

## ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД И ИНВЕРСИЯ ГИСТЕРЕЗИСА ПРОВОДИМОСТИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*А.Ю.Волков, В.А.Сальников, А.А.Пронин*

*Институт атомной энергетики,  
249020, Обнинск, Калужская обл., Россия*

Поступила в редакцию 6 октября 1992 г.

После переработки 21 октября 1992 г.

Экспериментально показана возможность получения термогенного перколяционного перехода при охлаждении полимерных композиций с начальной концентрацией электропроводящего наполнителя много ниже порога протекания. Полученные данные качественно соответствуют модели "шомпола Мюнхаузена", предсказывающей существование и особенности этого низкотемпературного перехода. Обнаружено изменение характера гистерезиса проводимости при охлаждении композиции ниже температуры достижения перколяционного перехода.

В <sup>1</sup> описан механизм (так называемый "шомпол Мюнхаузена"), объясняющий причину возникновения перколяционного перехода при охлаждении двухфазной системы типа полимерная матрица-дисперсный проводник, компоненты которой имеют существенно различные значения коэффициентов температурного расширения (КТР). Показано, что при снижении температуры на величину  $\Delta T_c$ , зависящую от начальной концентрации  $Q_0$  проводящей фазы, достигается порог протекания. При этом термогенный (температурно-индуцированный) перколяционный переход имеет место даже в тех случаях, когда в исходном состоянии система находилась настолько далеко от геометрического порога протекания  $Q_c$ , что объяснить его лишь изменением концентрации  $Q$  (из-за разности КТР компонентов) не представляется возможным.

Иное объяснение предложено в модели шомпола Мюнхаузена <sup>1</sup>, рассматривающей взаимодействие частиц в изолированном кластере при изменении температуры и учитывающей, что понижение температуры системы эквивалентно увеличению диаметра частиц наполнителя (тепловому расширению). То есть, объемная доля наполнителя при понижении температуры возрастает. Характерная особенность поведения объединенных в изолированный кластер частиц, в отличие от одиночной частицы, такова, что тепловое расширение каждой частицы в них не может компенсироваться выталкиванием прослойки между частицами (прослойка либо мала, либо вообще отсутствует), что приводит к смещению соседних частиц относительно матрицы. В цепочке частиц смещение умножается за счет теплового расширения каждой частицы и величина смещения последней частицы связана с числом частиц в цепочке в направлении смещения. Случай такого температурного прироста концентрации наполнителя принципиально отличается от традиционных перколяционных систем, в которых порог перколяции достигается случайным размещением в системе дополнительного количества проводящей фазы в процессе изготовления. Здесь же дополнительное количество фазы возникает при охлаждении сразу в полном контакте с имевшимися частицами проводящей фазы, что эквивалентно появлению сильного потенциала притяжения между этими частицами.

Одним из следствий модели шомпола Мюнхаузена <sup>1</sup> было предположение о наличии гистерезиса на зависимости электропроводности от температуры  $\sigma(T)$ , возникающего за счет смятия поверхности контактирующих частиц при охлаждении композиции на  $\Delta T > \Delta T_c$ . Другим важным следствием <sup>1</sup> является возможность достижения перколяционного перехода при соответствующем охлаждении на  $\Delta T_c$  композиций с  $Q_0 = 5 - 6$  об.%, в которых без охлаждения геометрический порог протекания составляет  $Q_c$  18-20 об.%.

Для экспериментальной проверки следствий модели шомпола Мюнхаузена были получены композиции типа полимерная матрица-дисперсный наполнитель отверждением при комнатной температуре жидкого полидиметилсилоксанового каучука СКТН в присутствии 6-18 об.% ( $Q_0$ , в разных образцах) карбонильного никеля марки ПНК. Из синтезированного материала вырезались полоски  $2 \times 5 \times 20$  мм. Измерения  $\rho(T)$  проведены по двухконтактной методике при постоянном напряжении 0,5 В в диапазоне температур 77-300 К. Измерительная схема позволяла регистрировать изменения проводимости образцов от уровня  $\sim 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$ . Прижимные контакты обеспечивали контактное сопротивление не выше 0,1 Ом.

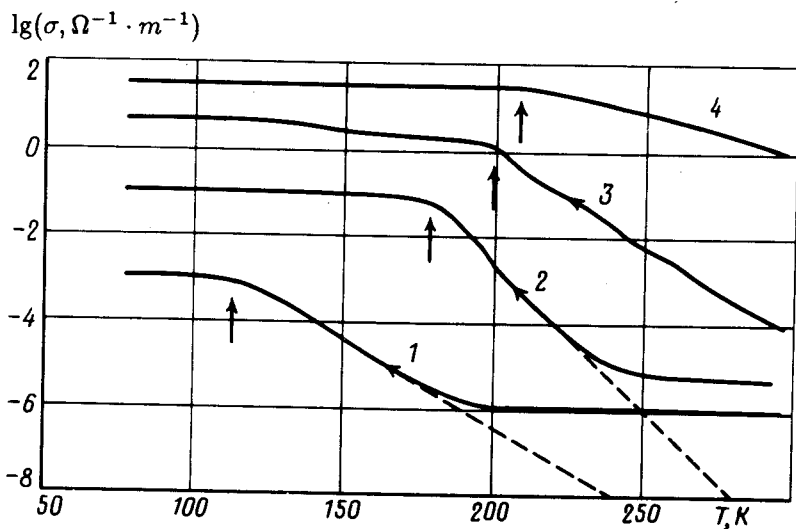


Рис.1. Характерные зависимости  $\lg\sigma(T)$ , полученные при охлаждении композиций с  $Q_0 = 7,5\%$  (кривая 1), 10% (кривая 2), 16% (кривая 3), 18% (кривая 4). Предел чувствительности измерительной схемы  $10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$  (сплошные линии) и  $10^{-11} \text{ Ом}^{-1}$  (пунктирные линии)

На рис.1 приведены зависимости  $\lg\sigma(T)$ , полученные при охлаждении в парах жидкого азота композиций с  $Q_0 = 7,5, 10, 16$  и 18%. Сплошные линии соответствуют измерениям на указанном выше пределе чувствительности схемы. Увеличение же чувствительности до уровня, позволяющего регистрировать изменения проводимости от  $10^{-11} \text{ Ом}^{-1}$  (что фактически соответствует собственной проводимости полимерной матрицы), показало, что даже у композиций с малым  $Q_0$  (кривые 1, 2) нарастание проводимости начинается уже при небольших охлаждениях (пунктирные кривые, рис.1). Таким образом, дли-

на плато на высокотемпературных участках этих кривых оказалась зависящей только от аппаратурных возможностей. При этом отмеченная стрелкой на графике величина  $T$  (соответствующая температуре прекращения роста  $\lg\sigma$  и условно принятая нами за температуру  $T_c$  перколяционного перехода) остается у данного образца постоянной и, очевидно, связана с  $Q_0$  в соответствии с <sup>1</sup>. Следовательно, именно уточненные зависимости  $\lg\sigma(T)$  (пунктир) соответствуют модели шомпола Мюнхаузена, по которой проводимость двухфазной системы экспоненциально возрастает при охлаждении во всем диапазоне  $0 < \Delta T < \Delta T_c$ .

В модельных представлениях обычно считается, что эффективная проводимость крайне неоднородной двухфазной системы претерпевает скачок от величины порядка проводимости матрицы к существенно большей величине при пороговом значении концентрации <sup>2,3</sup>. В реальных экспериментах этот скачок связан, во-первых, с наличием порога чувствительности аппаратуры, ниже которого зависимость  $\sigma(T)$  вырождается в прямую линию, а во-вторых, со сложностью получения обычными методами (например, механическим смешением компонентов) серии образцов с достаточно малыми изменениями  $Q_0$  вблизи  $Q_c$ , поскольку небольшие ошибки в концентрации сильно изменяют свойства системы вблизи перколяционного перехода <sup>4</sup>. Во всяком случае, при термогенном перколяционном переходе, обеспечивающем плавное изменение концентрации, признаки скачка отсутствуют. В этом случае затруднено использование традиционного понятия порога протекания, как критической концентрации, и, поскольку теперь изменение  $Q$  зависит от изменения температуры, имеет смысл введение понятия критической температуры  $T_c$ , как это сделано в <sup>1</sup>. За эту температуру нами и была принята особая точка на графике  $\lg\sigma(T)$ , как постоянная величина при данном  $Q_0$ .

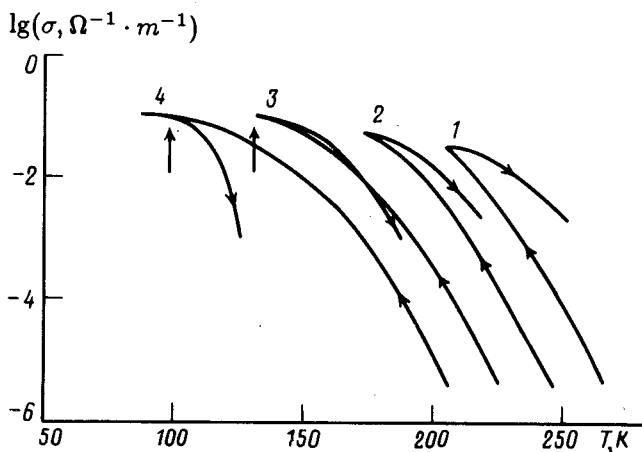


Рис.2. Характерные зависимости  $\lg\sigma(T)$ , полученные при термоциклировании композиции  $Q_0 = 12\%$  с охлаждением на  $\Delta T = 90$  К (кривая 1), 110 К (кривая 2), 130 К (кривая 3), 150 К (кривая 4). Для наглядности все графики, начиная с (2), последовательно сдвинуты влево на 20 К

Для проверки предположения <sup>1</sup> о возникновении гистерезиса на зависимости  $\lg\sigma(T)$  при охлаждении на  $\Delta T > \Delta T_c$ , проведено термоциклирование серии образцов  $Q_0 = 12\%$ , каждый из которых был охлажден от 300 К до некоторой

температуры  $T_{min}$ , а затем отогрет, причем минимальная температура охлаждения последовательно уменьшалась (рис.2). Видно, что при  $\Delta T_{min} < \Delta T_c$  (кривые 1, 2) имеет место положительный гистерезис, когда кривая  $\lg\sigma(T)$  при отогреве проходит выше, чем при охлаждении. При достижении температуры  $T_c$  (кривая 3) гистерезис исчезает: ход кривой практически не зависит от знака изменения температуры. И затем, при  $\Delta T_{min} > \Delta T_c$ , (кривая 4) возникает и нарастает отрицательный гистерезис. Отметим, что на рис.2 приведены данные для охлаждения не ниже температуры стеклования  $T_{ст}$  полимера. Охлаждение композиции до более низких температур еще более усиливает отрицательный гистерезис, однако при этом начинают проявляться связанные со стеклованием матрицы специфические эффекты, требующие отдельного обсуждения. Обнаруженное изменение знака гистерезиса при прохождении точки  $T_c$  в процессе охлаждения присутствует на всех образцах с  $Q_0 = 6 - 18\%$ .

В рамках модели шомпола Мюнхаузена обнаруженный факт инверсии гистерезиса может быть объяснен, если предположить, что параметр  $v$  этой модели (являющийся мерой потенциала притяжения между проводящими частицами) зависит от предыстории полимера. В этом случае положительный гистерезис, по-видимому, связан с возрастанием параметра  $v$  при сжатиении. Другими словами, относительно небольшие внутренние напряжения, возникающие в композиции при малых  $\Delta T$  охлаждения, обуславливают слипание проводящих частиц в цепочки, относительно устойчивые при небольших изменениях температуры (в частности, за счет снижения свободной энергии поверхности). Это, соответственно, приводит к сохранению повышенной проводимости при отогреве композиции.

При дальнейшем понижении температуры в матрице нарастают силы сжатия, обеспечивающие "сгребание" изолированных кластеров в единый проводящий каркас. Этот процесс завершается при  $\Delta T = \Delta T_c$  формированием такого проводящего ансамбля, добавление к которому новых частиц его проводимость почти не меняет (выход на плато зависимости  $\lg\sigma(T)$ ). Далее, при  $\Delta T > \Delta T_c$  силы сжатия продолжают нарастать. Однако сформировавшиеся цепочки ограничивают возможность взаимного перемещения частиц и начинается смятие их поверхностей в месте контакта. Очевидно, что при расширении матрицы (нагрев) контакты между соседними деформированными частицами исчезнут раньше, чем они появились при охлаждении. Проводимость более резко уменьшается при отогреве от  $T_{min} < T_c$ .

Таким образом, температура  $T_c$  выхода на плато зависимости  $\lg\sigma(T)$ , помимо особой точки на графике, приобретает дополнительный смысл как температура, ниже которой происходит инверсия гистерезиса.

В заключение отметим, что описанный здесь способ приближения системы к порогу протекания удобен для тщательного изучения свойств неоднородных двухфазных систем, поскольку обеспечивает приближение к  $Q_c$  как со стороны  $Q < Q_c$ , так и  $Q > Q_c$  управляемым образом и с требуемой скоростью. В любой точке перколяционного перехода процесс может быть остановлен для измерения характеристик композиции.

Кроме того, явление термогенного перколяционного перехода в электропроводящих композициях и связанные с ним гистерезисные эффекты могут быть использованы для создания токопроводящих термочувствительных устройств для диапазона низких температур. Так, на основе описанной здесь композиции, авторами разработан и испытан токоограничительный элемент для защиты

от перегрева током при переходе из сверхпроводящего в нормальное состояние сильноточных переключающих устройств на основе высокотемпературных сверхпроводников.

Работа проводилась в рамках проекта N 90257 "Криотрон" Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

- 
1. А.Ю.Волков, В.А.Сальников, ЖЭТФ 101, 629 (1992).
  2. Г.Н.Дульнев, В.И.Маларев, ИФЖ 59, 522 (1990).
  3. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, УФН 117, 401 (1975).
  4. А.П.Виноградов, А.В.Гольденштейн, А.К.Сарычев, ЖТФ 59, 208 (1989).