

05.2; 05.3; 12

© 1993

ТЕРМОГЕННЫЙ ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД  
В ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ  
И КРИОГЕННЫЙ ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЕГО ОСНОВЕА.Ю. Волков, А.А. Пронин,  
В.А. Сальников

Существование фазовых переходов в веществах весьма плодотворно используется в разных технических устройствах и процессах, начиная с цикла Карно и кончая сверхпроводимостью. В то же время потенциальные возможности перколяционных гетерофазных систем в настоящее время реализованы далеко не полностью. Между тем изменения многих свойств этих материалов при переходе через порог перколяции столь же сильны, как и в случае классических фазовых переходов [1, 2]. Это касается, в частности, транспортных свойств, будь то массоперенос в фильтрующих системах, электропроводность в электропроводящих системах [3, 4] и т.д.

Критическая концентрация  $Q_c$  перколирующей фазы, при которой имеет место перколяционный переход, в значительной степени зависит от технологии изготовления гетерофазной системы, а так же знака и величины потенциала взаимодействия между частицами перколирующей фазы [1, 5].

Особый же интерес с точки зрения использования в технических устройствах представляют гетерофазные системы, претерпевающие перколяционный переход под действием внешних факторов (например, электрического поля [6]). Другим ярким примером таких объектов являются двухфазные системы на основе электроизолирующей матрицы и проводящего дисперсного наполнителя, в частности смеси полимеров и металлических порошков, электропроводность которых сильно зависит от температуры [3, 4, 7, 8]. Первопричиной, запускающей механизм потери или восстановления электропроводности, является существенное различие значений коэффициентов температурного расширения (КТР) матрицы и наполнителя.

Важное значение для использования в области низких температур имеют композиции, содержащие 7–20% об. металлического наполнителя, расположенного в полимерной матрице таким образом, что при комнатной температуре эта двухфазная система имеет эффективную проводимость порядка проводимости электроизолирующей матрицы. Однако при охлаждении таких композиций до некоторой температуры  $T_{кр} = f(Q_0)$  наблюдается перколяционный переход системы в электропроводящее состояние, в результате чего удельная электропроводность композиции возрастает на несколько десятичных порядков [7, 8].

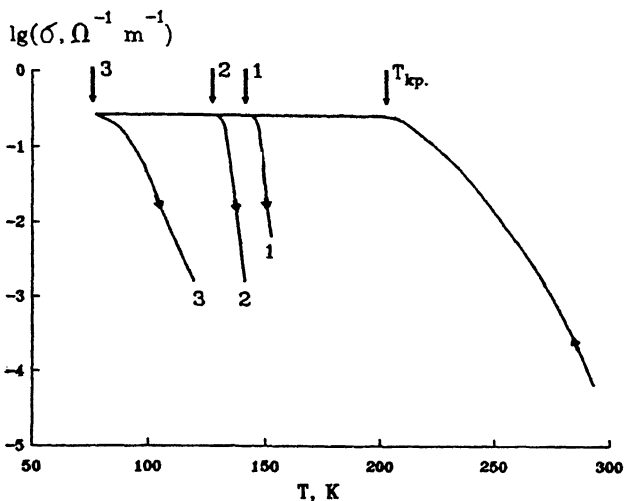


Рис. 1. Типичные зависимости удельной электропроводности от температуры для композиции ПДМС + 16% об.  $Ni$ , полученные при охлаждении и последующем отогреве (кривые 1-3) от температур, указанных соответственно стрелками 1-3.

При изучении подобных электропроводящих композиций на основе полидиметилсилоксанового каучука (ПДМС) было обнаружено, что охлаждение образцов до некоторой температуры  $T_{min}$  ниже  $T_{кр}$  приводит к возникновению сильного гистерезиса на зависимости  $\sigma(T)$ , который проявляется при отогреве от  $T_{min}$  в виде резкого уменьшения проводимости в узком интервале температур вблизи  $T_{min}$  [8]. При этом температурная зависимость удельной электропроводности  $d\sigma/dT$  при отогреве композиции в интервале от  $T_{min}$  до  $T_{кр}$  весьма высока и может достигать  $10^2-10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м/град}$  (рис. 1). Здесь важно то, что указанные гистерезисные эффекты не привязаны к определенной температуре (например, в веществах со структурным фазовым переходом [9]), а существуют в относительно широком интервале температур ниже  $T_{кр}$ , определяемом, как и сама  $T_{кр}$ , свойствами матрицы, исходной концентрацией наполнителя  $Q_0$  и характером взаимного расположения его частиц. В частности, ПДМС + (10-20)% об.  $Ni$  обнаруживает гистерезис в диапазоне 50-160 К, что делает его удобным материалом для создания термочувствительных токопроводящих элементов, работающих в области криогенных температур.

Наличие у данных композиций на зависимости  $\sigma(T)$  двух участков с высоким значением  $d\sigma/dT$  в разных областях температуры, проявляющихся при охлаждении и отогреве, открывает широкие возможности для различных применений подобных материалов в физике и технике низких температур.

В настоящей статье описывается одна из таких возможностей — создание датчиков повышения установленной температуры криогенного диапазона на основе электропроводящей полимерной композиции.

Разработка термодатчика для диапазона низких температур весьма актуальна в связи с развитием работ по изучению и практическому использованию высокотемпературных сверхпроводников и устройств на их основе. Как известно, основные характеристики сверхпроводящих устройств (в частности, плотность критического тока) сильно зависят от температуры. Превышение критической температуры сверхпроводника может привести к разрушению токонесущих сверхпроводящих элементов под действием джоулева тепла [10].

Другим примером использования датчика повышения установленной температуры может служить система защиты охлаждаемого жидким азотом полупроводникового детектора ионизирующих излучений, характеристики которого существенно ухудшаются в случае отогрева. Очевидно, что для обеспечения надежной эксплуатации таких устройств необходимы датчики криогенного диапазона, следящие за непревышением установленного уровня температуры и при его изменении, выдающие команды исполнительным устройствам для его восстановления.

Электропроводящая композиция ПДМС + 16% об. Ni, которая была использована нами в качестве термочувствительного элемента в схеме терморегулятора, имеет зависимость  $\lg \sigma(T)$ , приведенную на рис. 1. Здесь показаны три кривые 1–3 изменения проводимости композиции при отогреве от температур конечного охлаждения  $T_{min} < T_{кр}$ , отмеченных стрелками с соответствующими номерами. Подчеркнем, что на рис. 1 приведены типичные кривые отогрева из целого семейства возможных кривых в диапазоне температур ниже 150 К (для данной композиции).

Столь резкое возрастание сопротивления материала, связанное с началом отогрева от некоторой минимальной температуры охлаждения, весьма удобно для контроля уровня криогенных жидкостей. В этом случае минимальной температурой будет точка кипения, например жидкого азота 77.4 К. Если образец композиции, работающий как термочувствительный резистор R4 (рис. 2), размещен на определенной высоте в сосуде Дьюара вблизи сверхпроводящего устройства, то при снижении уровня азота температура элемента R4, а следовательно, и его сопротивление, повысятся. Это изменение с точностью до 0.1 К регистрируется терморегулятором (рис. 2), который выдает команду на долив азота. В результате уровень азота и температура „следящего“ элемента R4 восстанавливается. Проводимость R4 при многократных термоциклированиях изменяется по кривой, близкой к кривой отогрева (линия 3 на рис. 1 — для жидкого азота).

Терморегулятор, представленный на рис. 2, работает следующим образом. В диагональ моста, составленного из резисторов R1–R4, включен компаратор, построенный на операционном усилителе (ОУ)

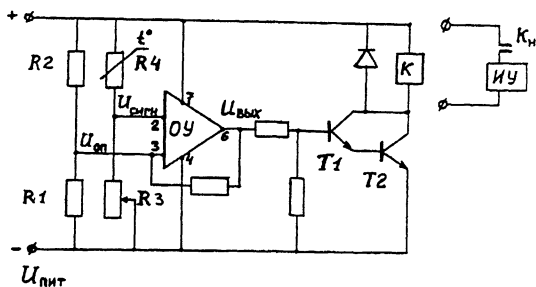


Рис. 2. Схема терморегулятора.

K140УД7. Необходимая температура срабатывания задается резистором  $R_3$ . С делителя, образованного резисторами  $R_1$  и  $R_2$ , на неинвертирующий вход ОУ подается опорное напряжение  $U_{оп}$ , равное половине питающего. Пока сопротивление образца  $R_4$  мало, напряжение управляющего сигнала  $U_{сигн} > U_{оп}$  и  $U_{вых} < 0$ ; составной транзистор Т1-Т2 закрыт и обмотка реле К обесточена, нагрузка отключена. При отогреве образца  $R_4$  его сопротивление возрастает, при  $U_{сигн} < U_{оп}$  компаратор переключается, открывая составной транзистор Т1-Т2. Срабатывает реле К, его нормально разомкнутые контакты  $K_n$  включают исполнительное устройство ИУ (система долива азота).

В заключение отметим, что здесь описан лишь один из возможных вариантов терморегулятора. В некоторых случаях, благодаря высокой электропроводности, композиционный материал может быть включен непосредственно в цепь обмотки реле в качестве токозадающего элемента, самостоятельно регулирующего силу тока в цепи при изменениях температуры. Кроме того, описанные здесь термочувствительные композиции могут быть использованы в низкотемпературной термометрии в случаях, когда требуется зависимость выходного сигнала от температуры более сильная, чем у термопар и термометров сопротивления.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить Ю.В. Лисичкина за внимание к данной работе, а также С.А. Хатинова и А.С. Гусарова за помощь в проведении экспериментов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Д у л ь ц е в Г.Н., М а л а р е в В.И. // ИФЖ. 1990. Т. 59. № 3. С. 522-539.
- [2] Ш к л о в с к и й Б.И., Э ф р о с А.Л. // УФН. 1975. Т. 117. В. 3. С. 401-435.
- [3] Патент США № 3760495 // 1973. МКИ Н 01 С 17/00.
- [4] Патент Англии № 1005459 // 1965. МКИ Н 01 С.
- [5] Г у л ь В.Е., Ш е н ф и л ь Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.

- [6] Виноградов А.П., Гольденштейн А.В., Сарычев А.К. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 1. С. 208-211.
- [7] Волков А.Ю., Сальников В.А. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. В. 2. С. 629-633.
- [8] Волков А.Ю., Сальников В.А., Пронин А.А. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 56. В. 9-10. С. 515-519.
- [9] Бегункова А.Ф., Дульнев Г.Н., Муратова Б.Л. и др. // ИФЖ. 1976. Т. 31. № 6. С. 974-980.
- [10] Волков А.Ю., Буш А.А., Гордеев С.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 10. С. 21-26.

Обнинский институт  
атомной энергетики

Поступило в Редакцию  
12 апреля 1993 г.