

Экспериментальное исследование цветной перколяции в неупорядоченных макросистемах

© В.А. Соцков

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия
e-mail: sozkov_va@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 14 июня 2007 г.)

Исследована концентрационная зависимость удельного объемного сопротивления для модельной трехкомпонентной системы диэлектрик–полупроводник–проводник. Предложена геометрическая методика определения точки перколяции в многокомпонентных системах.

PACS: 71.55.Jv

Введение

В связи с широким применением в современной технике гетерогенных систем встает вопрос об их физических свойствах [1] и применении этих свойств. Однако в настоящее время некоторые проблемы, связанные как с теоретическим описанием, так и с применением гетерогенных систем, остаются малоисследованными и даже неизвестными [2]. Перколяция в многокомпонентных системах (полихроматических или многоцветных) называется обычно цветной [1]. Исследованию двухкомпонентных систем посвящено значительное количество работ [2–4], однако исследования трехкомпонентных систем немногочисленны [1,5] и получены в основном в результате компьютерного моделирования.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование концентрационной зависимости удельного объемного сопротивления, ρ , в трехкомпонентной макросистеме диэлектрик–полупроводник–проводник и предложение методики геометрического распределения точки перколяционного перехода.

Методика исследований

Методика приготовления образцов и замеров электрофизических параметров, а также физико-химические основы выбора компонентов хорошо описаны в работе [4]. В качестве диэлектрика (матрицы) был выбран парафин нефтяной твердый П2 ГОСТ 23683-89; выбор диэлектрика продиктован в основном хорошими диэлектрическими свойствами и технологичностью материала [4]. В качестве проводника использовалось железо „ч“ металлическое восстановленное ТУ 6-09-2227-81.

Как известно, оксидная пленка на поверхности железа имеет следующий химический состав: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6]. Для того чтобы не увеличивать количества рассматриваемых в системе компонентов, в качестве полупроводника использовался A^8B^6 –(Fe_2O_3 „ч“) — окись для ферритов ТУ6-09–563-85. Все указанные в работе концентрации — объемные.

Гранулометрический состав порошков определялся методом произвольных выборок. При этом порции порошка помещались в поле зрения микроскопа Latimed, и измерялись ширина, длина и высота частиц, после чего подсчитывалось количество частиц разных размеров. Форма частиц была в основном в виде произвольных многогранников. Экспериментально было обнаружено, что в порошках преобладали частицы приблизительно с одинаковыми линейными размерами: длиной, шириной и высотой. Разброс этих линейных размеров обычно не превышал 10%.

Для приблизительного описания наиболее подходящей из стандартных фигур является сфера. Поэтому в дальнейшем для определенности частицы классифицировались как сфероидальные с определенным диаметром в μm . Основной размер частиц для железа — 4–6 μm (80%), для Fe_2O_3 — 24–26 μm (60%). При изготовлении расплава образцы, содержащие Fe и Fe_2O_3 , размагничивались в переменном электромагнитном поле.

Мешалка и другое оборудование, которое соприкасалось с композитами, было выполнено из немагнитных материалов. Фактически образец представлял собой конденсатор, внутри которого находился застывший расплав парафина — с необходимой концентрацией наполнителя. Для исследований использовались как плоские, так и цилиндрические конденсаторы. Образцы соответствовали ГОСТ 22372-77, а методики измерения электрофизических параметров соответствовали методикам, предложенным в [7].

Измерение сопротивления образцов производилось на универсальном измерителе Е7-11 при постоянном напряжении, так и на тераомметре Е6-13А. Удельное объемное сопротивление рассчитывалось в зависимости от вида образца и его геометрических размеров.

Основные результаты и их обсуждение

Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2. Для более полного анализа полученных результатов необходимо первоначально рассмотреть двухкомпонент-

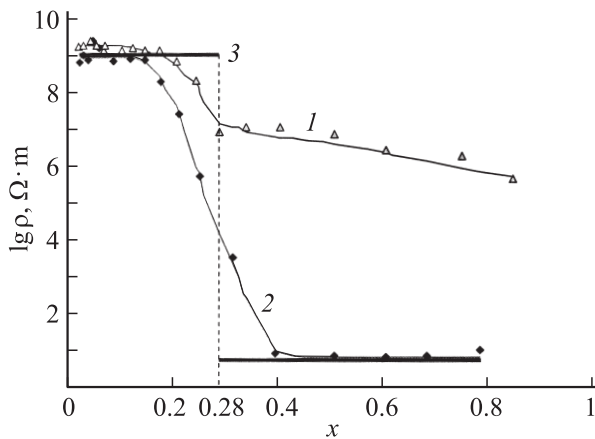


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельного объемного сопротивления для: 1 — композита парафин — Fe₂O₃; 2 — композита парафин—железо; 3 — теоретический геометрический переход для композита парафин—железо.

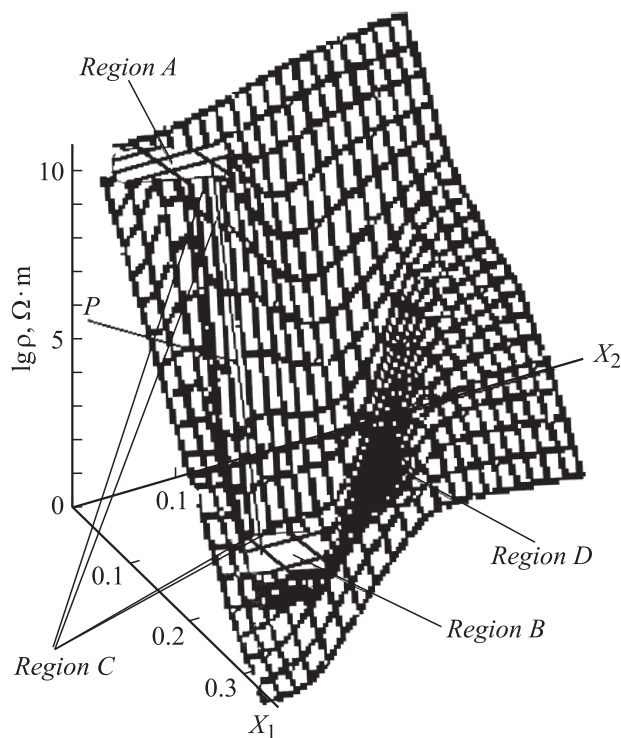


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельного объемного сопротивления для композита парафин—железо—Fe₂O₃. X₁ — объемная доля для Fe, X₂ — Fe₂O₃. P — точка перколяционного перехода.

ные системы: парафин—железо и парафин—Fe₂O₃, которые были исследованы автором в работе [4].

На рис. 1 изображены данные из работы [4] для двойных систем парафин—железо, парафин—Fe₂O₃. Как видно из рис. 1, при $x > 0.4$ удельное объемное сопротивление композитов парафин—железо и парафин—Fe₂O₃ различается на 6–7 порядков, т.е. вклад в измерение проводимости, вызванный внесением компонентов Fe

и Fe₂O₃ различен. Конечно, вопрос о пороге перколяции для реальных макросистем в значительной мере остается открытым даже для бинарных систем [1,4]. Развитие перколяционного процесса во многом похоже на фазовые переходы. Это обстоятельство позволяет глубже проникнуть в физическую природу процесса и использовать методы и понятия, разработанные для теоретического описания фазовых переходов.

Обычно перколяционный переход в компьютерном моделировании рассматривается как геометрический [1]. На рис. 1 кривой 3 представлен классический геометрический переход применительно к макросистеме парафин—железо. На рис. 1 кривая 2 соответствует реальному переходу парафин—железо. Формально геометрический переход имеет самый характерный признак фазового перехода первого рода — это разрыв в величине удельного объемного сопротивления в точке перехода.

Во многих теоретических работах [8–10] вводится аппроксимация, характерная для фазового перехода первого рода, что влечет за собой следующие проблематичные для реальных макросистем предположения, например, разрыв в величине действительной части диэлектрической проницаемости в точке перколяции и экспоненциальной аппроксимации действительной части диэлектрической проницаемости в районе точки перколяции и т.д. Так, для действительной части диэлектрической проницаемости [8]:

$$\epsilon'(0, x) = \frac{\epsilon'_0}{|x - x_c|^q},$$

x_c — концентрация примеси в точке перколяционного перехода; ϵ'_0 — диэлектрическая проницаемость при нулевой частоте.

Подробно эти противоречия проанализированы в работе [4]. Экспериментально во многих работах [2–4] показано, что свойства макросистем в зависимости от концентрации изменяются непрерывно.

Классическим определением фазового перехода второго рода является изменение симметрии объекта при фазовом переходе [11]. Но фазовые переходы второго рода не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии расположения атомов в решетке. Путем перехода второго рода может осуществляться также взаимное превращение двух фаз, отличающихся каким-либо иным свойством [11]. Таковы точки Кюри ферромагнитных или антиферромагнитных веществ. В рассматриваемом случае это проводящее и не проводящее состояния вещества.

Таким образом, фазовый переход второго рода в противоположность фазовым переходам первого рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела или его характеристики изменяются непрерывным образом. Проанализировав вышесказанное, можно сказать, что следует различать геометрический переход и реальный перколяционный, которые весьма сильно разнятся. Вторым общепринятым критерием для определенности

рода фазового перехода является разрыв производной термодинамического потенциала в точке фазового перехода [12]. Если разрыв претерпевает первая производная термодинамического потенциала, то переход — первого рода, если вторая производная, то — второго рода.

Э. Шелль [13], рассматривая проблему порядка переходов для процессов самоорганизации, к которым можно отнести и процессы перколяции, считает, что если „переменные, характеризующие состояние, претерпевают разрыв в точке перехода, то имеет место переход первого рода. При переходах второго рода параметры состояния изменяются непрерывно, а их производная по управляющему параметру терпит разрыв“. Наиболее общепринятым параметром порядка в подобных макросистемах является концентрация примеси $-x$ [13,14]. Однако при попытках аппроксимации кривой 2 (рис. 1) с помощью полиномов и ряда других функций было обнаружено, что все производные аппроксимирующих функций не претерпевают разрыва в области перколяционного перехода. Следовательно, буквальное применение выдвинутого Э. Шеллем [13] положения в данном случае не дает положительного результата и требует более тщательного изучения.

Суммируя вышесказанное, можно предположить, что реальный перколяционный переход следует отнести к фазовым переходам второго рода. Если воспользоваться правилом равных площадей Максвелла [13], то критическая точка — точка перколяционного перехода для системы парафин—железо, парафин— Fe_2O_3 составляет соответственно $x_c \approx 0.28$ и 0.22 .

Зависимость $\lg \rho = f(x_1, x_2)$, где x_1 — концентрация железа в композите, x_2 — концентрация Fe_2O_3 , приведена на рис. 2. Геометрическая методика определения точки перколяционного перехода не описана в известных нам работах. Например, основная идея, рассмотренная в обзоре [5], заключается в том, что в случае многокомпонентных систем для каждой примеси рассматривается своя определенная решетка с вполне определенным весом.

Для всех решеток рассматривается эквивалент — одна серая решетка, которая имеет такой же порог перколяции, что и вся многоцветная. Подобная методика может быть применима для компьютерных моделей. Однако в рассматриваемом экспериментальном случае методика [5] малоприменима. Компьютерные методики [1,5] определения точки перколяции при массе достоинств страдают отсутствием наглядности, которая важна для экспериментатора при рассмотрении физических процессов.

На рис. 2 можно выделить две области: область A — это плоскость, параллельная плоскости XOY с сопротивлением, близким к сопротивлению парафина; область B — также плоскость, параллельная плоскости XOY , но с сопротивлением, близким к сопротивлению железа. Области A и B для наглядности на рис. 2 специально выделены. Область A определяется в основном свойствами диэлектрика, а область B —

свойствами проводника и полупроводника. Области A и B могут быть соединены многочисленными кривыми, среди которых необходимо выбрать кривую, отвещающую за перколяционный процесс и на этой кривой найти точку перколяции (P) и определить ее координаты. Если рассматривать процесс как критический и однозначный, то крутизна как плоскости, так и кривой должна быть максимальной.

Как уже отмечалось ранее, проводимость железа и Fe_2O_3 различается на 6–7 порядков, и величина перколяционного перехода для рассматриваемой трехкомпонентной системы должна быть ближе к величине перколяционного перехода парафин—железо, чем для системы парафин— Fe_2O_3 . Аналогичной гипотезы придерживаются в работе [5]. Область C — плоскость, в которой линии наискратчайшим образом соединяют области A и B . Руководствуясь правилом равных площадей Максвелла по оси OX и по оси OY , можно определить положение точки перколяции ($x_1 \approx 0.15$; $x_2 \approx 0.1$).

Следует отметить неоднозначное влияние Fe_2O_3 на проводимость системы. При всех концентрациях железа в композите увеличение концентрации Fe_2O_3 в общем уменьшает суммарное сопротивление композита. Это вполне естественно, поскольку удельное сопротивление Fe_2O_3 на 2–3 порядка меньше сопротивления матрицы. Однако начиная со значения $\lg \rho \approx 0.7 \Omega \cdot m$ при увеличении концентрации Fe_2O_3 сопротивление резко возрастает (область D). Можно предположить, что при данных концентрациях железа увеличение концентрации Fe_2O_3 разрушает контакты в перколяционных цепях железных частиц. При большей концентрации железа в композите проводящие цепи столь разветвлены и контакты столь многочисленны, что увеличение концентрации Fe_2O_3 уже не оказывает сильного воздействия.

Заключение

1. Экспериментально исследовано удельное объемное сопротивление в системе парафин—железо— Fe_2O_3 .
2. Высказано предположение, что перколяционный переход при цветной перколяции в реальных макросистемах может быть аналогичным фазовому переходу второго рода.
3. Предложено геометрическое толкование точки перколяционного перехода в трехкомпонентной системе и оценена точка перколяционного перехода P для Fe ($x_1 \approx 0.15$), для Fe_2O_3 ($x_2 \approx 0.1$).

Список литературы

- [1] Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС, 2002. 112 с.
- [2] Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь, 1983. 128 с.
- [3] Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 699–713.

- [4] Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 270–275.
- [5] Ioselevich A.S. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. N 8. P. 1411–1414.
- [6] Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 200 с.
- [7] Хинпель А.Р. Диэлектрики и их применение. М.–Л.: Гос. энергетическое изд-во, 1959. С. 336.
- [8] Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. Vol. 76. P. 475.
- [9] Дубров В.Е., Левинштейн М.Е., Шур М.С. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 5. С. 2014–2023.
- [10] Бонч-Бруевич В.Л. // Вестн. Моск. ун-та. 1975. № 5. С. 550–554.
- [11] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1968. 488 с.
- [12] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.
- [13] Шель Э. Самоорганизация в полупроводниках, неравновесные фазовые переходы в полупроводниках, обусловленные генерационно-рекомбинационными процессами. М.: Мир, 1991. 464 с.
- [14] Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985. С. 115.