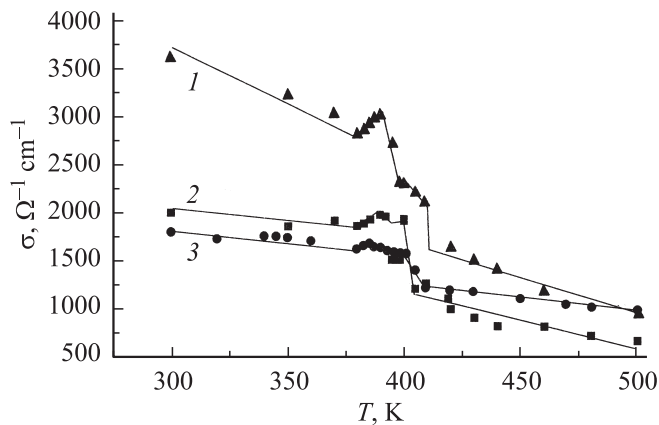
Для выявления природы обнаруженных новых ФП необходимо использовать количественные данные о термодинамических параметрах —  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ , теплоте ФП  $Q_0$ , определяемые по изменению внутренней энергии кристалла при ФП. Поэтому измерение тепловых явлений необходимо проводить в адиабатических условиях с высокой точностью. С этой целью в криостате, описанном в [22], была создана ячейка, позволяющая проводить ДТА и измерение других тепловых коэффициентов в адиабатических условиях с минимальными потерями тепла по измерительным проводам. При измерении  $T_y(T)$  температурный режим подбирался так, чтобы перепад температуры между эталоном и образцом  $\Delta T_y$  до ФП был минимальным, а скорость изменения температуры постоянной. Измерение перепада вдоль образца  $\Delta T_x$  проводилось дифференциальной термопарой,

<sup>†</sup> E-mail: farzali@physics.ab.az

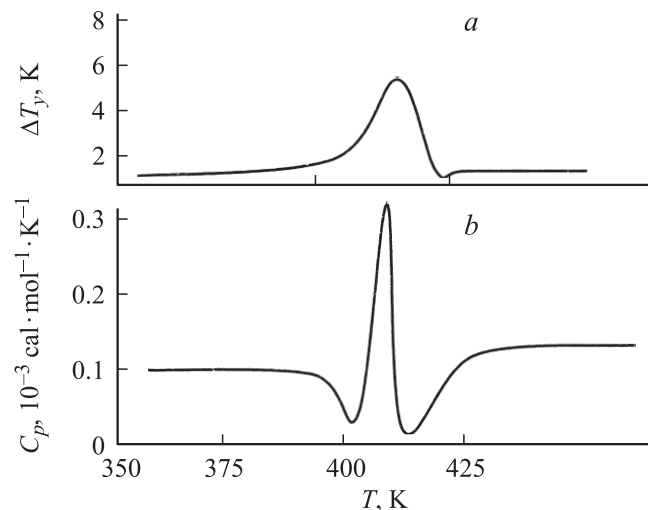
с электрически изолированным одним концом. Мощность нагревателя, создающая  $\Delta T_x$ , во всем интервале измерений поддерживалась постоянной. Это позволяло записать изменение  $\Delta T_x(N)$  с большой точностью.

На рис. 1 представлены температурные зависимости электропроводности  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Как видно, электронные процессы очень чувствительны к изменениям, происходящим во время ФП. На кривых  $\sigma(T)$   $\text{Ag}_2\text{Se}$  всех трех серий образцов до и после ФП проявляются дополнительные ФП. В области  $\alpha \rightarrow \alpha'$  перехода  $\sigma$  возрастает, а в области  $\alpha \rightarrow \beta'$  уменьшение  $\sigma$  намного слабее, чем это происходит в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [7].

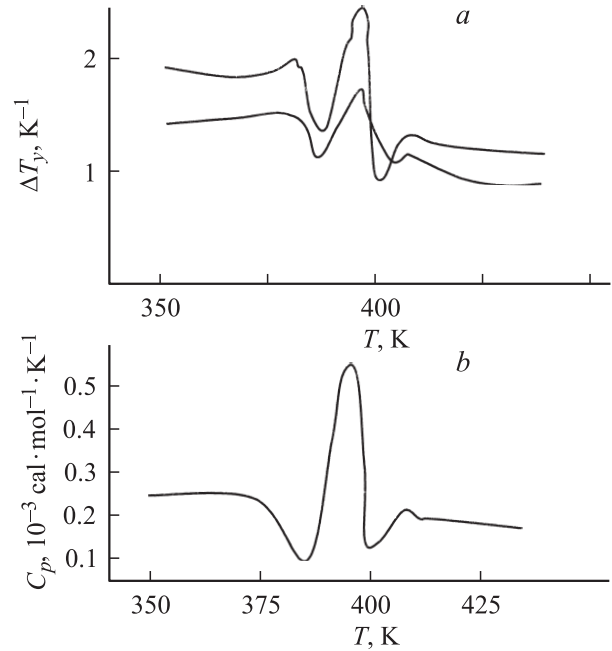
На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости  $\Delta T_y(T)$  для  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (рис. 2, *a*) и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (рис. 3, *a*). Как видно, до и после основного ФП происходят ФП, при которых образец незначительно охлаждается, а в области основного ФП происходит его существенное нагревание. Видно, что плато и максимумы  $\sigma(T)$  в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [7] и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  соответствуют температурам допол-



**Рис. 1.** Температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  в  $\text{Ag}_2\text{Se}$ : 1 — стехиометрический состав; 2 — с избытком Se; 3 — с избытком Ag.



**Рис. 2.** Температурная зависимость ДТА  $\text{Ag}_2\text{Te}$  с добавкой Ag: *a* —  $\Delta T_y(T)$ , *b* —  $C_p(T)$ .



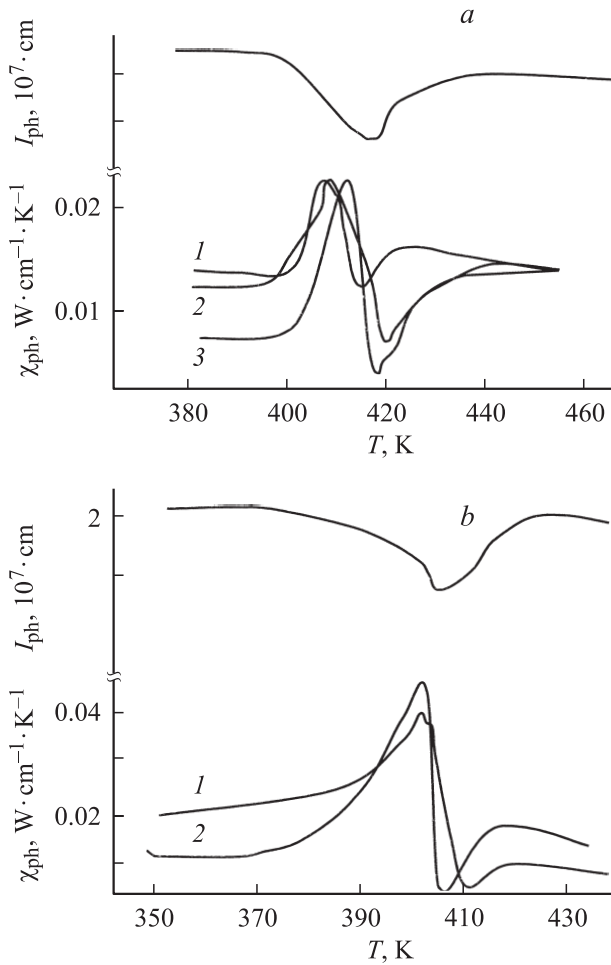
**Рис. 3.** Температурная зависимость ДТА  $\text{Ag}_2\text{Se}$ : *a* —  $\Delta T_y(T)$ , *b* —  $C_p(T)$ ; 1 — с избытком Se, 2 — с избытком Ag.

нительных ФП, а резкое уменьшение — основному структурному ФП.

Поскольку в кристаллах  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  электронная часть теплопроводности составляет значительную долю, их необходимо рассматривать в отдельности. Электронная теплопроводность рассчитана по соотношению Видемана-Франца ( $\chi_e = L\sigma T$ ) с учетом степени вырождения и механизма рассеяния электронов при их упругом характере взаимодействий. На рис. 4, *a* и *b* представлены зависимости  $\chi_{\text{ph}}(T)$  для  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (*a*) и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (*b*), на которых видны максимумы  $\chi_{\text{ph}}(T)$ . В области основного ФП и минимума при ФП  $\beta' \rightarrow \beta$ , но в области первого дополнительного ФП  $\alpha \rightarrow \alpha'$  аномалия  $\chi_{\text{ph}}$  не проявлялась. Видимо, это связано с резким возрастанием  $\chi_{\text{ph}}$  перед основным ФП и с температурной неоднородностью, вызванной перепадом  $\Delta T_x$ .

### 3. Обсуждение результатов

Исследованию теплопроводности  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  посвящен ряд работ [28–39], и наиболее ценные результаты получены по данным электронной части  $\chi_e$  [29,33–36]. Исследование фоновой теплопроводности в области ФП может дать новые сведения для выявления механизма ФП и влияния флуктуаций физического состояния при ФП на  $\chi_{\text{ph}}$ . Безусловно, наличие экстремумов  $\chi_{\text{ph}}(T)$  в области ФП связано с флуктуацией, происходящей в областях  $\alpha' \rightarrow \beta'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$ . Однако необходимо выяснить, флуктуация какого именно параметра оказывает действие на  $\chi_{\text{ph}}$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость фононой теплопроводности  $\chi_{\text{ph}}(T)$  и длины свободного пробега  $l_{\text{ph}}$ : *a* —  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , *b* —  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Известно, что  $\chi_{\text{ph}}$  выше температуры Дебая  $T > \theta_D$  определяется как

$$\chi_{\text{ph}} = \frac{1}{3} C_V l_{\text{ph}} v, \quad (1)$$

где  $C_V$  — теплоемкость 1 см<sup>3</sup> вещества,  $l_{\text{ph}}$  — длина свободного пробега фононов,  $v$  — средняя скорость звука в кристалле. Из (1) следует, что  $\chi_{\text{ph}}(T)$  определяется в основном зависимостями  $l_{\text{ph}}(T)$  и  $C_V(T)$  ( $v$  слабо зависит от  $T$ ). Если учесть, что при  $T > \theta_D$   $C_V(T)$  также слабо зависит от  $T$ , то  $\chi_{\text{ph}}(T)$  должен определяться  $l(T)$ . Однако в области ФП могут изменяться все три параметра, особенно  $C_V$ . Для определения  $l_{\text{ph}}(T)$  можно привлечь данные температурной зависимости температуропроводности  $\kappa(T)$ . Величины  $\chi_{\text{ph}}$  и  $\kappa$  связаны соотношением

$$\chi_{\text{ph}} = \kappa \rho C, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность кристалла,  $C$  — удельная теплоемкость. Если учесть, что  $C_V = \rho C$ , то из (1) и (2) следует, что

$$l_{\text{ph}} = \frac{3\kappa}{v}. \quad (3)$$

Учитывая, что  $v(T)$  при ФП изменяется незначительно (при комнатной температуре  $v = 3.5 \cdot 10^5$  см/с), тогда по формуле (3) можно определить  $l_{\text{ph}}(T)$ . Заметим, что температурный ход  $l_{\text{ph}}(T)$  почти совпадает с зависимостью  $\kappa(T)$  [29]. Видно (рис. 4), что зависимость  $l_{\text{ph}}(T)$  в области  $\alpha \rightarrow \beta$  не возрастает, но в области  $\beta' \rightarrow \beta$  проходит через минимум.

Следовательно, максимум  $\chi_{\text{ph}}$  в области  $\alpha' \rightarrow \beta'$  не связан с изменением длины свободного пробега. Поэтому возникает необходимость в определении  $C_p(T)$  в области ФП.

Определение  $C_p$  проведено по данным ДТА  $\Delta T_y(T)$  в области ФП с использованием функции включения фаз в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Известно, что удельная теплоемкость при ФП определяется как

$$C_p(T) = C_{p0}(T) + C(T), \quad (4)$$

где  $C_{p0}$  — удельная теплоемкость до ФП,  $C$  — ее изменяемая часть при ФП, которая определяется как

$$C'_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}, \quad Q = Q_0 L_0(T). \quad (5)$$

Здесь  $Q_0$  — теплота ФП,  $L_0(T)$  — функция включения, определяемая в нулевом приближении [15,16] как

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

Здесь  $a_0$  — температурная постоянная РФП, характеризующая степень размытия ФП, зависящая от объема возможных флуктуаций, энергии и температуры ФП —  $T_0$ . Из (5) с учетом выражения для  $dL_0/dT$  [15] можно получить

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

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

$$C_p = C_{p0} + \frac{Q_0 a_0}{2m} \frac{1}{1 + \text{ch}[-a_0(T - T_0)]}. \quad (8)$$

По данным  $\Delta T_y(T)$  были вычислены  $T_0$  и  $a_0$  для каждой фазы  $\text{Ag}_2\text{Te}$  [7] и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Методика определения других параметров ФП описана в работах [7–10,12]. В дальнейших вычислениях будут использованы некоторые данные из этих работ. На рис. 2 и 3 представлены зависимости  $C_p(T)$  для  $\text{Ag}_2\text{Te}$  (рис. 2, *b*) и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (рис. 3, *b*), вычисленные по формуле (8). Как видно, температурная зависимость  $C_p(T)$  качественно напоминает зависимость  $\Delta T_y(T)$ . В области  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$   $C_p(T)$  проходит через минимумы, а в области  $\alpha' \rightarrow \beta'$  через острый максимум.

Эти данные позволяют заключить, что экстремумы на  $\chi_{\text{ph}}(T)$  обусловлены аналогичной зависимостью  $C_p(T)$ , но в области  $\beta' \rightarrow \beta$  на  $\chi_{\text{ph}}(T)$  оказывает влияние и минимум  $l_{\text{ph}}(T)$ . Из данных  $\Delta T_y(T)$ ,  $\sigma(T)$ ,  $\chi(T)$  и  $C_p(T)$  также следует, что в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$

структурному ФП  $\alpha' \rightarrow \beta'$  сопутствуют ФП  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta \rightarrow \beta'$ . В целом ФП  $\alpha \rightarrow \beta$  в этих кристаллах происходят по схеме  $\alpha_{398} \rightarrow \alpha'_{408} \rightarrow \beta'_{416} \rightarrow \beta_{425\text{K}}$  для  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\alpha_{382} \rightarrow \alpha'_{392} \rightarrow \beta'_{399} \rightarrow \beta_{406\text{K}}$  для  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Для выявления природы обнаруженных ФП необходимо определить еще количественное изменение некоторых термодинамических параметров в области ФП. Согласно теории РФП, по известному значению  $L_0$  можно определить характер температурных зависимостей аномальной части энтропии и удельной изобарической теплоемкости  $C_P$  как

$$S_a = \Delta S L_0 \quad \text{и} \quad C_{Pa} = C_{p0} + \Delta C_P L_0 + T \cdot \Delta S \frac{dL_0}{dT}, \quad (9)$$

а изменение энтальпии  $\Delta H$  приравнять количеству тепла  $Q_0$  на один моль, вычисленному по данным ДТА. Результаты вычислений показали, что в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  изменение значений термодинамических параметров ( $Q_0$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $C_P$ ) в фазах  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  намного меньше, чем при ФП  $\alpha' \rightarrow \beta'$ . Это означает, что в области  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  переходов перестройка решетки происходит без изменения объема (или плотности) кристалла, а при СФП  $\alpha' \rightarrow \beta$  происходит сильное изменение внутренней энергии. Из этих фактов вытекает, что в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  без разрыва существующих связей  $\alpha$ -фаза не может переходить в  $\beta$ -фазу и наоборот. Из данных  $\Delta S$  получено, что в областях  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$   $\Delta S < R \ln 2$ , что соответствует фазовым переходам типа смещения [17–21], при которых атомы в решетке слегка смещаются от их первоначальных положений, но не приводят к значительному изменению симметрии кристаллической структуры. Иногда такие переходы относят к ФП II рода, однако в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  значения  $\Delta S$  и  $\Delta H$  в точке ФП —  $T_0$  отличны от нуля, что указывает на их принадлежность к ФП I рода. Данные  $\Delta S$  в области  $\alpha \rightarrow \beta$  удовлетворяют условию  $\Delta S > R \ln 2$ , подтверждающему принадлежность его к ФП реконструктивного типа [17–21]. Эти данные находятся в согласии со структурными исследованиями [40–42].

Среди параметров, описывающих ФП, параметр упорядочения  $\eta$ , характеризующий физическое состояние фаз в области ФП, занимает особое место.

Согласно классической теории ФП, параметр  $\eta$  принято считать для упорядоченной системы  $\eta \neq 0$ , а для неупорядоченной  $\eta = 0$ . В такой интерпретации  $\eta$  ФП следует понимать как переход системы фаз из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Параметр  $\eta$  зависит от  $T$  (при  $P = \text{const}$ ), в точке ФП —  $T_0$  достигает нулевого значения и упорядочение исчезает. Однако в общем случае изменение  $\eta(T)$  в области ФП может происходить как скачкообразно, так и непрерывно. Эти вопросы рассмотрены в работах Ландау [42,43], в которых он развил свою теорию для ФП II рода, считая их физически более интересными. Но отмечается, что основные положения ее применимы и для других ФП. Приняв во внимание малое значение  $\eta$  вблизи  $T_0$ ,

разлагая термодинамический потенциал  $\Phi$ , зависящий от  $\eta$ , получено

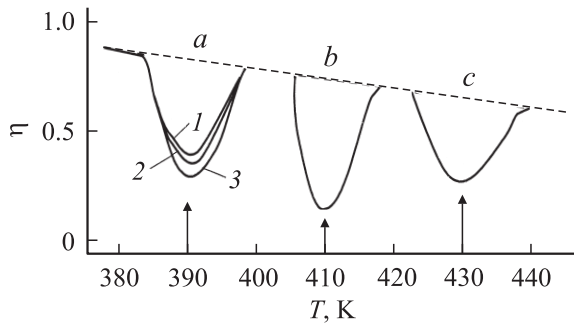
$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_0 \eta^2 + \beta_0 / 2 \eta^4, \quad (10)$$

где  $\Phi_0$  — термодинамический потенциал неупорядоченной фазы,  $\alpha_0 > 0$  и  $\beta_0 > 0$  — коэффициенты разложения. Используя условия равновесия для термодинамического потенциала упорядоченной фазы  $\Phi$  для квадратичного члена, получено

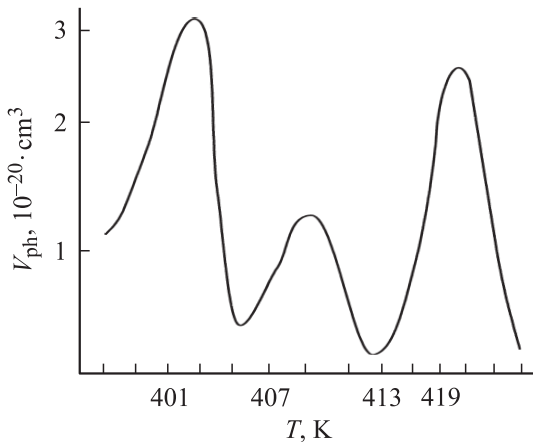
$$\eta^2(T) = \alpha_0 / \beta_0 (T_0 - T) \quad (11)$$

— основное уравнение теории Ландау для ФП-II. Здесь  $\beta_0 > 0$  вблизи  $T_0$  не зависит от  $T$ ,  $\alpha_0 > 0$ , но имеет слабый температурный ход.

Известно, что в твердых телах, обладающих ФП, наличие различного рода микронеоднородностей приводит к размытию ФП и некоторых термодинамических параметров. Данный вопрос обсуждается в работе [15] и для его решения предлагается использовать модель элементарных подсистем (ЭП). С этой целью следует вблизи температуры  $T_0$  систему фаз разбить на большое число ЭП с одинаковыми объемами  $V_0$ . Система характеризуется макроскопическими температурами  $T$  и  $T_0$ . При этом отдельные ЭП обладают температурой  $\tau$ , отличной от  $T$  всего образца. Если изменение  $T$  идет медленно, то при каждом значении  $T$  будет происходить определенное распределение ЭП по локальным температурам. Для удобства вычислений локальная температура ЭП  $\tau$  отсчитывается от средней  $T$  как  $\theta = T - \tau$ . Обозначим через  $dW(0)$  вероятность нахождения ЭП в пределах от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$  и введем функцию плотности  $\varphi(\theta)$ , для вычисления которой привлечена теория малых флуктуаций с постоянным параметром  $\nu$ , характеризующим данное распределение. Получены громоздкие выражения для  $\eta^2(T)$  (при  $\tau > 0$  и  $\tau < 0$ ), содержащие параметры флуктуаций  $\nu$ , термодинамический потенциал упорядоченной фазы  $\Phi$ , локальные температуры зародышей  $\tau$ , произвольно выбранную термодинамическую величину  $X$ , значения которых, в отличие от теоретических оценок  $\eta(T)$  [15], для конкретного кристалла трудно определить. Поэтому наша задача сводится к выбору способа для определения  $\eta$  и степени его размытия в области ФП халькогенидов серебра. В принципе модель ЭП можно применить к ним, считая  $\alpha$ -фазу до перехода упорядоченной, а подключение зародышей  $\beta$ -фазы в каждой точке ФП за ЭП, создающие неупорядоченность и обладающие локальными температурами  $\theta = T - \tau$ . Но при этом значения перечисленных параметров пришлось бы использовать без обоснования на это. Однако известно, что характерные особенности ФП и их тонкая структура яснее обнаруживаются с помощью физических величин, связанных с производными параметров, характеризующих ФП. В частности, одним из таких параметров является функция включения  $L_0$  и температурная скорость ФП  $dL_0/dT$  [7–10,15].



**Рис. 5.** Температурная зависимость параметра упорядоченности  $\eta(T)$ : *a* —  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , *b* —  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , *c* —  $\text{Ag}_2\text{S}$ ;  $n, \text{см}^{-3}$ . 1 —  $3 \cdot 10^{18}$ , 2 —  $6.2 \cdot 10^{18}$ , 3 —  $2.3 \cdot 10^{19}$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость минимального объема  $V_{\text{ph}}$  новой фазы, в котором происходит ФП в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  с избытком  $\text{Ag}$ .

Для халькогенидов серебра величины  $L_0$  и  $dL_0/dT$  исследованы в [7–10] и показано, что ФП в них сильно размыты. Поэтому размытие параметра  $\eta$  в области ФП можно учесть введением  $dL_0/dT$  в формулы (11) или (6.232) и (6.233) работы [15] в виде

$$\begin{aligned} \eta^2(T) &= \frac{\alpha_0}{\beta_0} \left( \frac{dL_0}{dT} \right)^{-1} \\ &= \frac{\alpha_0}{\beta_0} \frac{2}{a_0} \{1 + \text{ch}[a_0(T - T_0)]\}^{-1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда температурную зависимость  $\eta(T)$  можно определить по формуле (12), совпадающей с формулой (11) в упорядоченной области. На рис. 5 представлены результаты расчета для образцов  $\text{Ag}_2\text{Te}$  с избытком  $\text{Te} \approx 0.75 \text{ ат\%}$  (*b*) и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  с избытком  $0.1 \text{ ат\% Se}$  (*a*) и  $\text{Ag}_2\text{S}$  (*c*), приведенных в областях СФП ( $\alpha' \rightarrow \beta'$ ) с использованием параметров  $a_0$  и  $dL_0/dT$ . При расчетах  $\beta_0$  принимался постоянным, а  $\alpha_0(T)$  подбирался аналогично теоретическим расчетам [15]. Отношение  $\alpha_0/\beta_0$  в области ФП на  $\eta(T)$  не оказывало ощутимого влияния. Как видно из рисунка, изменение  $\eta(T)$  при ФП имеет не резко скачкообразный вид, охватывает

широкий интервал  $\Delta T$ , вблизи точки  $T_0$  сильно размывается и при  $T_0$  не достигает нуля. Все это указывает на сильное размытие параметра упорядоченности и означает, что разупорядочение системы фаз при ФП в халькогенидах серебра происходит не полностью, в  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  оно достигает только 73, 62 и 48% соответственно. В случае  $\text{Ag}_2\text{Se}$  обнаружено увеличение степени размытия  $\eta$  с ростом концентрации электронов (рис. 6).

Размытие ФП в твердых телах является одним из ключевых вопросов физики фазовых превращений. Основной причиной, обуславливающей размытие ФП, является флуктуация физического состояния, возникающая при ФП. В работах [7–10,12] исследованы многие аспекты размытия ФП в  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Однако вопрос о микро неоднородностях, вызывающих флуктуации в области ФП в халькогенидах серебра, не обсуждался. Считаем, что определение минимального объема новой фазы, в котором происходит ФП, и его температурного распределения в области каждого обнаруженного ФП может дать полезные сведения для исследования ФП в халькогенидах серебра в целом.

Согласно теории гетерофазных флуктуаций [15], температурная постоянная  $a_0$  связана с минимальным объемом новой фазы  $V_{\text{ph}}$  внутри старой соотношением

$$a_0 = V_{\text{ph}} \frac{Q_0}{kT_0^2}, \quad (13)$$

где  $Q_0$  — теплота ФП в единице объема.

Количество тепла, выделяемое или поглощаемое при ФП, можно определить по данным ДТА  $\Delta T_y(T)$  как [7,27]

$$Q_0 = \frac{khbM}{vm}, \quad (14)$$

где  $h$  и  $b$  — высота и ширина пика на половине максимума или минимума  $\Delta T_y(T)$ ,  $M$  — молекулярная масса,  $v$  — скорость нагрева и  $m$  — масса образца. Учитывая соотношения (7) и (13), температурную зависимость  $V_{\text{ph}}(T)$  можно рассчитать по формуле

$$V_{\text{ph}}(T) = \frac{kT^2 a_0}{Q_0} \frac{a_0}{2} \frac{1}{1 + \text{ch}[-a_0(T - T_0)]}. \quad (15)$$

На рис. 6 представлены температурные зависимости  $V_{\text{ph}}(T)$  для трех последовательных ФП для  $\text{Ag}_2\text{Te}$ . Как видно,  $V_{\text{ph}}(T)$  достигает максимума в точке ФП  $T = T_0$  и по мере отдаления  $T$  от  $T_0$  асимптотично убывает. Аналогичная зависимость  $V_{\text{ph}}(T)$  наблюдается и для  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Из температурной зависимости  $V_{\text{ph}}(T)$  вытекает, что минимальный объем зародыша  $\alpha'$ -фазы внутри  $\alpha$ -фазы и  $\beta$ -фазы внутри  $\beta'$ -фазы больше, чем  $\beta'$ -фазы внутри  $\alpha'$ -фазы, т.е. при ФП типа смещения  $\alpha \rightarrow \alpha'$  и  $\beta' \rightarrow \beta$  минимальный объем новых фаз, в которых происходит ФП, больше, чем при реконструктивном ( $\alpha' \rightarrow \beta'$ ) ФП.

По мере отдаления от ФП в кристаллах  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в качестве источников, вызывающих флуктуацию

состояния фаз в области их сосуществования, следует отметить температурные неоднородности, связанные с изменением внутренней энергии кристалла, а также неоднородности, обусловленные сильно отличающимися структурами  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и поликристаллическостью низко-температурных  $\alpha$ -фаз  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

## Список литературы

- [1] A.A. Abrikosov. Phys. Rev. B, **58**, 2788 (1998).
- [2] R. Xu, A. Husman, T.F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J.E. Enderbya, P.B. Littlewood. Nature (London), **390**, 57 (1997).
- [3] Z. Ogoreli, A. Hamric, M. Bastellic. Europhys. Lett., **46** (1), 56 (1999).
- [4] H.S. Schnuders, M.L. Saboungi. Appl. Phys. Lett., **76** (13), 1710 (2000).
- [5] I.S. Chupracov, K.H. Dahman. Appl. Phys. Lett., **72**, 2165 (1998).
- [6] P. Mayumdzaz, P.B. Littlewood. Nature (London), **395**, 479 (1998).
- [7] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов. ФТТ, **40** (9), 1693 (1998).
- [8] С.А. Алиев, З.С. Гасанов, З.Ф. Агаев, Р.Д. Гусейнов. Изв. НАН Азерб. Сер. физ.-мат. и техн. наук, **5**, 81 (2002).
- [9] S. Aliev, Z. Gasanov. Abhandlungen WGB (Berlin), **3**, 98 (2003).
- [10] S. Aliev, Z. Gasanov, Z. Agayev, R. Guseynov. Abhandlungen WGB (Berlin), **3**, 103 (2003).
- [11] S. Aliev, Z. Agayev. Abhandlungen WGB (Berlin), **3**, 275 (2003).
- [12] С.А. Алиев. ФТП, **38** (7), 830 (2004).
- [13] Ф.Ф. Алиев, Э.М. Керимова, С.А. Алиев. ФТП, **36** (8), 932 (2002).
- [14] Ф.Ф. Алиев. ФТП, **37** (9), 1082 (2003).
- [15] Б.Н. Ролов. *Размытые фазовые переходы* (Ростов н/Д, Изд-во Рост. ун-та, 1972).
- [16] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. *Физика размытых фазовых переходов* (Ростов н/Д, Изд-во Рост. ун-та, 1983).
- [17] Ф.Ф. Алиев. Докл. НАН Азерб., № 3–4, 80 (1999).
- [18] С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. ФТТ, **44** (2), 365 (2002).
- [19] С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёрров. ФТТ, **45** (8), 1497 (2003).
- [20] С.В. Мельникова, В.А. Гранкина. ФТТ, **46** (3), 500 (2004).
- [21] И.Н. Флёрров, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. ФТТ, **47** (4), 696 (2005).
- [22] С.А. Алиев, Д.Г. Араслы. Изв. АН Азерб. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **6**, 97 (1982).
- [23] С.А. Алиев, З.Ф. Агаев. Неорг. матер., **19**, 2050 (1983).
- [24] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Неорг. матер., **21** (11), 1869 (1985).
- [25] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Неорг. матер., **25** (2), 241 (1989).
- [26] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, Г.П. Пашаев. Неорг. матер., **29** (8), 1073 (1993).
- [27] A.S. Okhotin. Phys. Status Solidi, **36**, 443 (1969).
- [28] Г.Б. Абдуллаев, М.И. Алиев, С.А. Алиев, Д.Г. Араслы, Н.А. Вердиева, Р.А. Гусейнов. Препринт ИФ АН АзССР (Баку, 1974).
- [29] А. Айвазов, А.С. Охотин, А.Ф. Гудеев. Изв. вузов. Физика, вып. 4, 128 (1971).

- [30] О.П. Астахов. Неорг. матер., **10** (9), 1614 (1974).
- [31] С.А. Алиев, У.Х. Суюнов, М.И. Алиев. ФТП, **6**, 777 (1972).
- [32] С.А. Алиев, У.Х. Суюнов, Д.Г. Араслы, М.И. Алиев. ФТП, **7** (6), 1081 (1973).
- [33] S.A. Aliev, U.X. Suyunov, M.I. Aliev. *Int. Conf. on Phonon Scat. in Solids* (Paris, 1972) p. 162.
- [34] С.А. Алиев, У.Х. Суюнов, М.И. Алиев. ФТП, **7** (10), 2024 (1973).
- [35] С.А. Алиев, У.Х. Суюнов, М.И. Алиев. ФТП, **6** (14), 777 (1973).
- [36] М.Г. Рамазанзаде, С.А. Алиев, Н.А. Вердиева, А.М. Агаев. Изв. вузов. Физика, вып. 10, 27 (1981).
- [37] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов. Неорг. матер., **26** (8), 1767 (1990).
- [38] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Изв. вузов. Физика, вып. 6, 41 (1990).
- [39] Г.А. Ахундов, Г.Б. Абдуллаев. В сб.: *Вопросы металлургии и физики полупроводников* (Баку, Элм, 1961) с. 104.
- [40] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979).
- [41] *Термодинамические константы веществ* (М., 1972) т. 6.
- [42] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (М., Наука, 1964).
- [43] Л.Д. Ландау. ЖЭТФ, **7**, 19 (1937). [L. Landau. Phys. Zs. Sowjet, **11**, 26 (1937)].

Редактор Л.В. Беляков

## Fluctuation influence on electron and phonon processes and on thermodynamical parameters of $\text{Ag}_2\text{Te}$ and $\text{Ag}_2\text{Se}$ in the phase transition region

S.A. Aliev, F.F. Aliev

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

**Abstract** There have been investigated temperature dependencies of electrical conductivity  $\sigma$ , thermal power  $\alpha$ , thermal conductivity  $\chi$ , differential thermal analysis  $\Delta T_y$ , thermal diffusion  $\kappa$  and heat capacity  $C_p$  of  $\text{Ag}_2\text{Te}$  and  $\text{Ag}_2\text{Se}$  hither phase transition. A maximum on curves  $\chi(T)$  in  $\alpha' \rightarrow \beta'$  phase transition and a minimum in  $\beta' \rightarrow \beta$  transition have been found, these extrema's positions are correlated with  $C_p(T)$ . Phase transitions  $\alpha \rightarrow \alpha'$  and  $\beta' \rightarrow \beta$  are shown to be the shift-type and the structural-type those respectively. It's established that disorder parameter  $\eta$  around phase transition in Ag chalcogenides is badly blurred and runs into 73, 62 and 48% in  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  respectively. There have been calculated minimal volumes  $V_{\text{ph}}$  of the new phases, it is shown that  $V_{\text{ph}}$  in the shift-type transition exceeds that in the structural-type transition.