



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 88-91
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

О КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТАХ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

КАМИЛОВ И.К., ДАУНОВ М.И., АРСЛАНОВ Т.Р., БАТДАЛОВ А.Б., ДАУНОВА Д.М.

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН
Россия, 367003, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94.
E-mail: kamilov-i@iwt.ru*

С целью эффективного исследования кинетических коэффициентов в твердых телах в области фазового превращения по данным эксперимента развита модель гетерофазной структуры - эффективная среда на основе модифицированного метода эффективной среды и теории протекания. Проанализированы экспериментальные результаты в n-InAs, n-GaAs и высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{6,9}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] был сделан вывод о том, что при фазовом переходе первого рода к линии равновесия по обе стороны примыкают области сосуществования фаз, ограниченной линиями абсолютной неустойчивости фаз. Вариант схематической диаграммы приведен на рис. 1, где

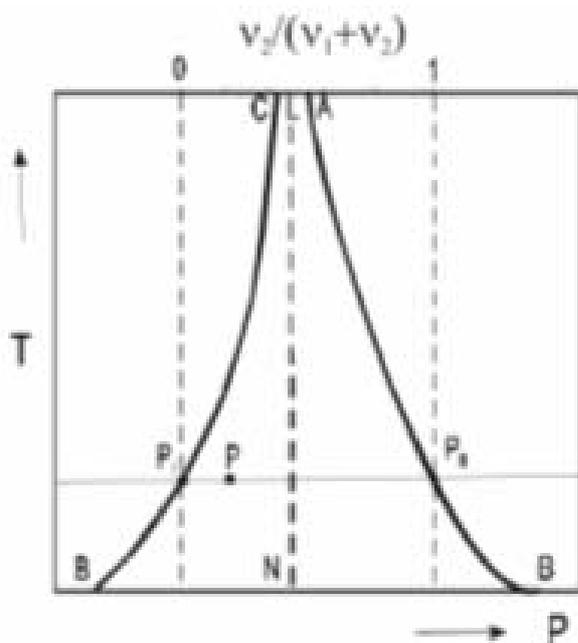


Рис. 1. Модельная Т-Р диаграмма [2].

LN - линия равновесия фаз I и II в координатах T и P; AB - линия абсолютной неустойчивости фазы I относительно фазы II; CB - абсолютной неустойчивости фазы II относительно фазы I), v_1 и v_2 - относительные объемные доли фаз I и II. При фиксированной температуре в интервале давлений (P_I , P_{II}) реализуется устойчивое двухфазное метастабильное равновесие. Степень превращения в области сосуществования фаз определяется положением точки P относительно P_I и P_{II} и при фиксировании термодинамических условий достигается весьма быстро и далее остается неизменной при сколь угодно длительной выдержки (рис 2). Аналогичным образом протекают фазовые переходы второго рода в неупорядоченных системах, например, в ферромагнитном сплаве и высокотемпературных сверхпроводниках, причем усиление беспорядка вводит к уширению области фазового превращения. Эффект этот четко наблюдается в экспериментах при высоких давлениях, когда по тем или иным причинам нарушается однородность давления, действующего на образец, что зависит от устройства аппарата высокого давления, среды, передающей давление (жидкость, твердое тело), скорости генерирования давления и т.д.

На примере GaAs наглядно видно как расширяется область превращения при переходе от объемного кристалла к наноструктуре [3] (рис 3).

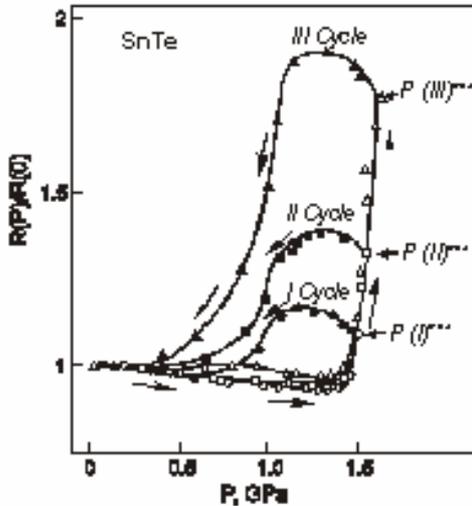


Рис.2. Зависимость нормализованного сопротивления от всестороннего давления SnTe (I, II, III - циклы увеличения - уменьшения давления) при 300 К.

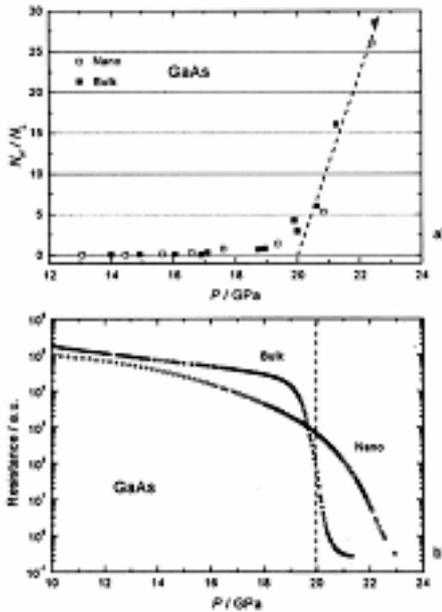


Рис.3. Исследования монокристалла и наноструктуры GaAs в области фазового перехода под давлением при 300 К [3]. (а) методом рентгеновской дифракции N_H и N_L - отношение числа делений экстремума [100] орторомбической фазы высокого давления и экстремума [111] кубической фазы низкого давления соответственно. (б) резистометрическим методом.

Отметим, что из-за флуктуации температуры, давления и дефектов различной природы в реальных твердых телах всегда присутствует беспорядок той или иной степени. Итак, фазовые переходы в твердом теле, как правило, протекают таким образом, что сначала в исходной фазе возникают зародыши новой фазы, которые растут, взаимодействуют и образуют сложную гетерофазную структуру.

Очевидна актуальность разработки математической модели, позволяющей рассчитать эффективные кинетические коэффициенты в области превращения и характеристические параметры перехода. Очевидно также, что подобная модель должна являться синтезом метода эффективной среды, адекватной вдали от критической области, и теории протекания, которая является асимптотически точной [4, 5].

2. МОДЕЛЬ ГЕТЕРОФАЗНАЯ СТРУКТУРА – ЭФФЕКТИВНАЯ СРЕДА (ГСЭС).

Для математического описания фазового перехода диэлектрик (низкопроводящая фаза I) - металл (высокопроводящая фаза II) (термины «диэлектрик» и «металл» условны) предлагается использовать модифицированный метод эффективной среды и теорию протекания. В качестве характеристического экспериментального параметра выбрана электропроводность, так как методика измерения и задача о вычислении электропроводности являются простейшими.

Будем исходить из известных выражений для удельного сопротивления, теплопроводности и термоэдс полученные для гетерогенных систем [6-9]:

$$\rho = \frac{\sum_i \rho_i \cdot v_i \cdot f_i}{\sum_i v_i \cdot f_i}, \quad f_i = \frac{3 \cdot \rho}{A_i \cdot \rho + (3 - A_i) \cdot \rho_i}, \quad (1)$$

$$\lambda^{-1} = \frac{\sum_i v_i \cdot \lambda^{-1} \cdot f_i(\lambda)}{\sum_i v_i \cdot f_i(\lambda)}, \quad f_i(\lambda) = \frac{3 \lambda_i}{A_i v_i + (3 - A_i)}, \quad (2)$$

$$Q = \frac{\sum_i v_i \cdot Q_i f_i \cdot \lambda^{-1} f_i(\lambda)}{\sum_i v_i \cdot f_i \cdot \lambda^{-1} f_i(\lambda)} \quad (3)$$

Здесь i -номер фазы, A_i - коэффициенты, учитывающие конфигурацию включений фаз, ρ_i , λ_i , Q_i и v_i - соответствующие удельные сопротивления, теплопроводности, термоэдс и объемные относительные доли фаз. При коэффициенте A_i равном соответственно 0, 3 и 1 конфигурация фаз нитевидная (параллельное электрическое соединение фаз), слоистая (последовательное электрическое соединение фаз) и сферическая. Предполагается, что коэффициенты A_i различны для разных фаз и зависят от степени превращения, возмущающее воздействие носит изотропный характер, фазовое превращение в кристалле происходит без нарушения сплошности и пластической деформации кристаллической решетки, т.е. составляющие систему фазы являются когерентными [10], образец является макроскопически однородным (отсутствует корреляция в распределении неоднородностей).

При фазовых превращениях $I \rightleftharpoons II$ в начальный момент для зародышей фаз II ($I \rightarrow II$) и I ($II \rightarrow I$) адекватным является сферическое приближение и $A_{II}=1$, ($I \rightarrow II$), $A_I=1$ ($II \rightarrow I$). Очевидно также, что при $A_I=3$ ($I \rightarrow II$) и $A_{II}=0$ ($II \rightarrow I$) формируются соответственно электроизолирующие слои перпенди-

кулярные и электропроводящие каналы параллельные электрическому полю. Таким образом, на границах превращения при $I \rightarrow II$ $A_I=3$, $A_{II}=1$ и при $II \rightarrow I$ $A_I=1$, $A_{II}=0$ между граничными значениями для коэффициентов A_I и A_{II} использована линейная аппроксимация, которая в случае коэффициента A_{II} усилена введением подгоночного параметра n , учитывающего вероятность формирования бесконечно протяженной области пространства высокопроводящей фазы (бесконечного кластера).

С учетом вышесказанного для $0 \leq \alpha \leq 1$ и $0 \leq v \leq 1$, где $\alpha = \sigma(I)/\sigma(II)$, $\sigma(I)$ и $\sigma(II)$ - удельные электропроводности I и II фаз, v - объемная относительная доля высокопроводящей фазы II, имеем:

$$A_I = 1 + 2 \cdot (1 - v) \cdot (1 - v)^n; \quad A_{II} = \alpha + (1 - \alpha) \cdot (1 - v)^n \quad (4)$$

Используя соотношения (1) и (2), получим уравнения:

$$(3 - k)y^2 - By - k\alpha = 0, \quad (5)$$

$$kx^2 + Bx + (k - 3)\alpha = 0,$$

где $y = \sigma/\sigma(II)$, $x = \sigma(I)/\sigma$, $B = 3v - k + \alpha[3 \cdot (1 - v) - k]$,

$$k = (1 - \alpha) \cdot \left[(1 - v)^{n+1} - 2(1 - v)^2 + (1 - v) \right] + 1$$

Согласно выражениям (4) - (5) в критической точке при $\alpha=0$ $A_{II} = (3 - A_I)v_c(1 - v_c)^{-1}$ и $(1 - v_c)^{n+1} = 2v_c$, коэффициенты $B=0$ и $k=3v_c$. Отметим, что величина подгоночного параметра n определяется топологией системы и не зависит от отношения электропроводностей исходной и конечной фаз $\alpha = \sigma(I)/\sigma(II)$. В различных континуальных задачах теории протекания и при применении различных численных методов расчета в критической точке $v_c = 0.17 \pm 0.01$ [4]. Положив $v_c = 0.17$, определим величину подгоночного параметра $n=14.3$. Пороговая величина эффективной проводимости при $0 \leq \alpha \leq 1$ и $v=v_c$ определяется выражением:

$$y_c = \frac{\alpha(2 - k_c) + \sqrt{[\alpha \cdot (2 - k_c)]^2 + 4 \cdot \alpha \cdot k_c \cdot (3 - k_c)}}{2(3 - k_c)} \quad (6)$$

При увеличении α от 0 до 1 пороговые величины y_c и x_c так же растут от 0 до 1.

При $\alpha \neq 0$ и $\alpha < 1$ в критической точке коэффициент $B \neq 0$. Учитывая это, можно получить аналитическое выражение для проводимости в критической точке, справедливое для $\alpha < 0.1$:

$$y_c \cong \sqrt{\alpha} \sqrt{v_c / (1 - v_c)} \approx 0.45 \sqrt{\alpha}, \quad (v_c = 0.17) \quad (7)$$

$$x_c \cong \sqrt{\alpha} \sqrt{(1 - v_c) / v_c} \approx 2.21 \sqrt{\alpha}$$

С целью количественного анализа теплопроводности и термоэдс в твердых телах в области фазового превращения использованы известные выражения (2), (3), полученные в приближении эффективной среды, и подходы, аналогичные использованным выше при рассмотрении электропроводности. Для двухкомпонентной системы имеем:

$$kz^2 + Bz + (k - 3)\beta = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\gamma - a}{a - 1} = \frac{v}{(1 - v)} \frac{(\alpha - x)}{(x - 1)} \frac{(\beta^{-1} - 1)}{(1 - z)} \quad (9)$$

Здесь; $z = \lambda_I/\lambda$; $\beta = \lambda_I/\lambda_{II}$; $\gamma = Q_{II}/Q_I$; $a = Q/Q_I$; коэффициенты k и B - см. (5) с заменой α на β ; λ и Q - эффективные величины теплопроводности и термоэдс; λ_I , λ_{II} , Q_I , Q_{II} - теплопроводность и термоэдс соответственно I и II фаз.

Из (1) и (5) следует, что при $v < v_c$ когда $\alpha \ll 1$ и $\gamma \ll 1$, $\rho \sim Q$.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.

На рис. 3-6 приведены экспериментальные данные для полупроводников n-типа InAs, GaAs и в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ и результаты их количественного анализа в рамках модели ГСЭС.

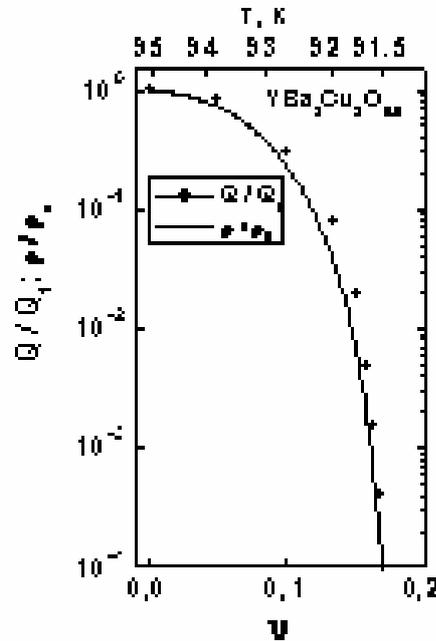


Рис.4. Температурные зависимости нормализованных удельного сопротивления и термоэдс от относительной объемной доли высокопроводящей фазы в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{6.9}$.

По характеру зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $Q(T)$ при $T < 100$ К до критической температуры $T_c = 91.5$ К в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ можно наблюдать появление избыточной проводимости и убывание Q обусловленные возникновением включений сверхпроводящей фазы II (рис.4). Кроме того из (1)-(3) следует:

$$\frac{Q_I}{Q} = \frac{1}{L} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) + 1 \cong \frac{1}{x}, \quad L = \frac{A_{II}(\lambda)\lambda_{II} + [3 - A_{II}(\lambda)]\lambda}{A_I(\lambda)\lambda_I + [3 - A_I(\lambda)]\lambda} \quad (10)$$

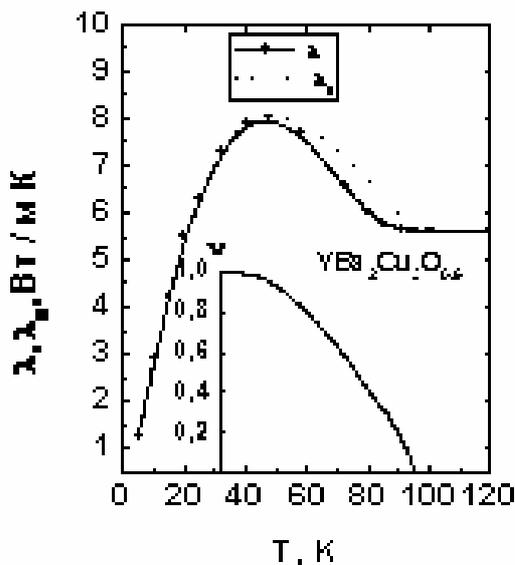


Рис.5. Температурные зависимости эффективной теплопроводности (λ), теплопроводности (λ_{II}) и относительной объемной доли высокопроводящей фазы (ν) в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{6.9}$.

где L слабо зависящая от температуры функция ($L \approx 1$) (рис. 4). Коэффициенты $A_I(\lambda)$ и $A_{II}(\lambda)$ – см. (4) с заменой α на β . В критической точке $T=T_C$, где $\nu=\nu_C=0.17$ и $\rho=Q=0$, по λ , λ_I и (8) вычислено λ_{II} . При $T < T_C$ по $\lambda(T)$ и (8) рассчитаны $\lambda_{II}(T)$. Таким образом, область превращения в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ нормальная фаза – сверхпроводящая фаза простирается от 95 К до 30 К (рис.5). В случаях, когда $\sigma_I/\sigma_{II} > 0$, например, при структурных фазовых переходах в полупроводниках под давлением в критической точке, соответствующей давлению $P=P_C$, при которой на кривой $\rho(T)$ наблюдается точка перегиба, скорость убывания ρ с P максимальная. Эту точку можно видеть непосредственно по экспериментальным данным (рис 3, 6). Кроме того, до $\nu \leq \nu_C$, так же как в случае $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, $Q/Q_I \sim \rho/\rho_I$ (рис 4, 6).

4. ВЫВОДЫ

Предлагаемая модель ГСЭС носит универсальный характер и может быть применена для математического описания фазовых переходов в динамике по резистометрическим данным и другим кинетическим коэффициентам различных физических

систем, а также для контроля в технологических процессах.

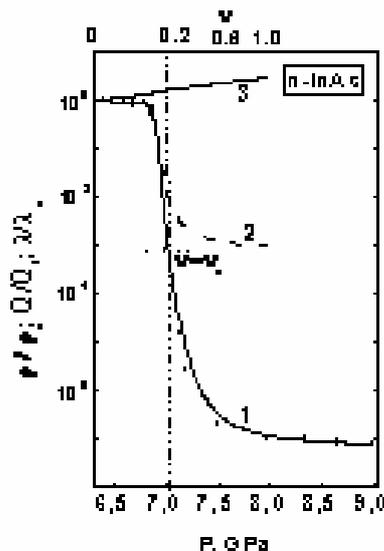


Рис.6. Зависимости нормализованного удельного сопротивления (1), термоэдс (2) и теплопроводности (3) от всестороннего давления в $n\text{-InAs}$ при 300 К.

Подчеркнем еще раз, что эта модель является синтезом модифицированного метода эффективной среды и теории протекания, поскольку приближение эффективной среды дает ошибочные результаты в интервале $\nu_C < \nu < 0.4$, а теория протекания применима вблизи порога протекания [4,5], тогда как формулы (5)–(10) могут быть использованы при $0 < \nu < 1$ и $0 < \sigma_I/\sigma_{II} < 1$. Поскольку структурные фазовые переходы диэлектрик-металл в полупроводниках происходят в широком диапазоне давлений, давление $P=P_C$, где $\sigma/\sigma(II)=\sigma_C/\sigma(II)$, предлагается определить как давление фазового перехода, что имеет значение при использовании полупроводников в качестве датчиков давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №05-02-16608).

[1]. А.Л. Ройтбурд., УФН, **113**, **1**, 69 (1976).
 [2]. В.Н. Козлов, Т.Р. Умаров, А.А. Фирсанов. ФТВД, **23**, 9 (1986).
 [3]. J.Z. Jiang, J.Stoun Olsen, L.Gerward, S.Steen Strup. J. High Pressure Research, **22**, 395 (2002).
 [4]. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М: Наука, 415с. (1979).
 [5]. А.Г. Забродский, С.А. Немов, Ю.И. Равич.

Электронные свойства неупорядоченных систем. С - Петербург: Наука, 70с. (2000).
 [6]. В.И. Оделевский. ЖТФ, **21**, 6, 667 (1951).
 [7]. С.В. Айрапетянц. ЖТФ, **27**, 3, 478 (1957).
 [8]. Б.Я. Балагуров. ЖТФ, **85**, 2(8), 568 (1983).
 [9]. R.L. Mc Culough. Compos. Sci. Tech., **22**, 1, 3 (1985).
 [10]. А.Л. Ройтбурд., ФТТ, **26**, 7, 2025 (1984).