

0.1;05.2

©1994

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ  
ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ  
МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК  
В РАМКАХ ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ**

*А.Х.Зайнутдинов, А.А.Касымов, Р.А.Алимов,  
З.Х.Касымова, У.Абдурахманов, М.А.Магруппов*

В работе [1] была получена расчетная зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) от температуры ( $T$ ) при  $T < T_k$  полимерных электропроводящих композитов, которая имеет вид:

$$\sigma(\Delta T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k(T_0 + \Delta T)}\right) \left[\frac{V_1(\Delta T) - V_c}{1 - V_c}\right]^t, \quad \Delta T < T_k, \quad (1)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $\Delta E$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана,  $V_1$  — объемная доля наполнителя,  $V_c$  — критическая объемная доля, при которой образуется бесконечный кластер (БК) из частиц наполнителя,  $t$  — критический индекс теории протекания.

Зависимость изменения объемной доли наполнителя от температуры была определена нами [1] как

$$V_1(\Delta T) = \frac{1}{1 + \frac{(1-V_{01})}{V_{01}} \left[ \frac{1+\beta_2\Delta T}{1+\beta_1\Delta T} \right]}, \quad (2)$$

где  $V_{01}$  — объемная доля наполнителя при  $\Delta T = 0$ , т.е. при комнатной температуре ( $T_0 = 293^\circ\text{K}$ );  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — коэффициенты объемного расширения наполнителя и полимера;  $\Delta T$  — температура измерения.

В данной работе показана возможность использования полученных формул для изучения структуры электропроводящих композитов при температурном фазовом переходе металл-диэлектрик.

Как известно [2], в композиционных электропроводящих полимерных материалах при содержании наполнителя  $V_1 = V_c$  впервые образуется БК, и электрический ток течет только по его скелету. Сопротивление  $R_{\delta k}$  проводящего БК по определению пропорционально средней длине  $l_{\delta k}$  линий тока и обратно пропорционально проводимости  $\delta_1$  БК и его усредненной площади поперечного сечения  $S_{\delta k}$ , т.е.

$$R_{\delta k} = l_{\delta k} / (\sigma_1 \cdot S_{\delta k}).$$

С другой стороны, при  $V_1 > V_c$  сопротивление образцов определяет  $R_{\delta k}$ , т.е.  $R = R_{\delta k}$ . Учитывая это, можем записать

$$\sigma(T) = \sigma_1(T) \cdot S_{\delta k}(T), \quad (3)$$

где

$$S_{\delta k}(T) = \frac{l(T)}{l_{\delta k}(T)} \cdot \frac{S_{\delta k}(T)}{S(T)}.$$

$l(T)$  и  $S(T)$  — длина и поперечное сечение образца при  $T$ . Сравнив формулы (1) и (3), получим закон изменения эффективного поперечного сечения  $S_{\delta k}$  проводящего БК, в котором учтена как сложная топология БК, так и вероятностный характер его формирования от температуры.

На основе модели БК, предложенной Шкловским [3], имеем

$$l_{\delta k} = \frac{Z}{r}. \quad (4)$$

Величина  $\frac{Z}{r} = \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^{-(\xi - \nu)}$  показывает, во сколько раз длина скелета больше чем  $r$  ( $r$  — радиус корреляции БК [4]) за счет извилистости. Критические индексы  $t$ ,  $\xi$  и  $\nu$  связаны между собой соотношением  $\xi = t - \nu$  [4].

Зависимость структурных характеристик БК от температуры, для образца на основе фторсодержащего полимера Ф-42 и карбонильного железа с  $V_1 = 0.24$  [1].

$\Delta T$	$V_1(\Delta T)$	$V'(\Delta T)$	$V''\Delta T$	$V'''(\Delta T)$
0	0.24	$6.5359 \cdot 10^{-3}$	$0.5284 \cdot 10^{-3}$	$6.0075 \cdot 10^{-3}$
15	0.2390	$5.2288 \cdot 10^{-3}$	$0.3809 \cdot 10^{-3}$	$4.8479 \cdot 10^{-3}$
30	0.2381	$4.0523 \cdot 10^{-3}$	$0.2519 \cdot 10^{-3}$	$3.8004 \cdot 10^{-3}$
45	0.2371	$2.7451 \cdot 10^{-3}$	$0.1432 \cdot 10^{-3}$	$2.6019 \cdot 10^{-3}$
60	0.2362	$1.5686 \cdot 10^{-3}$	$0.5813 \cdot 10^{-4}$	$1.5105 \cdot 10^{-3}$
75	0.2352	$2.6144 \cdot 10^{-4}$	$0.4638 \cdot 10^{-5}$	$2.5680 \cdot 10^{-4}$
90	0.2343	-	-	-

Зависимость длины образца и длины БК от температуры имеет вид

$$l(T_0 + \Delta T) = l(T_0)(1 + \alpha\Delta T),$$

$$l_{\delta k}(T_0 + \Delta T) = l_{\delta k}(T_0)(1 + \alpha_1\Delta T),$$

где  $\alpha$  и  $\alpha_1$  — соответственно коэффициенты линейного расширения образца и наполнителя.

Для исследуемых образцов экспериментально установлено, что зависимость коэффициента линейного расширения композитов от  $V_1$  подчиняется формуле аддитивности, т.е.

$$\alpha = V_1(\alpha_1 - \alpha_2) + \alpha_2,$$

где  $\alpha_2$  — коэффициент линейного расширения матрицы.

Тогда уравнение (4) будет иметь вид

$$\frac{l_{\delta k}(T_0 + \Delta T)}{l(T_0 + \Delta T)} = \left[ \frac{V_1(\Delta T) - V_c}{1 - V_c} \right]^{-(\xi - \nu)} \cdot \left[ \frac{1 + \alpha_1\Delta T}{1 + \alpha\Delta T} \right]. \quad (5)$$

Одной из топологических характеристик БК является объемная доля его скелета  $V''$ , которая вычисляется отношением объема скелета БК к объему образца

$$V'' = \frac{S_{\delta k}}{S} \cdot \frac{l_{\delta k}}{l}.$$

Используя закон изменения эффективного сечения  $S_{\delta k}$  от  $t$  и выражение (5) получим

$$V''(\Delta T) = \left[ \frac{V(\Delta T) - V_c}{1 - V_c} \right]^Q \cdot \left[ \frac{1 + \alpha_1\Delta T}{1 + \alpha\Delta T} \right]^2. \quad (6)$$

Полученный критический индекс  $Q = 4\nu - t$  скелета БК показывает динамику образования и изменение его от концентрации наполнителя.

Зависимость объемной доли БК и его мертвых концов от температуры определяются как

$$V'(\Delta T) = \frac{V_1(\Delta T) - V_c}{1 - V_c} \quad \text{и} \quad V'''(T) = V'(T) - V''(T).$$

В таблице приведены зависимости структурных характеристик БК от температуры. Как видно из таблицы, с ростом  $T$  до  $T_k$ , происходит постепенное разрежение, а при  $T \geq T_k$  ( $\sim 75^\circ \text{C}$ ) разрыв БК. Дальнейший рост  $T$  ведет к распаду БК на изолированные кластеры.

Таким образом, физическая природа наблюдаемого положительного температурного коэффициента и его высокое значение в композитах, содержащих наполнитель, близкий к  $V_1$  [1], ясна, т.е. при температуре меньше  $T_k$  за счет термического расширения полимера увеличивается расстояние между частицами наполнителя, которое приводит к уменьшению  $\sigma$  БК, связанному с уменьшением объемной доли БК. При  $T \geq T_k$  происходит обрыв БК в местах контактирующих частиц. Дальнейшее уменьшение  $\sigma$  композитов связано с переносом заряда между изолированными кластерами через потенциальный барьер, которым является полимерная прослойка.

### Список литературы

- [1] Зайнутдинов А.Х., Касымов А.А., Магруппов М.А. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 11. С. 12-16.
- [2] Зайнутдинов А.Х., Касымов А.А., Магруппов М.А. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 2. С. 29-32.
- [3] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.:Наука, 1979. С. 416.
- [4] Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.:Наука, 1982. С. 176.

Ташкентский государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
17 апреля 1993 г.  
В окончательной редакции  
10 августа 1993 г.