5. *Грузинов, Б.Ф.* Физика и техника полупроводников / [Б.Ф. Грузинов и др.]. – 1976. – № 10. – Вып. 3. – С. 497 – 503.

6. *Коржуев, М.А.* Физика и техника полупроводников / М.А. Коржуев, Л.В. Аракчеева. – 1978. – № 12. – Вып. 11. – С. 2192 – 2196.

7. *Коржуев, М.А.* Физика и техника полупроводников / М.А. Коржуев, Л.Е. Шелимова, Н.Х. Абрикосов. – 1977. – № 11. – Вып. 2. – С. 296 – 302.

8. *Новикова, С.И.* Физика твердого тела / [С.И. Новикова и др.]. – 1973. – № 15. – Вып. 11. – С. 3407 – 3411.

9. *Katayama, S.* Solid State Commun. / S. Katayama. – 1976. – № 4; 19. – P. 381 – 383.

10. *Katayama, S.* Phys. Rev. / S. Katayama, D.L. Mills. – 1980. – B22. – № 1. – P. 336 – 352.

11. *Kristoffeland, N.* Phys.stat.sol. / N. Kristoffeland, P. Konsin. – 1967. – 21. – K39; 1968. – 28, 731.

12. *Kristoffel, N.* Ferroelectrics / N. Kristoffeland, P. Konsin. – 1973. – 6, 3.

13. *Konsin, P.* Phys.stat.sol. (b) / P. Konsin. – 1976. – 76, 487.

14. *Kobayashi, K.L.I.* Solid State Commun. / [K.L.I. Kobayashi and etc.]. – 1975. – 17. – P. 875 – 878.

15. *Munemura, G.* Solid State Commun. / G. Munemura, A. Morita. – 1978. – 28. – № 3. – P. 273 – 275.

16. *Takaoka, S.* Phys. Rev. / S. Takaoka, K. Murase. – 1979. – B20. – № 7. – P. 2823 – 2833.

УДК 538.911

И.С. Касьяненко

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор В.И. Алтухов

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

На основе представления о мягкой моде предложена микроскопическая модель аномального температурного поведения теплофизических свойств сегнетокерамики на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС). Результаты расчетов температурной зависимости коэффициентов теплопроводности и теплового расширения для сегнетокерамики ПКР-8 согласуются с данными опытов.

Коэффициент теплопроводности, коэффициент теплового расширения, аномальное поведение, мягкая мода, фазовый переход, сегнетокерамика.

Based on the concept of soft mode the paper presents a microscopic model of the anomalous temperature behavior of the thermal properties of ferroelectric on the basis of solid solutions of lead zirconate titanate (PZT). The results of calculations of the temperature dependence of thermal conductivity and thermal expansion for ferroelectric ceramics RCC-8 are consistent with the experimental data.

Thermal conductivity, thermal expansion coefficient, abnormal behavior, soft mode, phase transition, ferroelectric ceramics.

1. Введение. В работе, исходя из представления о роли мягкой моды $\omega_M(T)$ в сегнетоэлектрическом фазовом переходе, проведены расчеты и дана интерпретация аномального поведения коэффициентов теплопроводности и теплового расширения около температуры фазового перехода T_C сегнетокерамики на основе ЦТС. Сегнетокерамики на основе твердых растворов $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) со структурой типа перовскита обладают уникальными физическими свойствами и благодаря возможности их варьирования за счет изменения химического состава находят широкое применение в технике. К тому же рассматриваемая пьезокерамика относится к важному классу сегнеэлекстрических систем с разупорядоченными структурами, в которых могут реализоваться размытые фазовые переходы. Механизмы таких переходов в неоднородных и многокомпонентных системах являются сложными и недостаточно выясненными, что приводит к значительным трудностям при их описании. Недавно в [5], [6] были получены новые экспериментальные данные по теплофизическим свойствам пьезокерамики на основе твердых растворов ЦТС (ПКР-8 и ПРК-7М) в области температур 300 – 800 °К и было обнаружено аномальное поведение коэффициентов теплопроводности λ и теплового расширения α около сегнетоэлектрического фазового перехода при температуре T_C равной 600 и 460 °К для систем ПКР-8 и ПРК-7М соответственно.

В данном сообщении с учетом представления о мягкой моде $\omega_M(T)$ [1], [2], [13], предложена микроскопическая модель температурного поведения коэффициентов теплопроводности и теплового расширения в широкой области температур от 0 до 900 °К. Для сегнетокерамики ПКР-8 расчеты согласуются с данными опытов. Несмотря на ряд использованных приближений, данные расчетов качественно и количественно согласуются с экспериментом и с единых позиций мягкой моды объясняют аномальное поведение $\lambda(T)$ и $\alpha(T)$ около $T_C = 600$ К для ПКР-8.

2. Коэффициент теплопроводности λ(*T*) ЦТС. Как видно из рис. 1 и 2, данные опытов показывают, что изменение теплопроводности с температурой имеет характер, свойственный для неупорядоченных и стеклообразных веществ, т.е. $\lambda(T)$ растет с увеличением температуры. При этом в точке $T = T_C$ на кривой $\lambda(T)$ наблюдается резкий излом, хотя в этой точке часто наблюдается особенность типа капса. Согласно [12], [14], [15] аномальное поведение $\lambda(T)$ около T_C обусловлено взаимодействием продольных акустических фононов с мягкой модой $\omega_M^2(T) = \omega_0^2(T) - \delta^2$ ответственной за фазовый переход при $T = T_C$ и способной привести к заметному уменьшению теплопроводности около T_C, как при температурах меньших, так и при $T > T_C$ [3], [4], [16], [17]. На поведение $\lambda(T)$ в ЦТС влияет и скачок удельной теплоемкости $\Delta C(T)$, связанный с тепловыми флуктуациями около T_C. Тогда коэффициент теплопроводности $\lambda(T)$ для сегнетокерамики на основе ЦТС в модели Дебая можно представить в виде [2], [9]:

$$\lambda(T) = \frac{\nu^2}{3V_0}\int_0^{\omega_D} C_V(\omega,T)\cdot\tau(\omega)\cdot\rho(\omega^2)\,d\omega^2, \qquad (1)$$

$$C_V(\omega,T) = C_0(\omega,T) + \Delta C(T), \qquad (2)$$

$$C_0(\omega,T) = k\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\cdot e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}\cdot\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\right)^{-2},$$

$$\Delta C(T) = \frac{\alpha^2 T}{2\sqrt{\beta^2 + 4\alpha\cdot\gamma\cdot|T-T_C|}}, \qquad (3)$$

$$\omega_M^2(T) = \omega_0^2(T) - \delta^2, \qquad \omega_0^2(T) = r\alpha_0|T_C - T|,$$

$$r = \begin{cases} 1, & T > T_C, \\ 2, & T \le T_C. \end{cases} \qquad (4)$$

Здесь $C_0(\omega,T)$ – удельная теплоемкость для фононов с частотой ω; $\Delta C(T)$ – скачкообразное изменение теплоемкости за счет тепловых флуктуаций около температуры фазового перехода второго рода, близкого к трикритической точке T_C [9]; α, β, γ – коэффициенты соответствующего разложения термодинамического потенциала в теории Ландау; ν – средняя групповая скорость фононов; V_0 – молярный объем; k – постоянная Больцмана. В модели Дебая $\rho(\omega^2) = 3\omega/2\omega_D^3$ (ω_D – частота Дебая) и с переменной $x = \omega/\omega_D$ формулы (1) – (4) для теплопроводности принимают вид:

$$\lambda(T) = \frac{\nu^2}{3V_0}\left(\begin{array}{l} 9R\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\cdot\int_0^1 \tau(x)\cdot\frac{e^{x\Theta/T}x^4}{\left(e^{x\Theta/T}-1\right)^2}dx + \\ + \frac{R_0}{\overline{\gamma_0}}\cdot\frac{T}{\sqrt{1+\alpha_0 r\cdot\frac{|T_C-T|}{D}}} \end{array}\right). \qquad (5)$$

Полное время релаксации фононов $\tau^{-1}(x) = \gamma(x)$ имеет вид [2]:

$$\gamma(x) = \gamma_0(x) + \gamma_m(x),$$

$$\gamma_0(x) = \left(A + B(x\cdot y)^4\right)\cdot 10^8\ (\text{сек}^{-1}),$$

$$\left(y = \omega_D\cdot 10^{-13}\right), \qquad (6)$$

где $\gamma_m(x)$ – обратное время релаксации фононов за счет рассеяния фононов на двухуровневых системах в неупорядоченных стеклообразных веществах $\gamma_m(x)$; A и B – коэффициенты в обратном времени релаксации фононов $\gamma_0(x)$ в «затравочном – идеальном» поликристалите; $\langle\tau_0(x)\rangle$ – усредненная по частоте с удельной теплоемкостью время релаксации фононов в керамике; $\rho(x) = 3x/2$; C_1 – концентрация двухуровневых систем; $x_0 = \omega_0/\omega_D$ – резонансная частота этих систем; Θ – температура Дебая. При учете скачкообразного изменения теплоемкости в (3), использовано усредненное время релаксации $\langle\tau_0(x)\rangle$ [7] с учетом монотонной зависимости $\tau_0(x)$ в неупорядоченных стеклообразных системах с размытым фазовым переходом. Расчеты по формулам (5) – (6) дают хорошее качественное и количественное согласие с данными опытов (рис. 1). При этом были использованы следующие значение параметров теории: $\lambda_0 = (2{,}5/1{,}8)\cdot 10^{13}$ (моль/м·с^2), $\overline{\gamma_0} = 10^{14}$ (с$^{-1}$), $R_0 = 0{,}6\cdot 10^{-2}$ (Дж/с·м·К), $d = 5\ K$, $\alpha_0 = 1{,}32$ (мэВ^2/К), $c_1 = 3$, $D_1 = 1{,}8\cdot 10^3$, $x_0 = 0{,}42$, $A = 10^6$, $B = 0{,}2$, $\Theta = 1000\ K$ (уменьшение или увеличение Θ на 20 – 30 % ведет лишь к незначительному изменению полученных результатов).

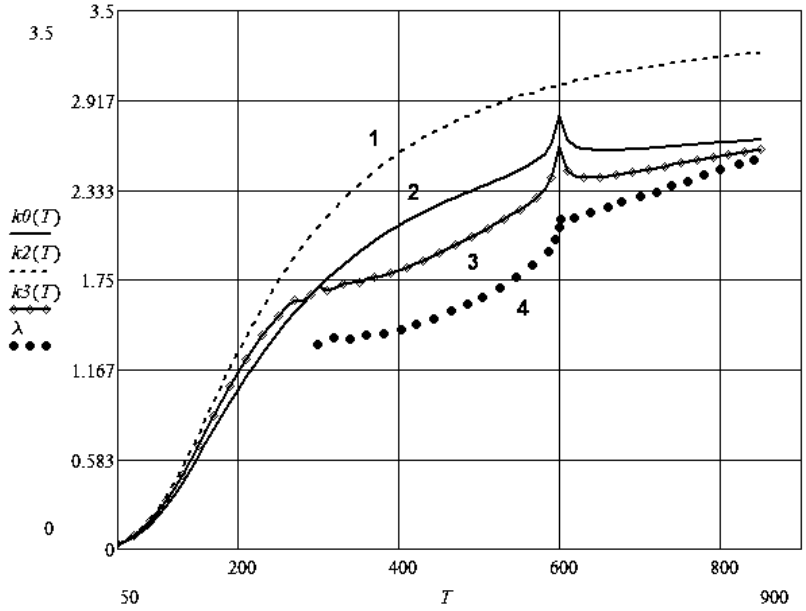


Рис. 1. Теплопроводность λ(T) сегнетокерамики на основе твердых растворов ЦТС (цирконата-титаната свинца Pb(Ti, Zr) O_3): 1 – расчет для кристаллов без вклада от процессов переброса ($\tau_u = 0$) и аномальной теплоемкости при фазовом переходе и $\lambda_0 = (2{,}5/1{,}8)\cdot 10^{13}$ (моль/м·с^2); 2 – для поликристалла с вкладом в $\lambda(T)$ от аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ около T_c = 600 °К при $\lambda_0 = (2{,}0/1{,}8)\cdot 10^{13}$ (моль/м·с^2) и $\gamma_m(x) = 0$; 3 – для сегнетокерамики ЦТС с резонансным рассеянием фононов на двухуровневых кластерах $\gamma_m(x)$ (поликристаллах с локальной плотностью состояний $\rho_m(x) = x^2 \operatorname{Im} g(x)$ для двухуровневых систем); 4 – точки – эксперимент [5], [6]

3. Модели для описания поведения коэффициента теплового расширения. В области размытого фазового перехода в ЦТС наблюдается резкое изменение коэффициента теплового расширения (КТР). В области около T_C КТР становится отрицательным с наименьшим значением при $T = T_C$ для ПКТ-8 порядка $-1{,}1\cdot 10^{-6}$ / К. С термодинамической точки зрения отрицательное значение КТР можно объяснить отрицательными значениями эффективного коэффициента Грюнайзена [8]. В целом поведение КТР $\alpha(T)$ около T_C явно соответствует поведению мягкой моды $\omega_M^2(T) = \omega_0^2(T) - \delta^2$ [1], [2], [13] (δ^2 – ангармоническая добавка для необращающейся при $T = T_C$ в нуль мягкой моды [2]). Отрицательные значения КТР около T_C при этом можно связать с неполным смягчением мягкой моды (4) за счет δ^2 и мнимостью ее значений в узкой области температур $\Delta T = T_2 - T_1 = 17$ К, где $\omega_0^2(T) < \delta^2$. Для описания поведения КТР твердых тел существует несколько разных теоретических подходов – моделей [8], [10], [11].

Поведение КТР сильно отличается для различных систем кристаллов, и для объяснения его температурного поведения требуются весьма различные подходы и модели. Кроме того, имеется целая группа веществ, КТР которых в некоторой области температур имеет отрицательное значение. Такое поведение КТР кристаллов типа алмаза и сфалерита объясняется особенностями фононного спектра и знаком производных от частоты фононов ω по давлению ($d\omega/dp$). В некоторой области низких частот возможны значения $d\omega/dp < 0$, и КТР будет иметь отрицательные значения. Необходимо также учитывать различие параметров Грюнайзена для поперечных γ_T и продольных γ_l акустических колебаний решетки. В [8] также отмечается, что знак γ_i ($i = T, l$) зависит от знака производной от упругих постоянных c_{ij} по половине периода решетки r (dc_{ij}/dr).

4. **Расчет КТР в сегнетокерамике ЦТС.** С учетом наличия в ЦТС сегнетоэлектрического фазового перехода с мягкой модой $\omega_M(T)$ для описания поведения КТР в ЦТС получаем:

$$\alpha(T) = \alpha_C(T) + \alpha_V(T),$$

$$\alpha_C(T) = \frac{A\hbar\omega_M(T)}{kT} = \frac{A\hbar}{kT}\sqrt{r\alpha_0 |T_C - T|} + \delta_0, \qquad (7)$$

$$r=\begin{cases}1, & T>T_C,\\ 2, & T\le T_C;\end{cases}\qquad T_i=\begin{cases}T_1, & T>T_C,\\ T_2, & T\le T_C;\end{cases}\qquad (8)$$

$$\alpha_V(T)=\frac{\gamma_\Gamma\chi_T}{V_0}\left[9R\cdot\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\int_0^1\frac{x^4e^{x\Theta/T}dx}{\left(e^{x\Theta/T}-1\right)^2}\right],\qquad (9)$$

где R – постоянная уравнения состояния системы; δ_0 – отрицательное значение КТР в области мнимой частоты $\omega_M(T)$. Расчеты по формулам (7) – (9) дают хорошее качественное и количественное согласие с данными опытов (рис. 2). В расчете были использованы следующие значение параметров теории: $B_0=\gamma_\Gamma\chi_T/V_0=(2{,}5/1{,}8)\cdot10^{-7}$ $(1/\text{Дж})$, $\nu=10^4$ (м/с), $V_0=6\cdot10^{-6}$ $(\text{м}^3/\text{моль})$, $\delta_0=3\cdot10^{-6}$ $(1/\text{К})$, $T_1=586$ К, $T_2=603$ К.

На рис. 2 представлено сопоставление результатов вычислений $\lambda(T)$ и $\alpha(T)$ с данными эксперимента [5], [6], при этом кривая 1 для $\lambda(T)$ получена в предположении асимметричного поведения скачка теплоемкости $\Delta C(T)$ около T_C, т.е. при $T>T_C$ в соответствии с данными опытов были использованы значения $\Delta C(T)=C_0T$, где $C_0=5\cdot10^{-3}$ Дж/с·м·К. Заметное (до 30 – 40 %) превышение при $T<400$ К рассчитанных значений $\lambda(T)$ над данными опытов, видимо, связано с необходимостью более точного определения плотности состояний $\rho_m(x)$ при больших значениях концентрации двухуровневых систем.

Как видно на рис. 2, результаты расчетов по предложенным выше моделям (5), (7) для λ(T) и для α(T) с учетом мягкой моды объясняют температурное поведение коэффициентов теплопроводности и теплового расширения ЦТС и хорошо согласуются с данными опытов.

5. Обсуждение. Около температуры T_C сегнетоэлектрического фазового перехода, как правило, на кривой теплопроводности $\lambda(T)$ наблюдаются типичные особенности различного вида [3], [4]:

(а) излом или особенность типа капса (скобки) направленные в «отрицательную» сторону, т.е. в сторону уменьшения значений $\lambda(T)$;

(б) явно выраженный в широкой области температур отрицательный минимум и относительно узкий (в виде провала), направленный вниз «пик»;

(в) аномалия типа «ступеньки» или шаг – точка разрыва первого рода;

(г) положительный, почти симметричный, мало выраженный пик на фоне широкой области уменьшения значений теплопроводности $\lambda(T)$;

(д) разрыв или точка разрыва второго рода при $T\to T_C$.

Такие особенности обусловлены критическим рассеянием акустических фононов на колебаниях мягкой моды и на «центральном пике». Это рассеяние и ведет к аномальному поведению $\lambda(T)$ при $T\to T_C$ [3], [4], [12], [14] – [17]. На кривой $\lambda(T)$ в ЦТС в точке T_C, однако, наблюдается нетипичный (положительный) излом, направленный в сторону увеличения значений $\lambda(T)$. По-видимому, это характерно для сильно неупорядоченных, стеклообразных и сегнетокерамических систем с размытыми фазовыми переходами. При таком поведении кривой $\lambda(T)$ естественно предположить, что в ЦТС важную роль играет скачок удельной теплоемкости $\Delta C(T)$, обусловленный тепловыми флуктуациями около T_C [13]. В такой ситуации времена релаксации фононов $(\tau_0(\omega),\tau_c(\omega))$ осредняются [7], и

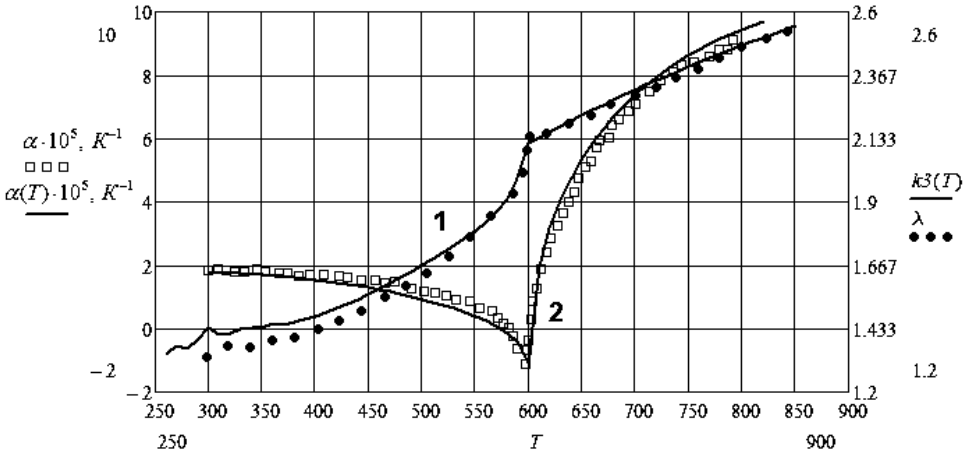


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов теплопроводности и теплового расширения сегнетокерамики ЦТС (ПКР-8): кривая 1 – расчет λ(T) с учетом скачка теплоемкости при $T=T_C$ ($A=1{,}22\cdot10^6$, $\rho_m(x)=x\,\mathrm{Im}\,g(x)$); кривая 2 – расчет аномального поведения $\alpha(T)$, обусловленного мягкой модой $\omega_M^2(T)$; точки и ромбики – данные экспериментов [5] и [6]

ведущим механизмом теплового сопротивления остается характерное для стекол резонансное рассеяние фононов на двухуровневых системах $\gamma_m(x)$. При этом помимо аномалии на кривой λ(Т) около T_C в расчете может появиться максимум (рис. 2) при температуре порядка 250 °К. Поэтому представляли бы значительный интерес экспериментальные данные по теплопроводности λ(T), теплоемкости $C(T)$ и КТР α(T) ЦТС в более широкой области температур (50 – 1000 °К).

Согласно [8] отрицательная область значений коэффициента теплового расширения (КТР) в твердых телах может иметь весьма разную природу и разную форму, например, как в ПКР-7М [1], [2]. Это обстоятельство интерпретируется исходя из самых разных подходов [8]. В нашей модели при $\omega_0^2(T) < \delta^2$ имеем мнимые значения мягкой моды $-\delta^2 \le \omega_M^2(T) \le 0$ ($\omega_M(T) \cong i\delta$), что соответствует согласно [8] отрицательным значениям КТР с $\delta_0 = -3\cdot10^{-6}$ (1/К) в области $T_1 \le T \le T_2$.

Остается неясным наблюдаемое слишком резкое возрастание α(T) справа от T_C ($A_0 = (1{,}602/1{,}38)\cdot10^{-7}$, при $T < T_C$ и $A_0 = (1{,}602/1{,}38)\cdot10^{-4}$ (1/мэВ), при $T \ge T_C$, рис. 2). Отметим, что еще более значительное возрастание α(T) при $T \ge T_C$ наблюдается для ряда систем, в том числе в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) [9]. Несмотря на это, предложенные нами в работе модели для λ(T) и для α(T) с единых позиций мягкой моды хорошо качественно объясняют температурное поведение коэффициентов теплопроводности и теплового расширения ЦТС и результаты расчетов количественно согласуются с данными опытов.

Литература

1. *Аксенов, В.Л.* Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками / В.Л. Аксенов, Н.М. Плакида, С. Стаменкович. – М., 1984.

2. *Алтухов, В.И.* Основы теории кинетических свойств кристаллов с дефектами и фазовыми переходами: диэлектрики и сегнетоэлектрики / В.И. Алтухов. – Ставрополь, 2003.

3. *Алтухов, В.И.* Модели особенностей теплового сопротивления кристаллов с фазовыми переходами и дефектами / В.И. Алтухов, Б.А. Казаров, Н.В. Баландина // Изв. Самар. НЦ РАН. – 2007. – № 3. – С. 640 – 646.

4. *Алтухов, В.И.* Рассеяние фононов на точесных дефектах структуры, комплексах-наночастицах и типичные особенности теплового сопротивления реальных кристаллов и сегнетоэлектриков / В.И. Алтухов, А.Т. Ростова, Б.А. Казаров // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – № 3. – С. 19 – 25 (I ч.); № 4. – С. 14 – 20 (II ч.).

5. *Каллаев, С.Н.* Особенности теплопроводности и теплового расширения сегнетокерамики на основе ЦТС / [С.Н. Каллаев и др.] // Материалы международной конференции «Fizika-2005». – Баку, 2005. – С. 333 – 335.

6. *Каллаев, С.Н.* Теплофизические свойства сегнетокерамики на основе ЦТС / [С.Н. Каллаев и др.] // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 6. – С. 1099 – 1100.

7. *Могилевский, Б.М.* Теплопроводность полупроводников / Б.М. Могилевский, А.В. Чудновский. – М., 1972.

8. *Новикова, С.И.* Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М., 1974.

9. *Струков, Б.А.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М., 1995.

10. *Ферми, Э.* Молекулы и кристаллы / Э. Ферми. – М., 1947.

11. *Френкель, Я.И.* Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – М. ; Л., 1950.

12. *Jnoue M., J.* Phys. Soc. / M., J. Jnoue. – 1968. – Jpn. 25.

13. *Levanyuk, A.P.* Defects and structural phase transitions / A.P. Levanyuk, A.S. Sigov // OPA. – Amsterdam, 1988.

14. *Mante A.J., J.* Volger Phys. Lett. / A.J., J. Mante. – 1967. – A24.

15. *Steigmeier, E.F.* Phys.Rev.168 / E.F. Steigmeier. – 1968.

16. *Strukov, B.A.* Heat transport properties of ferroelectrics and related materials / B.A. Strukov, A.A. Belov // Phase Transitions. – 1994. – V. 51. – P. 175 – 197.

17. *Strukov, B.A.* Study phonon scattering in displacive ferroelectrics by means of heat conductivity measurements / B.A. Strukov, A.A. Belov, V.I. Altukhov // Ferroelectrics. – 1994. – V. 159. – P. 25 – 30.

УДК 662.641

П.В. Малыгин, В.К. Любов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ТОРФА

В статье рассмотрен вопрос использования торфа как перспективного вида топлива для выработки тепловой и электрической энергии на территории Северо-Западного региона. Приведены данные по запасам торфа в месторождениях Архангельской области, а также результаты исследования теплотехнических характеристик для некоторых из них. Проанализированы результаты элементного анализа торфа и торфяных брикетов, дифрактометрических исследований, а также данные микрофотографии, полученные на электронном микроскопе.

Торф, топливный брикет, элементный состав, теплотворная способность, кристалличность, электронная микроскопия.

The article considers the use of peat as a promising type of fuel for heat and power in the North-West region. The data on stocks of peat deposits of the Arkhangelsk region as well as the results of studying the thermal characteristics of some of them are presented. The results of elemental analysis of peat and peat briquettes, diffractometric research as well as microphotograph data obtained by an electron microscope have been analyzed.