

05:12

Общие закономерности процессов электропроводности в бинарных макросистемах

© В.А. Соцков,¹ С.В. Карпенко²¹ Кабардино-Балкарский государственный университет, 360004 Нальчик, Россия² Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации РАН, Нальчик, Россия
e-mail: sv_karpenko@mailru.com

(Поступило в Редакцию 26 апреля 2002 г.)

Экспериментально исследована проводимость макронеупорядоченной системы графит–парафин в зависимости от концентрации графита и температуры. Показано, что свойства гетеросистемы существенно отличаются от свойств исходных компонентов. Совокупность экспериментальных результатов объясняется с точки зрения теории протекания и концепции объектов с фрактальной структурой.

Введение

Исследование электропроводности бинарных систем выполнено для значительного количества компонентов [1–4], однако после введения в эксперимент ряда требований, вытекающих из теории протекания, появляется возможность привлечения аппарата теории перколяций и концепции фрактала к объяснению исследуемых явлений. В теории протекания подавляющее большинство результатов получено численными методами и лишь в редких случаях с помощью модельных экспериментов [1–4].

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости удельного объемного сопротивления (ρ) бинарной макросистемы проводник–диэлектрик от объемной концентрации проводящей компоненты (x) и температуры (T). Поставленный модельный эксперимент позволяет получить новую информацию об общих закономерностях процессов электропроводности в бинарных макронеупорядоченных системах.

Методика эксперимента

Выбор компонентов системы осуществлялся исходя из нижеследующих соображений.

Удельное сопротивление проводящей фазы должно быть минимально, а изолятора — максимально.

Контактное сопротивление частиц проводящей фазы минимально. Например, должна отсутствовать оксидная пленка на частицах.

Поскольку среднеквадратичное отклонение величины порога протекания (x_c) обратно количеству частиц в системе [3], то количество частиц должно быть достаточно для обеспечения необходимой точности эксперимента.

В системе не происходят химические взаимодействия, приводящие к появлению новых компонентов, на любой стадии эксперимента.

Технология приготовления бинарной системы и измерительной ячейки максимально проста, обеспечивает

равномерное перемешивание компонентов и получение монолитного образца.

Использование в качестве проводящей компоненты графита [4] с точки зрения минимизации контактного сопротивления имеет ряд преимуществ по сравнению с металлами. Окислы углерода — газы, и вне зависимости от происхождения препарата графита можно не рассматривать образование оксидной пленки на частицах. Кроме того, углерод химически пассивен по отношению к большинству диэлектриков в широком диапазоне температур [5]. При использовании в качестве диэлектрика, например оксида алюминия, фактически приходится рассматривать тройную систему — проводник + диэлектрик + воздух, которая имеет ряд особенностей, усложняющих ее исследование (учет влажности воздуха и т.д.). Более рационально использование легкоплавного диэлектрика, применение которого позволяет создать монолитный образец проводник–диэлектрик. Наиболее приемлемым, по мнению авторов, является использование церезина и парафина. Церезин и парафин — неполярные, термопластичные, кристаллические вещества, состоящие из смеси предельных углеводородов C_nH_{2n+2} , причем у церезина $n = 39–53$, а у парафина $n = 10–36$. Молекулы церезина имеют сильно разветвленные цепи углеродных атомов в отличие от прямых слаборазветвленных цепей молекул парафина. Температура плавления церезина 75°C , а парафина — 52°C [5]. Исходя из вышеизложенных соображений и отдавая приоритет простоте изготовления образцов, были выбраны: термографит — препарат коллоидно-графитовый, сухой, С-1 ТУ 113-08-48-63-90, с основным размером частиц до $4 \cdot 10^{-6}$ м и парафин нефтяной, твердый, П2 ГОСТ 23683-89.

Поскольку парафин — насыщенный углеводород, а температура образца в процессе изготовления не превышала 55°C , то в исследуемой системе не возникает промежуточных соединений. Установлено, что в случае низших парафинов окисление протекает с большими затруднениями. Окисление высших парафинов проводят

при температуре порядка 150°C в присутствии катализаторов (например, соединений марганца). Углерод при рассматриваемых в настоящей работе условиях химически пассивен [5]. Исследование поверхности образца на оптическом микроскопе показало наличие однородных включений углерода в парафине. На основании вышеизложенного считалось, что система углерод–парафин — это макроскопически неоднородная система.

Методика измерения удельного сопротивления соответствовала стандартным требованиям и проводилась по двухэлектродной схеме. В качестве электродов использовалась электролитическая медь. Электроды заливались жидкой смесью компонентов системы и находились внутри образца, за исключением подводящего контакта небольшой площади.

Результаты эксперимента

Результаты исследования зависимости удельного сопротивления от объемной концентрации графита в системе представлены на рис. 1.

График функции $\lg \rho = f(x)$, где x — объемное содержание графита в образце, имеет излом. Точка излома, определенная по представленной на рис. 1 методике, соответствует концентрации графита $x_c = 0.16$ — порог протекания в терминах теории протекания [1–3]. Именно при $x_c = 16\%$ возникает проводящий кластер, что подтверждается многочисленными теоретическими исследованиями [1,3]. Величины удельных сопротивлений для графита и парафина близки к значениям, полученным другими авторами [6].

На рис. 1 представлены также результаты теоретического расчета величины $\lg \rho = f(x)$, выполненного по известной формуле [2,3] для электропроводности

$$\sigma = \sigma_3(x - x_c)^{2\nu},$$

где x_c — порог протекания (наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной кривых было получено при $\nu = 0$); σ_3 — проводимость углеродной сетки при $x = 1$ и $\nu = 0.7$.

Считая частицу кубом, можно оценить число частиц в системе как $N \geq 1.4 \cdot 10^9$. Известно [2,3], что представление о четко определенном пороге протекания справедливо лишь для системы бесконечного размера. В реальной конечной системе четко определенного порога протекания не существует, а имеется лишь так называемая критическая область $\delta(N)$, где $\delta(N)$ — среднеквадратичное отклонение. В данную область попадает значение x_c , полученное в большинстве экспериментов.

Используя значение $N = 1.4 \cdot 10^9$ и методику расчетов, предложенную в [3], можно оценить среднеквадратичное отклонение величины x_c : $\delta(N) \leq 7.64 \cdot 10^{-4}$ и ширину области для функции порога протекания $\Delta_N \leq 18 \cdot 10^{-4}$ [4].

Интересно, что полученная величина индекса радиуса корреляции имеет величину, равную 0.7. Большинство

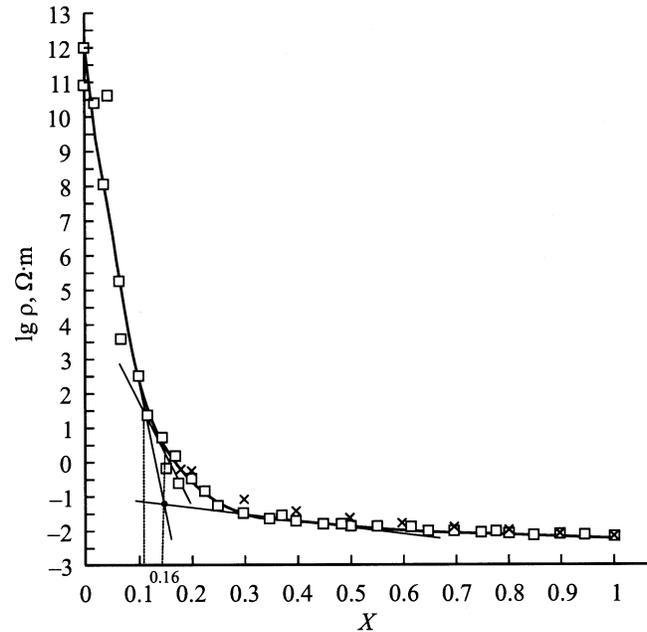


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления системы графит–парафин от объемной концентрации графита (полулогарифмический масштаб), \square — эксперимент, \times — теория.

авторов [1–3] получали значение индексов электропроводности для трехмерной системы $t = 1.5–2$. Считая $t = 2\nu$ для трехмерного случая [3], можно сказать, что полученные значения индекса радиуса корреляции и индекса электропроводности находятся вблизи нижнего предела вышеприведенных значений.

В большинстве задач теории протекания считается, что при $x < x_c$ сопротивление системы бесконечно. Однако при работе с реальными веществами это не так. На участке $x = 0–0.11$ экспериментальный график хорошо аппроксимируется зависимостью вида $\rho = 10^{\alpha(x)}$, где $\alpha(x) = 12–87.5x$, а на участке $x = 0.11–0.16$ $\rho = 10^{\alpha(x)}$, где $\alpha(x) = 5–14.3x$, т.е. на обоих участках существует экспоненциальная зависимость удельного сопротивления от объемной концентрации графита в образце с точкой излома $x = 0.11$. Подобные результаты получены [2] при теоретическом рассмотрении схематической зависимости электропроводности от максимальной величины показателей экспоненты включенных сопротивлений.

Исследование зависимости удельного сопротивления композиции графит–парафин от температуры осуществлялось в термостате, при этом измерительные токопроводящие выводы были выведены за пределы термозоны. Максимальная температура нагрева определялась по началу пластической деформации образца и локальным перегревам в области электродов. Результаты исследований для некоторых значений x представлены на рис. 2. Температурный коэффициент удельного сопротивления (ТКС) — α_R определялся как

$$\alpha_R = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}.$$

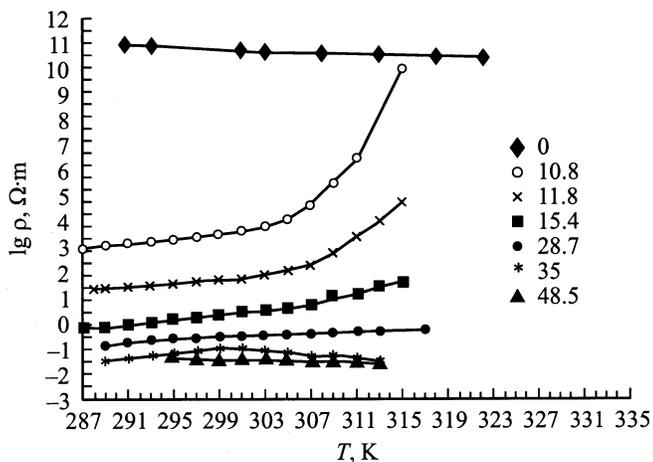


Рис. 2. То же, что на рис. 1, в зависимости от температуры при различных значениях X (%), указанных у значков.

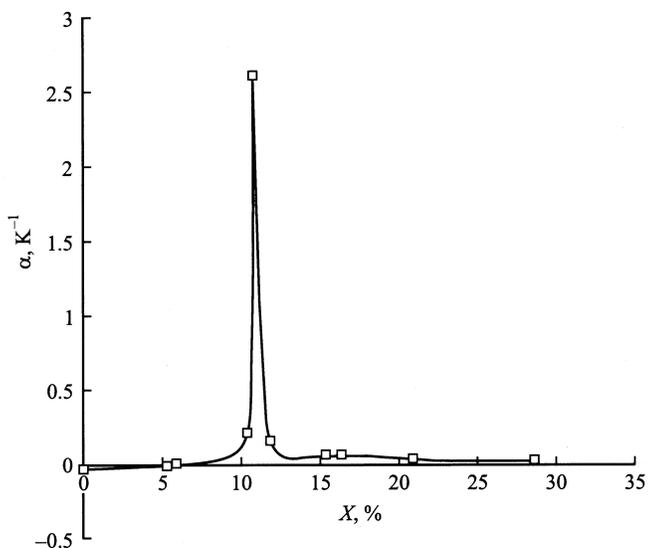


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента сопротивления композиции графит-парафин от объемного содержания графита при $T = 313$ К.

Графики $\lg \rho = f(T)$ в зависимости от концентрации графита x имеют три основные разновидности.

1. а) $0 \leq x \leq 0.06$. Это монотонно убывающие практически по линейному закону кривые. У веществ с молекулярной решеткой, в том числе и у парафина, удельная проводимость мала и определяется в основном примесями [5]. При низких температурах уменьшение сопротивления может быть объяснено наличием ионизированных примесей. Графики $\lg \rho = f(T)$ не имеют изломов вплоть до температуры плавления, что говорит о том, что проводимость в рассматриваемом температурном диапазоне не переходит в собственную.

б) При $0.42 \leq x \leq 1$ кривые аналогичны ранее рассмотренным ($0 \leq x \leq 0.06$) с ТКС, близким к ТКС пиролитического графита.

2. $0.06 \leq x < 0.29$. Графики $\lg \rho = f(T)$ — это монотонно возрастающие кривые. Подобное поведение не может быть объяснено свойствами отдельных компонентов системы — парафина или графита. Как отмечалось выше, кривая $\lg \rho = f(T)$ для чистого парафина имеет убывающий характер. ТКС графита имеет величину $(-2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$ [7], в то время как при концентрации графита в смеси $x = 0.287$, т.е. при $x > x_c$, когда уже произошло образование углеродного проводящего скелета $\alpha_R \approx +3 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Столь существенная разница может быть объяснена лишь динамикой образования проводящих областей графита, а также разницей в коэффициентах линейного расширения графита ($7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и парафина ($130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [7]. Для $0.06 \leq x \leq 0.16$ графики $\lg \rho = f(T)$ имеют излом при $T = 304\text{--}307$ К, а для области $0.06 \leq x < 0.29$ это практически линейная зависимость. Можно было бы ожидать, что наиболее четко выражена зависимость удельного сопротивления композита от температуры при $x \approx x_c$, так как в этом случае образуется первая проводящая цепочка из частиц графита [1–3] и влияние разницы коэффициентов линейного расширения графита и парафина будет наиболее существенно. Однако зависимость $\lg \rho = f(T)$ наиболее явно выражена при $x \approx 0.108$, т.е. вблизи точки второго излома кривой $\lg \rho = f(x)$ в области $0.06 \leq x < 0.16$ (рис. 1).

3. $0.29 \leq x \leq 0.42$. Кривые имеют два характерных участка: участок первоначального возрастания, а затем убывания, т.е. на графике при $T = 297\text{--}328$ К возникает излом кривой.

Зависимость температурного коэффициента сопротивления от X (за исключением знакопеременного участка ТКС и последующего, т.е. $0.3 < x < 1$) представлена на рис. 3. Можно отметить anomalно большие значения α_R (до 2.6 K^{-1}) при $T = 313$ К, а также широкий диапазон изменения α_R (от $-4 \cdot 10^{-2}$ до 2.6 K^{-1}) при сравнительно небольших изменениях температуры ($\Delta T = 25$ К).

Обсуждение полученных результатов

Совокупность полученных результатов может быть рассмотрена с точки зрения теории объектов с фрактальной структурой [8–10]. При увеличении числа частиц углерода в расплаве начинается образование конгломератов из частиц, в терминах теории фракталов-кластеров. Законы образования DLA, RLA или промежуточных кластеров [9] нам неизвестны, однако можно предположить, что первоначально протекают наиболее быстрые процессы, которые отвечают образованию кластеров с минимальной энергией связи, т.е. отвечающие преодолению барьеров минимальной высоты Q_{af} [8]. После завершения этого этапа начинают складываться кластеры, энергия образования которых больше. Эти образования состоят из большего числа частиц, чем образовавшиеся на предыдущей энергетической стадии. При увеличении концентрации графита данный процесс может идти вплоть до $x = 1$. В пределах определенного

строения кластеров (число частиц, конфигурация) и их энергии связи можно выделить тот или иной класс или уровень, к которому можно отнести данный кластер. Классификацию таких уровней можно вести как по строению кластеров, так и по величине энергии их образования и распространить ее не только на отдельные кластеры, но и на всю систему парафин–графит в целом.

Таким образом, можно рассматривать многоуровневую систему, например, аналогичную дереву Кейли [8]. Это иерархическая соподчиненная система. Соподчиненность системы выражается в том, что, пока не образуются кластеры с наименьшей энергией связи, не могут образовываться кластеры следующего уровня.

Естественно, что ряд уровней будет обладать физическими свойствами, отличными от свойств кластеров предыдущих или последующих уровней, хотя бы из соображений различного размера образований [9]. Данное различие может проявляться в электрических, термодинамических и других свойствах системы. Например, в случае перекрытия геометрических областей кластеров образуется проводящая цепочка, которая изменяет характер проводимости всей системы графит–парафин. Положив в основу образования уровней рассматриваемой системы изменение электрофизических свойств композиции, можно предсказать существование по крайней мере шести уровней: $0 \leq x < 0.06$, $0.06 \leq x < 0.11$, $0.11 \leq x < 0.16$, $0.16 \leq x < 0.29$, $0.29 \leq x < 0.42$, $0.42 \leq x \leq 1$.

На каждом из уровней физические свойства определяются преимущественным или преимущественными видами кластеров, поскольку уровень иерархии неизвестен. На участке $0.29 \leq x < 0.42$ зависимость $\alpha_R = f(T)$ объясняется взаимодействием между кластерами с повышением температуры. „Синие“ концы [10] у отдельных фракталов соединяются, образуя монофрактал с преимущественно „красными“ связями, и свойства всей системы определяются только углеродным скелетом, свойства которого близки к пирографиту.

Выводы

1. Рассмотрена зависимость удельного объемного сопротивления системы графит–парафин от объемного содержания графита в системе и температуры.

2. Получены численные значения порога протекания $x_c = 0.16$, индекса радиуса корреляции $\nu = 0.7$ и индекса электропроводности $t \approx 1.4$.

3. На основе теории объектов с фрактальной структурой предложена модель иерархически соподчиненной системы с уровнями, соответствующими следующим значениям объемной концентрации графита в системе: $0 \leq x < 0.06$, $0.06 \leq x < 0.11$, $0.11 \leq x < 0.16$, $0.16 \leq x < 0.29$, $0.287 \leq x < 0.417$, $0.417 \leq x \leq 1$.

4. Экспериментально показана возможность создания бинарной системы, электрофизические свойства которой кардинальным образом отличаются от свойств ее

компонентов. В частности, доказана возможность создания образцов с аномально большим температурным коэффициентом сопротивления и широким спектром его изменения.

Авторы выражают благодарность Г.В. Дедкову за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
- [2] Шкловский Б.Ш., Эфрос А.М. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [3] Эфрос А.М. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 176 с.
- [4] Карпенко С.В., Соцков В.А., Соцков М.В. // Материалы Северо-Кавказской региональной конф. „Перспектива-2001“. Нальчик, 2001. Т. 2. С. 121–125.
- [5] Петров А.М., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1963. 340 с.
- [6] Пасынков В.В. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1980. 230 с.
- [7] Таблицы физических величин. Справочник / под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.
- [8] Олемской А.И., Фиат А.Я. // УФН. 1993. Т. 163. № 12. С. 3–50.
- [9] Ролдурин В.И., Воронин Д.В. // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 3. С. 394–400.
- [10] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.