

PACS: 72.20.Pa, 72.20.Mu, 72.80.Tm, 84.60.Bk, 07.35.+k, 81.30.-t

Г.В. Воронцов, С.В. Овсянников, Ю.Н. Лопатин, В.В. Щенников

МНОГОФАЗНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Институт физики металлов УрО РАН
ул. Софьи Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия

В представленной работе приведены уравнения, описывающие зависимость эффективных свойств (электрических, тепловых, гальваномагнитных и др.) многокомпонентных систем от концентрации и конфигурации включений. Приведены примеры вычислений термоэлектрической эффективности и добротности для таких систем. Предложенный подход может быть использован для получения структур с оптимальными свойствами.

Многокомпонентные системы (гетерофазные, слоистые, пористые, композитные) активно исследуются в различных областях науки. Для описания «эффективных» свойств многокомпонентных систем была разработана модель, учитывающая конфигурацию включений (рис. 1) [1,2].

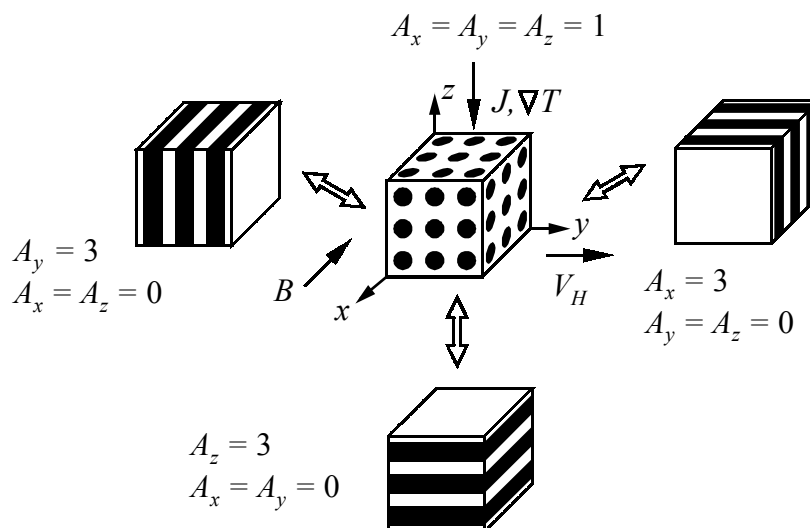


Рис. 1. Предельные случаи конфигураций включений и соответствующие им значения параметра конфигурации A_i вдоль осей x, y, z , а также направления магнитного поля B , электрического тока I , градиента температуры ∇T и электрического напряжения V_H (эффектов Холла и Нернста–Эттинсгаузена)

Основу модели представляют уравнения для описания температурных, электрических, термоэлектрических и гальваномагнитных свойств многокомпонентных систем [1,2]. Эти уравнения были использованы при анализе экспериментальных данных, полученных для различных полупроводниковых систем под воздействием сверхвысоких давлений [1,2]. В то время как в других моделях, предназначенных для описания «эффективных» свойств многокомпонентных систем, конфигурация включений обычно бывает фиксированная, представленная модель позволяет учитывать изменение геометрической конфигурации включений, которое может наблюдаться в реальных системах, например в области фазовых переходов при высоком давлении.

Эффективное электрическое сопротивление ρ (или проводимость $\sigma = 1/\rho$) и теплопроводность λ рассматриваются как нормированная сумма вкладов компонентов в двух эквивалентных представлениях для «параллельного» и «последовательного» соединений включений [1,2]:

$$\rho = \sum c_i \rho_i f_i \left(\sum c_i f_i \right)^{-1}, \quad (1)$$

$$\sigma = \sum c_i \sigma_i f_i(\sigma) \left(\sum c_i f_i(\sigma) \right)^{-1}, \quad (2)$$

где сумма концентраций компонентов $c_i = 1$, а конфигурация описывается параметрами

$$f_i = 3\rho/[A\rho + (3-A)\rho_i], \quad f_i(\sigma) = 3\sigma_i/[A\sigma_i + (3-A)\sigma]. \quad (3)$$

Значения $A = 0; 3; 1$ соответствуют случаям параллельного и последовательного соединений, а также сферической форме включений [4–6]. Промежуточные значения $0 \leq A < 1$ и $1 < A \leq 3$ дают интерполяцию между предельными случаями, что соответствует форме включений в виде вытянутых или сжатых эллипсоидов.

Для двухкомпонентной системы уравнение (1) приводится к квадратному уравнению

$$A\rho^2 + \rho[\rho_2(3c_1 - A) + \rho_1(3c_2 - A)] - \rho_1\rho_2(3 - A) = 0, \quad (4)$$

и зависимости ρ и λ^{-1} от c_i качественно согласуются с аналогичными расчетами в некоторых моделях для эллиптических включений [4–6]. Используя аналогию между электрическими и упругими явлениями, такие же уравнения получают для механических свойств [9].

Например, можно оценить эффективный модуль Юнга двухфазных композитов по известным модулям фаз и их объемных долей. Выражение для обратной величины модуля Юнга эквивалентно формуле (2), где вместо σ подставляется величина E^{-1} и параметр конфигурации включений f_i определяется формулой, аналогичной (3). Для значений $A = 0$ и 3 формула сводится к известным выражениям: $E = c_1E_1 + c_2E_2$ и $E = E_1E_2/(c_1E_2 + c_2E_1)$ соответственно для слоистых и волокнистых систем.

Для произвольных значений параметра A модуль Юнга рассчитывается из уравнения

$$E^2(3 - A) - E[E_1(3c_1 - A) + E_2(3c_2 - A)] - AE_1E_2 = 0. \quad (5)$$

Из рис. 2 видно, что при некоторых $A \approx 1$ расчетные кривые удовлетворительно описывают экспериментальные данные для кобальта с частицами карбида вольфрама [10].

Термоэдс S – сложная функция, зависящая от распределения температурного градиента и электрического поля в многокомпонентной системе. Для предложенной модели термоэдс может быть вычислена по формуле

$$S = \frac{\sum_i S_i c_i f_i(\rho) \lambda_i^{-1} f_i(\lambda)}{\sum_i c_i f_i(\rho) \sum_i c_i \lambda_i^{-1} f_i(\lambda)}. \quad (6)$$

Результаты вычислений S сравнивали с экспериментальными данными для гетерофазных состояний в полупроводниковых системах VI, IV–VI групп при фазовых переходах под действием высокого давления [1]. Описанная выше модель пригодна также для анализа свойств, зависящих от 3-мерной конфигурации включений, а именно гальвано- и термомагнитных свойств. Были получены общие уравнения для эффекта Холла, продольного и поперечного эффектов Нернста–Эттинсгаузена как функции конфигурационного параметра A [8].

Модель позволяет вычислять более сложные параметры многокомпонентных систем: термоэлектрическую эффективность $\alpha = S^2/\rho$ и добротность $z = S^2/(\rho\lambda)$, зависящие от эффективных значений сопротивления ρ , теплопроводности λ и термоэдс S (рис. 3).

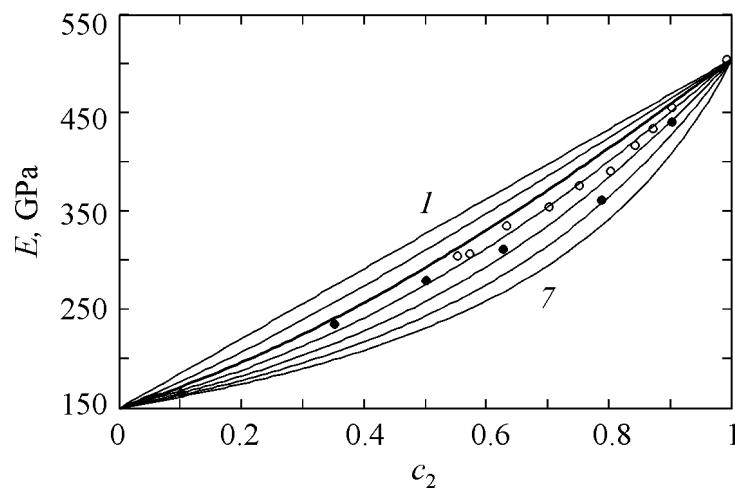


Рис. 2. Зависимости модуля Юнга от концентрации включений, вычисленные по формуле (5) для заданных значений параметра A : 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 1.5; 5 – 2; 6 – 2.5; 7 – 3.0. Темные и светлые точки – экспериментальные данные для кобальта с частицами карбида вольфрама из работы [10]

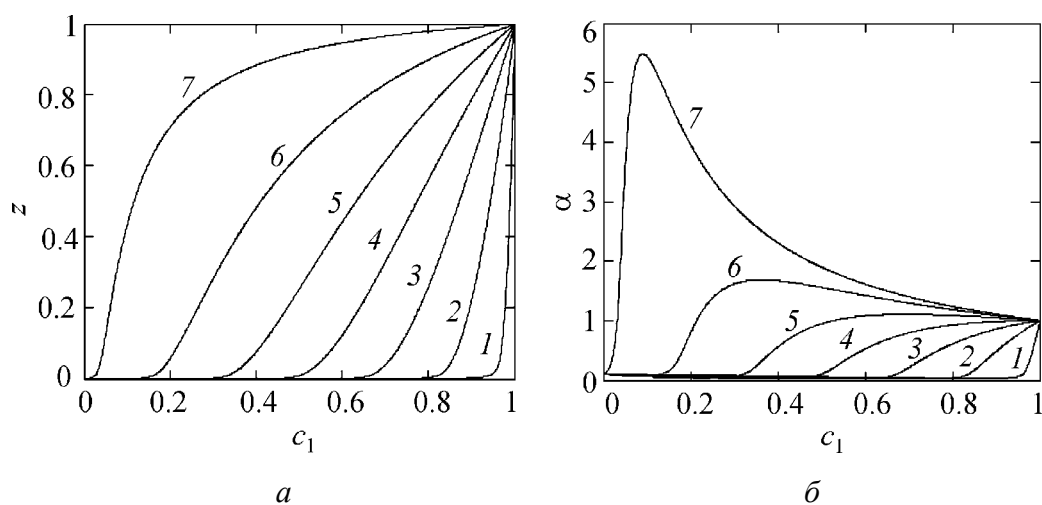


Рис. 3. Зависимости нормированной термоэлектрической добротности (а) и эффективности (б) двухкомпонентной системы от концентрации компоненты I ($\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 100$, $\rho_1 = 10^4$, $\rho_2 = 1$, $S_1 = 100$, $S_2 = 1$). Параметр A : 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5; 5 – 2.0; 6 – 2.5; 7 – 2.9

Из рис. 3 видно, что термоэлектрическая эффективность многокомпонентной системы имеет максимум при определенном значении концентрации c , который превосходит значения эффективности каждой из компонент. Небольшое уменьшение добротности позволяет заметно увеличить термоэлектрическую эффективность. Такой же подход применим для оценки механических свойств.

Полученные выражения могут быть использованы для описания многокомпонентных систем с оптимальными параметрами. Преимущество разработанной модели по сравнению с аналогичными состоит в том, что возможно вычисление различных свойств многокомпонентных структур, в которых геометрическая структура компонент может меняться в широких пределах [8]. Данный подход позволяет рассматривать сложные свойства материалов в экстремальных условиях (сверхвысокое давление), когда образец может содержать различные включения (поры, новые фазы, дефекты и т.д.), возникающие в процессе фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-02-16178.

1. В.В. Щенников, ФММ **67**, 93 (1989).
2. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A.Yu. Derevskov, V.I. Osotov, Defect and Diffusion Forum **208–209**, 255 (2002).
3. V.V. Shchennikov, A.Yu. Derevskov, V.I. Osotov, S.V. Ovsyannikov, in: Int. Symp. on Microelectronic and MEMS Technologies, Edinburgh, May 30–June 1, 2001, Proc. of SPIE, vol. 4405, 148 (2001).

4. В.Е. Махов, Б.З. Певзнер, Неорганические материалы, **21**, 1599 (1985).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, Москва (1959).
6. В.И. Оделевский, ЖТФ **21**, 667 (1951).
7. V. Halpern, J. Phys. **C16**, 217 (1983).
8. V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, G.V. Vorontsov, V.V. Shchennikov, Jr., in: Proc. of SPIE's Int. Symp. on Micromachining and Microfabrication Process Technology (part of Photonics West), January 24–29, 2004, San Jose, CA, Proc. of SPIE, vol. 5342, 239 (2004).
9. М.Д. Беран, Применение статистических теорий для определения тепловых, электрических и магнитных свойств неоднородных материалов, Дж. Сендечки (ред.), Мир, Москва (1978).
10. Т.Д. Шермергор, Теория упругости микроненородных сред, Наука, Москва (1977).

G.V. Vorontsov, S.V. Ovsyannikov, Yu. N. Lopatin, V.V. Shchennikov

MULTIPHASE STATES IN REGION OF PRESSURE-INDUCED PHASE TRANSITIONS

Multi-component structures (heterophases, layered, porous, composite) present a stable interest for different fields of science and engineering. In the present paper the equations are discussed describing the dependence of several effective properties (electrical, thermal, galvanomagnetic, etc.) of such systems on concentration and configuration of inclusions. The examples are given of calculation of complex properties like thermoelectric effectiveness and figure of merit of multicomponent structures. The approach offered may be used for control as well as for optimal design of structures with advanced characteristics.

Fig. 1. Limiting cases of configurations of inclusions and corresponding values of A_i parameter along x , y , z axes; the directions of magnetic field B , electrical current J , thermal gradient ∇T and electrical voltage V_H (Hall and Nernst–Ettingshausen effects) are shown by arrows

Fig. 2. The dependences of elastic modulus E on concentration of phase inclusions obtained from Eq. 5 for parameter A : 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 1.5; 5 – 2; 6 – 2.5; 7 – 3.0. Dark and light points – experimental data for cobalt with particles of tungsten carbide [10]

Fig. 3. Dependences of normalized thermoelectric figure of merit (a) and thermoelectric effectiveness (b) of two-component structure ($\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 100$, $\rho_1 = 10^4$, $\rho_2 = 1$, $S_1 = 100$, $S_2 = 1$) on concentration of component I. Parameter A : 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5; 5 – 2.0; 6 – 2.5; 7 – 2.9