

11,02

## Теплофизические и термоэлектрические свойства твердых тел в области полиморфного и сверхпроводящего переходов

© И.К. Камиллов, М.И. Даунов, А.Ю. Моллаев, С.Ф. Габиров

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

E-mail: a.mollaev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2012 г.  
В окончательной редакции 26 ноября 2012 г.)

Приведены соотношения для эффективных кинетических коэффициентов теплопроводности и термоэдс в области сверхпроводящего и полиморфного фазовых переходов. Верификация полученных соотношений проведена по экспериментальным данным в пористых средах, насыщенных флюидом. Проанализированы экспериментальные данные в высокотемпературном сверхпроводнике  $YBa_2Cu_3O_x$  ( $x = 6.8, 6.9$ ) и  $n\text{-InAs}$ .

1. Согласно теоретическому анализу, структурный фазовый переход между фазами высокого и низкого давления в случае изотермического нагружения при однородном состоянии вещества происходит в твердом теле при постоянном давлении [1]. Тем не менее данные эксперимента об эффективных кинетических коэффициентах и рентгеноструктурные исследования при изотропном давлении свидетельствуют о наличии конечного интервала давлений, в котором сосуществуют исходная и конечная фазы вещества (см., например, [2]), что обусловлено принципиально неустраняемым беспорядком, связанным с флуктуациями температуры, давления и дефектами. Интервал давления флуктуационного размывтия полиморфного фазового перехода растет с увеличением степени беспорядка [3,4].

При сверхпроводящем переходе в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) при температурах, превышающих температуру обращения в нуль сопротивления  $T = T_C$ , наблюдается избыточная проводимость, обусловленная появлением зародышей сверхпроводящей фазы [5,6]. Уместно отметить, что по результатам одновременного измерения удельного сопротивления и намагниченности был определен относительный объем сверхпроводящей фазы  $V_{2C} = 0.2$  при  $T = T_C$  [7]. Рассчитанная же различными методами критическая доля разрешенного объема  $V_{2C}$  в теории протекания изменяется от 0.15 до 0.19 [8].

Итак, в качестве характеристических особенностей термодинамики рассматриваемых фазовых переходов в реальном твердом теле можно назвать появление областей сосуществования фаз как при полиморфном переходе, так и до формирования бесконечного кластера при сверхпроводящем переходе, причем область флуктуационного размывтия тем больше, чем больше степень беспорядка. Степень превращения при фиксировании термодинамических условий достигается весьма быстро и далее остается неизменной при сколь угодно длительной выдержке: реализуется устойчивое двухфазное метастабильное равновесие составляющих систему фаз [9]. Относительное количество новой фазы есть функция термодинамических условий превращения.

С целью количественного описания гетерофазного состояния в динамике при движении по изотерме или изобаре в области структурного и сверхпроводящего переходов в твердом теле в [6,10] предлагается аппроксимационная модель гетерофазная структура—эффективная среда (ГСЭС), являющаяся синтезом модифицированного метода эффективной среды и теории протекания. В качестве характеристического экспериментального параметра была выбрана электропроводность, так как методика измерения и задача вычисления электропроводности являются наиболее простыми.

В настоящей работе подходы, использованные в [6,10], применены для описания теплофизических и термоэлектрических свойств твердого тела в области полиморфного и сверхпроводящего переходов.

2. Для количественного описания зависимостей эффективных кинетических коэффициентов удельного сопротивления  $\rho$ , теплопроводности  $\lambda$  и термоэдс  $Q$  в области полиморфного и сверхпроводящего фазовых переходов от управляющего параметра воспользуемся известными математическими выражениями, полученными для гетерогенных систем в приближении метода эффективной среды [11–15]:

$$\rho = \frac{\sum_i V_i \rho_i f_i}{\sum_i V_i f_i}, \quad f_i = \frac{3\rho}{A\rho + (3-A)\rho_i}, \quad (1)$$

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

$$Q = \frac{\sum_i V_i Q_i f_i \lambda_i^{-1} f_i(\lambda)}{\sum_i V_i f_i \lambda_i^{-1} f_i(\lambda)}. \quad (3)$$

Здесь  $i$  — номер фазы,  $V_i$  — относительный объем фазы,  $A$  — коэффициент, учитывающий конфигурацию включений фазы.

При коэффициенте  $A = 0$  реализуется нитевидная конфигурация включений (параллельное соединение),

при  $A = 1$  — сферические включения, при  $A = 3$  — слоистая конфигурация включений (последовательное соединение).

Непосредственно из (1) и (2) для двухфазной системы ( $V_1 + V_2 = 1$ ) следует

$$\sigma = \frac{V_1\sigma_1 L(\sigma) + V_2\sigma_2}{V_1 L(\sigma) + V_2},$$

$$L(\sigma) = \frac{A\sigma_2 + (3 - A_2)\sigma}{A\sigma_1 + (3 - A_1)\sigma} = \frac{V_2}{V_1} \frac{(x - \alpha)}{(1 - x)\alpha}, \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{V_1\lambda_1 L(\lambda) + V_2\lambda_2}{V_1 L(\lambda) + V_2},$$

$$L(\lambda) = \frac{A\lambda_2 + (3 - A_2)\lambda}{A\lambda_1 + (3 - A_1)\lambda} = \frac{V_2}{V_1} \frac{(z - \beta)}{(1 - z)\beta}, \quad (5)$$

где  $\sigma$  и  $\lambda$  — эффективные электропроводность и теплопроводность,  $\sigma_1, \sigma_2$  и  $\lambda_1, \lambda_2$  — электропроводности и теплопроводности двух фаз: первой низкопроводящей (нормальной) (фаза 1) и второй высокопроводящей (сверхпроводящей) (фаза 2),  $\alpha = \sigma_1/\sigma_2, x = \sigma_1/\sigma, \beta = \lambda_1/\lambda_2, z = \lambda_1/\lambda$ .

Таким образом, формулы для эффективных кинетических коэффициентов электропроводности и теплопроводности идентичны с заменой  $\sigma, \sigma_1, \sigma_2$  на  $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$ .

Из (4), (5) следует

$$kx^2 + Bx - (3 - k)\alpha = 0, \quad B = 3V_2 - k + \alpha[3V_1 - k], \quad (6)$$

$$kz^2 + Bz - (3 - k)\beta = 0, \quad B = 3V_2 - k + \beta[3V_1 - k], \quad (7)$$

Коэффициент  $k$  зависит от конфигурации фаз и фазового состава. Для пороговой величины  $V_2 = V_{2c}$ , при которой формируется бесконечный кластер фазы 2, и  $\alpha = 0$ , согласно (6),  $x = B = 0$  и  $k = 3V_{2c}$ .

В модели ГСЭС [10] предполагается, что коэффициент  $A$  различен для разных фаз, и соответственно их конфигурации различны. В этом приближении

$$k = V_1 A_2 + V_2 A_1. \quad (8)$$

Отметим, что для соотношений (4)–(7) допущение о различии коэффициентов  $A$  для фаз 1 и 2 не является необходимым. На начальной (фаза 1) и конечной (фаза 2) стадиях фазового перехода конфигурацию зародышей соответственно конечной и начальной фаз (изолированных кластеров) естественно аппроксимировать сферами. Согласно (8), при  $V_1 = 1, V_2 = 0$   $k = A_2 = 1$ , а при  $V_2 = 1, V_1 = 0$   $k = A_1 = 1$ .

С целью определения коэффициента  $k$  в интервале  $0 \leq V_2 \leq 1$  в промежуточных областях  $0 < V_2 < V_{2c}$  и  $V_{2c} < V_2 < 1$  для  $0 \leq \alpha \leq 1$  и  $0 \leq \beta \leq 1$  использована следующая интерполяция коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  [10]:

$$A_1 = 1 + 2(1 - \alpha)V_1, \quad A_2 = \alpha + (1 - \alpha)V_1^n,$$

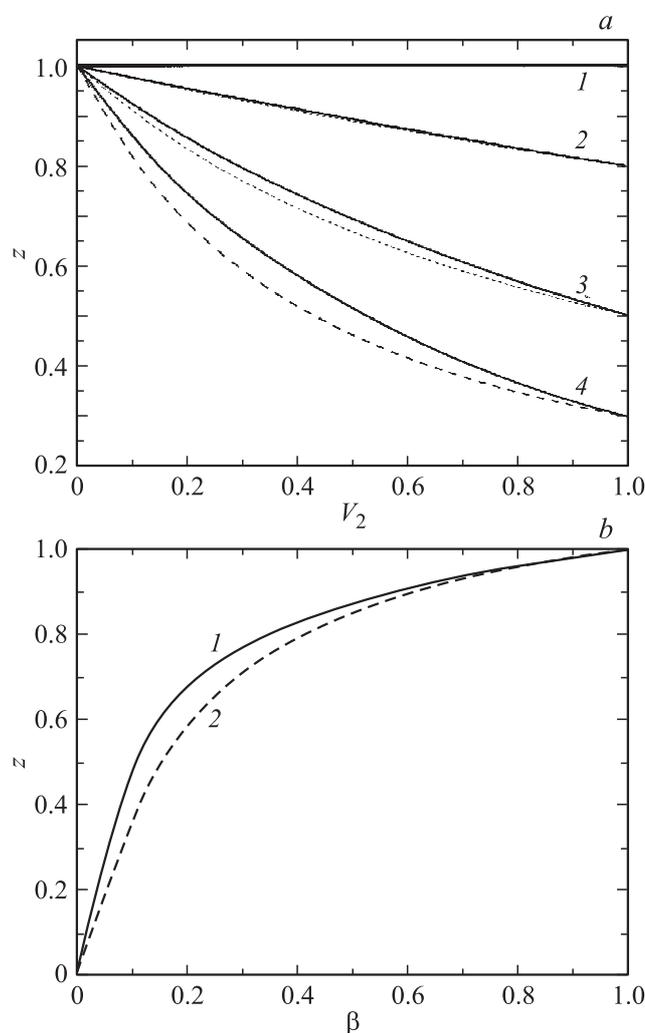
$$A_1 = 1 + 2(1 - \beta)V_1, \quad A_2 = \beta + (1 - \beta)V_1^n. \quad (9)$$

Показатель  $n = 14.3$  был определен в [10] для порогового значения  $V_{2c} = 0.17$  [8] и  $x = \alpha = 0$ . Используя (8), (9), для коэффициента  $k$  получим

$$k = (1 - \alpha)[V_1^{n+1} - 2V_1^2 + V_1] + 1,$$

$$k = (1 - \beta)[V_1^{n+1} - 2V_1^2 + V_1] + 1. \quad (10)$$

Интерполяционные соотношения (9) введены в [10] исходя из следующих соображений. При фазовых превращениях  $1 \rightleftharpoons 2$  в начальный момент для зародышей фазы 2 ( $1 \rightarrow 2$ ) и фазы 1 ( $2 \rightarrow 1$ ) адекватным является сферическое приближение и  $A_2 = 1$  ( $1 \rightarrow 2$ ),  $A_1 = 1$  ( $2 \rightarrow 1$ ). Очевидно также, что при  $A_1 = 3$  ( $1 \rightarrow 2$ ) и  $A_2 = 0$  ( $2 \rightarrow 1$ ) формируются соответственно электроизолирующие (теплоизолирующие) слои, перпендикулярные электрическому полю, и электропроводящие



**Рис. 1.** а) Зависимости  $z = \lambda_1/\lambda$  от относительного объема высокопроводящей (сверхпроводящей) фазы  $V_2$ , рассчитанные по формулам (7) (сплошные кривые) и (15) (штриховые кривые).  $\beta = \lambda_1/\lambda_2$ : 1 — 1, 2 — 0.8, 3 — 0.5, 4 — 0.3. б) Зависимость  $z = \lambda_1/\lambda$  от  $\beta$  для относительного объема высокопроводящей (сверхпроводящей) фазы в критической точке  $V_{2c} = 0.17$ , рассчитанная по формулам (7) (1) и (15) (2).

Теплопроводность двухфазных систем — пористых стекол, насыщенных флюидом при  $T = 300$  К и  $P = 0.1$  МПа

№ п/п	Вещество		Объемная доля компонентов		Теплопроводность компонентов, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$		Эффективная теплопроводность системы, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	
	Фаза 1	Фаза 2	$V_1$	$V_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_{exp}$	$\lambda_{calc}$
1	CO <sub>2</sub> (газ)	Стекло хс-3 (SiO <sub>2</sub> — 71.5%, Na <sub>2</sub> O — 14.5%, CaO — 6.5%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2.5%, MgO — 2.5%, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2.0%, K <sub>2</sub> O — 0.5%)	0.4	0.6	0.016	1.1066	0.5271	0.44*
2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (жидкость)	Стекло хс-3 (состав тот же)	0.4	0.6	0.121	1.1066	0.61053	0.56* 0.71**
3	CO <sub>2</sub> (газ)	Стекло АБ-1 (SiO <sub>2</sub> — 75%, Na <sub>2</sub> O — 13%, CaO — 4%, MgO — 5%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 3%)	0.4	0.6	0.016	1.16043	0.5527	0.46* 0.7**
4	То же	Кварцевое стекло КВ (SiO <sub>2</sub> — 99.9%)	0.1	0.9	0.016	1.355	1.178	1.14* 1.21**

\* Расчет согласно (7).

\*\* Расчет согласно (15).

(теплопроводящие) каналы, параллельные электрическому полю (градиенту температуры). Таким образом, на границах перехода в случае  $\alpha = \beta = 0$  при  $1 \rightarrow 2$   $A_1 = 3$ ,  $A_2 = 1$  и при  $2 \rightarrow 1$   $A_1 = 1$ ,  $A_2 = 0$ . В области между граничными значениями для коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  использована линейная аппроксимация, которая в случае коэффициента  $A_2$  усилена введением подгоночного параметра  $n$ .

Для термоэдс из (1)–(3) следует

$$Q = \frac{Q_1 V_1 L(\sigma) L(\lambda) \alpha + Q_2 V_2}{V_1 L(\sigma) L(\lambda) \alpha + V_2}, \quad (11)$$

$$Q = \frac{Q_1(x - \alpha)L(\lambda) + Q_2(1 - x)}{(x - \alpha)L(\lambda) + (1 - x)}, \quad (12)$$

$$Q = \frac{Q_1 \alpha(z - \beta)L(\sigma) + Q_2 \beta(1 - z)}{\alpha(z - \beta)L(\sigma) + \beta(1 - z)}. \quad (13)$$

Представим термоэдс в удобном для последующего обсуждения виде

$$\frac{b - \gamma}{1 - b} = \frac{V_2}{V_1} \frac{(x - \alpha)(z - \beta)}{(1 - x)(1 - z)\beta} = \frac{(x - \alpha)}{(1 - x)L(\lambda)}, \quad (14)$$

где  $b = Q/Q_1$ ,  $\gamma = Q_2/Q_1$ .

Теплопроводности в отличие от электропроводности и термоэдс в различных фазах, в частности полупроводниковой и металлической, нормальной и сверхпроводящей, близки по величине. Как видно из рис. 1,  $a$ ,  $b$  и таблицы,

в этом случае  $L(\lambda) \approx 1$ . Отсюда из (5), (14) при  $L(\lambda) = 1$  получим

$$\lambda = V_1 \lambda_1 + V_2 \lambda_2, \quad (15)$$

$$z = \frac{\beta}{V_1 \beta + V_2}, \quad (16)$$

$$b = \frac{x(1 - \gamma) + (\gamma - \alpha)}{(1 - \alpha)}. \quad (17)$$

Из (17) следует, что при  $\alpha = \gamma = 0$  (сверхпроводящий переход)

$$b = x, \quad (17a)$$

а при  $\alpha \ll \gamma \ll 1$  (полиморфный переход полупроводник–металл)

$$b = x + \gamma. \quad (17b)$$

В пороговой точке и  $\alpha < 0.1$ , согласно [10] и (17b),

$$b = x_c + \gamma = 2.21\sqrt{\alpha} + \gamma. \quad (17c)$$

Верификация полученных соотношений (7), (15) проведена по данным эксперимента при комнатной температуре и атмосферном давлении в двухкомпонентной системе пористых стекол, насыщенных флюидом [16,17].

С учетом погрешностей в определении относительных объемов фаз, теплопроводностей фаз и эффективной теплопроводности согласие между измеренной эффективной величиной теплопроводности и рассчитанной по формулам (7) и (15) удовлетворительное (см. таблицу).

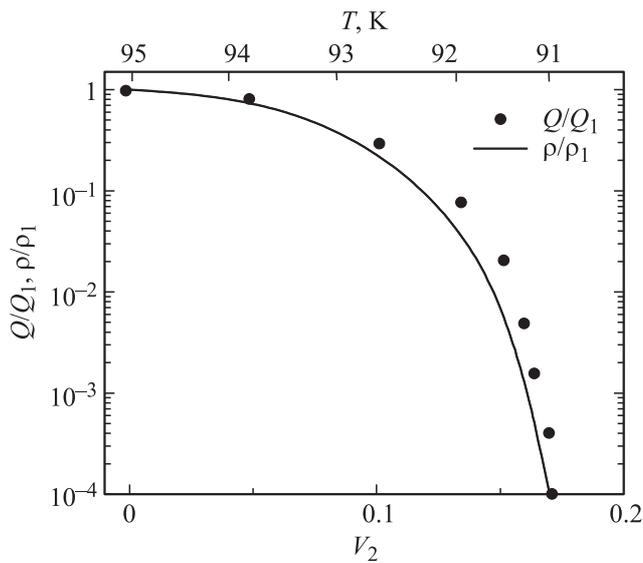


Рис. 2. Температурные зависимости нормализованных удельного сопротивления  $\rho/\rho_1$  и термоэдс  $Q/Q_1$  при различной объемной доле сверхпроводящей фазы  $V_2$  в высокотемпературном сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ .

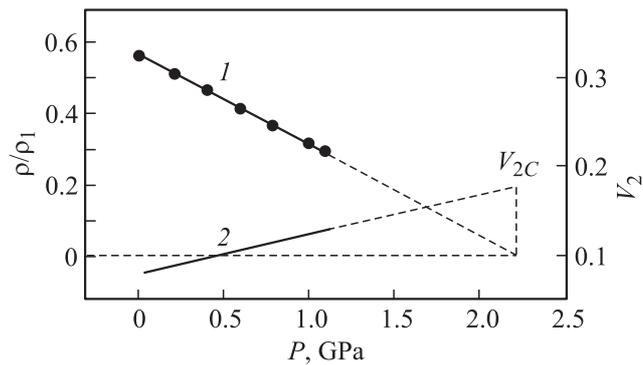


Рис. 3. Барические зависимости нормализованного сопротивления  $\rho/\rho_1$  при фиксированной температуре 91.6 К (1) и относительной объемной доли сверхпроводящей фазы  $V_2$  (2) в высокотемпературном сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ .

На рис. 2–5 приведены экспериментальные данные для ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $x = 6.8$ ) [6,18] и для полупроводника  $\text{InAs}$   $n$ -типа [19], а также результаты их количественного анализа с использованием формул (6), (7), (17). Экспериментальные данные для ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $x = 6.9$ ) идентичны.

По характеру температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  и термоэдс  $Q(T)$  при  $T < 100$  К до критической температуры  $T = T_C$  (рис. 2) и барических зависимостей нормализованного удельного сопротивления и относительной объемной доли сверхпроводящей фазы  $V_2$  при фиксированной температуре 91.6 К (рис. 3) в исследованных ВТСП можно наблюдать появление избыточной проводимости  $\sigma'$  и ее рост, а также убывание термоэдс, обусловленные появлением включений сверхпроводящей фазы и увеличением  $V_2$  с убыванием тем-

пературы и возрастанием давления. Непосредственно из формулы для эффективной электропроводности следует

$$\sigma' = \sigma - \sigma_1 = \sigma_1 \frac{3V_2}{[V_1^{n+1} - 2V_2^2]}. \quad (18)$$

Избыточная проводимость возрастает с увеличением  $V_2$ : при  $V_2 \ll 1$   $\sigma' \sim V_2$ , при  $V_2 \rightarrow V_C$   $\sigma' \rightarrow \infty$ . Величина  $V_2$  увеличивается с убыванием температуры от нулевой величины при  $T = T_1$  до  $V_{2C} = 0.17$  при  $T = T_C$ , где  $\rho = 0$  (рис. 2,3), и далее до  $V_2 = 1$  при  $T = T_2$  (рис. 4). Одновременно в температурном интервале ( $T_1, T_2$ ) с убыванием температуры наблюдается возрастание эффективной теплопроводности  $\lambda$ , резко усиливающейся вблизи  $T = T_C$ , с максимумом при  $T_{\max} \approx T_C/2$  и ее последующее убывание (рис. 4). Очевидно, зависимость  $\lambda(T)$  при  $T < T_C$  определяется температурной зависимостью теплопроводности сверхпроводящей фазы  $\lambda_2(T)$ , так как в несверхпроводящих образцах того же состава максимум отсутствует. На рис. 4 приведены зависимости  $\lambda_2(T)$ , рассчитанные по величинам  $V_2$  и температурной зависимости нормальной фазы  $\lambda_1(T)$ , определенным соответственно интерполяцией и экстраполяцией. Характер температурной зависимости  $\chi_2(T)$  в ВТСП обсуждался в [20,21]. Отметим, что, согласно (17а), в температурном интервале ( $T_1, T_C$ )  $Q/Q_1 \cong \rho/\rho_1$  (рис. 2),

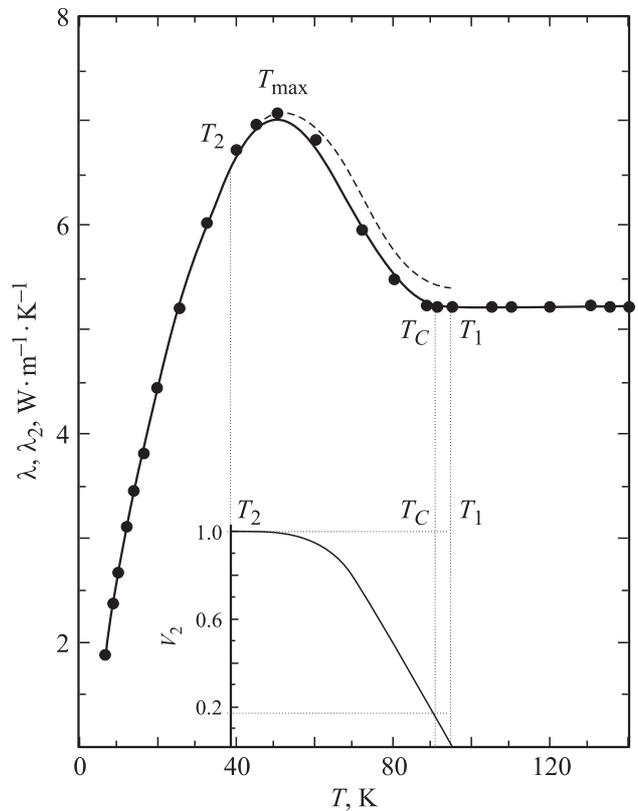
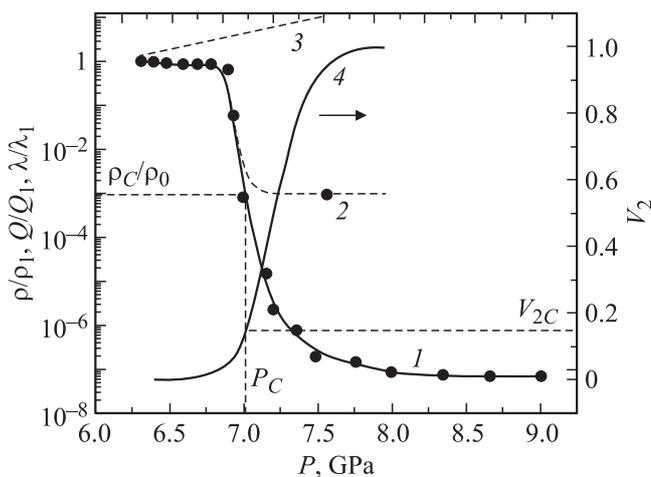


Рис. 4. Температурные зависимости эффективной теплопроводности  $\lambda$  (сплошная линия), теплопроводности сверхпроводящей фазы  $\lambda_2$  (штриховая линия) и относительной объемной доли высокопроводящей фазы  $V_2$  (на вставке) в высокотемпературном сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ .



**Рис. 5.** Зависимости нормализованного удельного сопротивления (эксперимент) (1), термоэдс (2) и теплопроводности (3) (пояснения в тексте) от всестороннего давления в *n*-InAs при 300 К. 4 — рассчитанные значения относительного объема высокопроводящей фазы. Горизонтальные и вертикальные штриховые линии фиксируют величины удельного сопротивления и давления при критическом значении  $V_{2C} = 0.17$ , когда формируется бесконечный кластер высокопроводящей фазы.

т.е.  $L(\lambda) \approx 1$ , и для оценки  $\lambda(T)$  можно использовать соотношение (15).

Аналогичная ситуация реализуется в полупроводниках, например в *n*-InAs (рис. 5), в области полиморфного перехода полупроводник–металл в интервале давлений от начала превращения до  $P = P_C$ , где  $V_2 = V_{2C}$ , с поправкой на конечную величину термоэдс металлической фазы  $|Q_2| > 0$  согласно (17b). В *n*-InAs  $\alpha \approx 10^{-8} \ll 1$ ,  $\gamma \approx 10^{-3} \ll 1$ ,  $\beta \approx 10^{-1}$  и  $\alpha \ll \gamma \ll \beta$ . Для вычисления зависимостей  $Q/Q_1$ ,  $\lambda/\lambda_1$  от давления при 300 К использованы известные данные о теплопроводности и термоэдс при атмосферном давлении в *n*-InAs [22] и их типичные значения для металлической фазы.

**3.** Предлагаемые соотношения для описания теплофизических и термоэлектрических свойств в области полиморфного и сверхпроводящего фазовых переходов могут быть использованы не только при фазовых превращениях в твердом теле в динамике, но и для контроля и прогнозирования в технологических процессах при создании разнообразных структур, а также могут быть обобщены на любое число компонентов. Модель ГСЭС является синтезом модифицированного метода эффективной среды и теории протекания и применима при  $0 \leq \alpha \leq 1$  и  $0 \leq \beta \leq 1$ , тогда как приближение эффективной среды дает ошибочные результаты в окрестности порога протекания, а теория протекания применима лишь вблизи его порога [23].

## Список литературы

- [1] А.Ю. Гуфан. ФТТ **53**, 11, 2226 (2011).
- [2] Т.И. Дюжева, С.С. Кабалкина, В.П. Новичков. ЖЭТФ, **74**, 5, 1784 (1978).

- [3] S.B. Quadri, E.F. Skelton, A.W. Webb. J. Appl. Phys., **54**, 3609 (1983).
- [4] J.Z. Jiang, O.J. Staun, L. Gervard, S. Steensrup. High Press. Res. **22**, 395 (2002).
- [5] А.Б. Батдалов, Б.К. Чакальский, М.С. Бутгаев, А.М. Омаров. В сб.: Транспортные и магнитные явления в оксидах металлов. Махачкала (1989). С. 168.
- [6] М.И. Даунов, М.С. Бутгаев, А.В. Магомедов. Superconductivity **5**, 1, 72 (1992).
- [7] О.В. Григуть, Ю.М. Иванченко, Е.Н. Малышев, П.Н. Михеенко, Ю.Ф. Ревенко. ФНТ **13**, 1083 (1987).
- [8] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 415 с.
- [9] А.Л. Ройтбурд. УФН **113**, 1, 69 (1974).
- [10] М.И. Даунов, И.К. Камиллов, Р.К. Арсланов, Д.М. Даунова, С.Ф. Габитов. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 2335 (2003).
- [11] В.И. Одолевский. ЖТФ **21**, 6, 667 (1951).
- [12] С.Ф. Айрапетянц. ЖТФ **27**, 3, 478 (1957).
- [13] Б.Я. Балагуров. ЖЭТФ **85**, 2, 568 (1983).
- [14] R.L. McCulough. Compos. Sci. Tech. **22**, 1, 3 (1985).
- [15] В.В. Шенников. ФММ **67**, 1, 93 (1989).
- [16] Г.Г. Гусейнов. Изв. Самар. науч. центра РАН **11**, 5(2), 386 (2009).
- [17] Г.Г. Гусейнов. Изв. Самар. науч. центра РАН **11**, 5(2), 390 (2009).
- [18] И.К. Камиллов, А.Б. Батдалов, М.С. Бутгаев, Б.К. Чакальский. СФХТ **4**, 10, 1899 (1991).
- [19] А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, С.Ф. Габитов, С.Ф. Маренкин. ФТВД **11**, 4, 61 (2001).
- [20] L. Teword, Th. Wolkhausen. Solid State Commun. **70**, 8, 839 (1989).
- [21] L. Teword, Th. Wolkhausen. Solid State Commun. **75**, 6, 515 (1990).
- [22] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. Наука, М. (1979). 340 с.
- [23] А.Г. Забродский, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Электронные свойства неупорядоченных систем. Наука, СПб (2000). 70 с.