

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

В. П. Будтов, Ю. И. Василенок,
В. В. Войтылов, А. А. Трусов

Изучение электрофизических свойств саженаполненных полимерных композиций давно привлекало внимание исследователей [1, 2]. Было показано, что в определенной области концентраций сажи (10—30 %) сопротивление ρ достаточно резко падает (в 10^5 — 10^{10} раз). Развитие теории «протекания» [3] стимулировало количественные измерения и решение вопроса о механизме электропроводности саженаполненных композиций [4, 5]. Хорошо известно, что резкое падение электропроводности с ростом концентрации сажи, образование бесконечного электропроводящего кластера можно рассматривать как некоторое критическое явление, на-

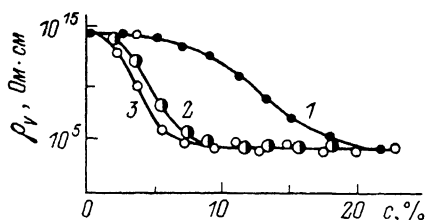


Рис. 1. Зависимость ρ от концентрации сажи.
1 — исходный образец, 2 — $E=100$ В/см, 3 —
 $H=100$ Э.

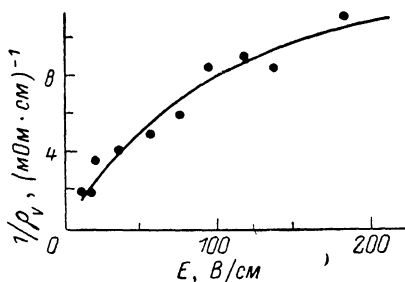


Рис. 2.

поминающее фазовый переход [3]. Известно, что для некоторых явлений точки фазовых переходов могут изменяться под действием внешних факторов, в том числе электрических и магнитных полей [6].

Влияние электрических полей на электропроводность и другие свойства саженаполненных композиций исследовалось ранее [1, 2, 7, 8]. В основном это были композиции с некристаллизующимися эластомерами и в области больших степеней наполнения. Однако существенных эффектов не наблюдалось.

Нами было изучено влияние электрических и магнитных полей на электропроводность саженаполненных полиэтиленов (ПЭ). Было обнаружено новое явление — смещение точки перехода (протекания) мало- и высокопроводящей системы под действием внешних электрических и магнитных полей.

Были приготовлены пластины из ПЭ низкого и высокого давления, содержащие технический углерод марки ПЭМЭ-100В. Пластины прессовались под давлением 35 кг/см^2 . Толщина пластин варьировалась от 1 до 3 мм. Содержание сажи менялось от 2 до 20 %. Пластины помещались между электродами, разогревались (120 — 200 °С). К ним прикладывались электрическое ($E=0$ — 200 В/см) или магнитное ($H=100$ Э) поля. Наблюдалось изменение электропроводности со временем (20—50 мин). После установления стационарного состояния образцы охлаждались.

Измерение удельного сопротивления ρ проводилось с использованием схемы, позволяющей исключить контактное сопротивление [1, 2].

Наиболее существенное влияние электрического и магнитного полей на изменение ρ наблюдалось при концентрации сажи $c \approx 3$ — 15 % по массе.

Значение ρ может изменяться от 10^{14} до 10^3 Ом·см при воздействии электрического поля напряженностью 100 В/см в течение 30 мин и до $8 \cdot 10^2$ Ом·см при воздействии магнитного поля напряженностью 500 Э в течение 25 мин. При охлаждении пластины ее электропроводность практически не меняется. В последующем электропроводность охлажденных образцов не менялась со временем хранения (1—1.5 года). При уменьшении ($c < 3\%$) и увеличении ($c > 15\%$) концентрации сажи влияние полей на величину ρ практически не наблюдается (рис. 1). Таким образом, предельно низкое значение ρ достигается при $c \sim 7\%$ при наложении полей, в то время как без поля — при $c \sim 20\%$.

Зависимость ρ от концентрации в области наиболее резкого изменения поля интерпретируют на основе теории протекания [3, 9]. В силу гипотезы подобия этот переход не зависит от конкретной природы вещества и характеризуется соотношениями

$$\rho = \begin{cases} \rho_1 (c_c - c)^{-q}, & c < c_c, \\ \rho_2 (\rho_1/\rho_2)^s, & c = c_c, \\ \rho_2 (c - c_c)^{-t}, & c > c_c, \end{cases}$$

где ρ_1, ρ_2 — сопротивления мало- и высокопроводящих сред; c_c — критическая концентрация (порог протекания); q, s, t — критические показатели, $q = t(1/s - 1)$. Наиболее вероятные значения для трехмерных систем: $q \approx 1$; $t \approx 1.6$, $s \approx 0.6$.

Анализ полученных закономерностей (рис. 1) показывает, что $s \approx 0.5$; $q \approx t \approx 1$, что достаточно хорошо соответствует теоретическим предсказаниям и литературным данным. При этом не наблюдается влияние внешних полей на величины характеристических параметров. Иная и совершенно неожиданная ситуация наблюдается по точке фазового перехода. Для исходного образца $c_c = 12\%$, что близко к ожидаемому. Однако ситуация совершенно меняется при воздействии электрического (или магнитного) поля. Для $E = 100$ В/см $c_c = 5\%$, для $H = 100$ Э $c_c = 4\%$. Полученные закономерности объясняют, почему ранее этот эффект не наблюдался. Действительно, обсуждаемый эффект наблюдается только в узкой области концентраций (5—15%). За пределами данного интервала этот эффект уже не наблюдается. Влияние электрических и магнитных полей сказывается на условиях образования кластеров.

Таким образом, видно, что влияние внешних электрических и магнитных полей существенно изменяет критическую концентрацию образования кластера проводимости, не нарушая закона изменения ρ с концентрацией. Это свидетельствует о том, что внешние поля влияют только на точку перехода низко-высокопроводящие композиции.

На рис. 2 представлена зависимость ρ от напряженности электрического поля, действующего в течение 10 мин на систему ПЭ+7% сажи (ПЭМЭ 100В). Как видно, при полях 150—200 В/см зависимость ρ от E не достигает предела. Для других марок сажи (ТУ-840 и ДГ-100) предельно низкая электропроводность достигается при более низких значениях полей. Стационарные значения ρ при наложении внешних полей не зависят от температуры расплава (120—200 °С), но достигаются за значительно более длительное время при понижении температуры.

В области низкого поля (10—15 В/см), а также малого времени его воздействия (1—5 мин) система ведет себя нестабильно. В указанном интервале времени воздействия электрического или магнитного поля на исследуемый образец происходит основное изменение его электросопротивления на несколько десятичных порядков.

Хотя указанные эффекты несколько необычны и требуют дополнительного изучения, влияние электрического поля можно понять исходя из модели [4]. Результаты более подробных исследований перехода низкая-высокая электропроводность будут помещены в следующей публикации.

Влияние магнитных полей более удивительно. Укажем только на работу [10], в которой также наблюдаются необычные влияния магнитных полей — образование магнитоэлектретов в ПЭ, изменение структуры и др.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гуль В. Е., Царский Л. Н., Майзель Н. С., Шенфильд Л. Э., Журавлев В. С., Шибря Н. Г. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Химия, 1968. 248 с.
- [2] Василенок Ю. И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1981. 208 с.
- [3] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [4] Лесото А. П., Усиченко В. М., Будницкий Ю. С., Акутин М. С., Пономаренко А. Т., Овчинников А. А. // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1410—1413.
- [5] Дорофеева Т. В., Шклярова Е. И., Галашина Н. М., Григоров Л. Н., Ениколопан Н. С. // ДАН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1155—1159.
- [6] Ландау Л., Лифшиц Е. И. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [7] Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 233 с.
- [8] Белый В. А., Снежко В. В., Батаев Ю. В., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // ДАН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 373—375.
- [9] Харитонов Е. В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь, 1983. 126 с.
- [10] Манько Т. А., Кваша А. Н., Соловьев А. В., Щенева В. Б., Еромолаев И. М. // Механика композиционных материалов. 1984. № 4. С. 589—590.

Ленинградский
государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
29 августа 1988 г.
В окончательной редакции
13 января 1989 г.

УДК 539.219

Физика твердого тела, том 31, в. 8, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 8, 1989

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛА $ZnGeP_2$

В. Г. Тютерева

Полупроводниковое соединение $ZnGeP_2$ является перспективным соединением для нелинейной оптики в инфракрасном диапазоне. ИК оптические свойства определяются структурой колебательного спектра, что обуславливает интерес к теоретическому изучению фононного спектра, плотности колебательных состояний и других решеточных характеристик.

Экспериментальные исследования оптических свойств $ZnGeP_2$ в решеточной области частот к настоящему времени представлены работами [1-3]. Решеточный вклад в теплоемкость экспериментально изучался в [4].

Кристалл $ZnGeP_2$ относится к семейству халькопиритов (8 частиц в элементарной ячейке, группа симметрии D_{2d}^{12}). Классификация фононного спектра по симметрии проведена в [5]. Теоретическая модель фононных спектров халькопиритов $A^{IV}B^{IV}C_2^V$ развита в [6-8]. В рамках феноменологической модели жестких ионов [6] межатомное взаимодействие описывается двумя матрицами силовых констант для неэквивалентных связей ближайших соседей. В пренебрежении малыми поправками на тетрагональное сжатие и смещение анионов из идеальных позиций