

05; 12

© 1992 г.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КВАЗИКРИТИЧЕСКИХ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

*А. П. Виноградов, А. М. Вирник, В. А. Гаранов, А. А. Калачев,
А. Н. Лагарьков, С. М. Матвеев, И. И. Облакова,
А. Б. Пахомов, А. К. Сарычев*

Перколяционная система вблизи порога протекания обладает рядом аномальных свойств. В том числе диэлектрическая проницаемость для бесконечной системы стремится к бесконечности, а для конечных систем зависит от размера системы. В эксперименте до сих пор обнаружить масштабные эффекты не удавалось из-за значительных флуктуаций концентрации в образце. Мы исследуем возможность приготовления металл-диэлектрического композита с аномальными свойствами путем разрушения части металлических контактов в исходно проводящей смеси при протекании через нее тока большой плотности. Численно и экспериментально показано, что в полученных системах диэлектрическая проницаемость растет с уменьшением размера гранул, составляющих композит. От размера гранул зависит также величина необходимого модифицирующего напряжения. Размерные эффекты связаны с развитием в образце в процессе модификации специфической структуры перколяционных кластеров.

Введение

Известно [1, 2], что эффективная диэлектрическая проницаемость перколяционной системы бесконечного размера стремится к бесконечности по степенному закону при концентрации металлической фазы, равной порогу протекания $P=P_c$;

$$\epsilon_{ef}(\tau) \propto |\tau|^{-q}, \quad (1)$$

где q — критический индекс, $\tau = \frac{(P-P_c)}{P_c}$, P — объемная концентрация проводящих гранул, P_c — порог протекания.

Для критических систем конечных линейных размеров $L < \xi$, где ξ — корреляционная длина, диэлектрическая проницаемость ϵ зависит от размера L [3, 4].

$$\varepsilon_{ef}(L) \propto (L/a)^{q/v}, \quad q/v \approx 0,85 \text{ [5]}, \quad (2)$$

где v — критический индекс корреляционной длины, a — размер гранул.

На высоких частотах критические перколяционные системы характеризуются аномальной дисперсией диэлектрической проницаемости [2]

$$\varepsilon_{ef} \propto \varepsilon_{in} (\sigma_{me} / \varepsilon_{in} f)^{1-s}, \quad (3)$$

где $s = 0.62$, σ_{me} — проводимость металлической фазы, ε_{in} — диэлектрическая проницаемость непроводящей фазы композита, f — частота.

В работах [6-10] возможность получения критических перколяционных систем, обладающих набором свойств (1)–(3), исследовались экспериментально. Однако изготовить такие образцы не удалось. Наличие технологических пространственных флуктуаций концентрации проводящих частиц приводит к тому, что в образце существуют лишь отдельные области с концентрацией, равной порогу протекания, и система в целом не обладает критическими свойствами [11]. Заметим, что аналогичные трудности возникают при исследовании критических свойств в окрестности точки перехода пар—жидкость [12, 13].

В работе [11] была показана принципиальная возможность изготовления композиционного материала с аномальными диэлектрическими свойствами (квазикритической перколяционной системы) путем модификации проводящего композита с помощью электрического тока большой плотности.

При приложении к образцу с концентрацией металлической фазы больше P электрического напряжения U через гранулы, составляющие каналы протекания, потечет электрический ток. Существует величина напряжения, при которой часть контактов между металлическими гранулами будет разорвана, проводимость образца при этом может упасть до нуля.

В данной работе исследованы физические особенности процесса модификации. Обсуждаются результаты численного моделирования квазикритических перколяционных систем. Экспериментально показано, что полученные композиты обладают свойствами типа (1)–(3). Наличие этих свойств связано со структурой кластеров металлических частиц в образцах после модификации.

Компьютерное моделирование

В последнее время опубликован ряд работ, в которых механическое разрушение структурно-неоднородных материалов моделируется в компьютерном эксперименте нарушением проводимости решетки, состоящей из плавких элементов со случайно распределенными величинами сопротивлений R , под действием протекающего через решетку электрического тока [14-17]. Предполагается, что вольт-амперная характеристика отдельного элемента линейна вплоть до некоторого критического значения напряжения u_c , при котором происходит его расплавление.

В такой модели удается описать некоторые геометрические особенности разрушения в среде, содержащей неоднородности. Характер процесса разрушения (вязкое, хрупкое, псевдохрупкое) и его динамика определяются в машинном эксперименте в основном видом функции распределения случайных величин u_c и R , а также размерностью и размером системы. В целом чем выше степень неоднородности (которая, например, для перколяционной системы с одинаковым для всех „металлических“ связей значением u_c связана с близостью концентрации P к порогу протекания P_c) и чем меньше размер системы L , тем более вязким оказывается режим разрушения [16]. При концентрации проводящих связей, близкой к 1, разрушение сводится к развитию хрупкой магистральной трещины, перпендикулярной направлению тока, а критическое напряжение, разрушающее решетку, логарифмически уменьшается с ростом размера системы [15]

$$U_m \propto 1 / \Sigma(P)(1 + k(\ln L)^\alpha), \quad (4)$$

где $\Sigma(P)$ — проводимость решетки, P — концентрация проводящих связей, k и α не зависят от L .

В работе [17] на основании результатов машинного моделирования было сделано заключение, что в промежуточном случае, когда $P_c < P < 1$, разрушение является двухступенчатым процессом. На первой стадии происходит накопление разрывов металлических связей в среднем однородно по решетке (аналог стационарной ползучести [18]). Основным содержанием второй стадии является прорастание магистральной трещины. При этом трещина имеет разветвленную фрактальную поверхность, как в случае механического межкристаллитного разрушения в металле [19], и аналогично каналу электрического пробоя диэлектрика [20].

Исходным объектом [11, 17] моделирования нарушения проводимости случайной среды под действием протекающего по ней тока являлась решетка сопротивлений размером $L \times L \times L$, в которой доля сопротивлений $(1 - P_0)$, где $P_0 > P_c$, разорвана случайным образом. Приложенное к противоположным граням куба напряжение ступенчато повышалось до тех пор, пока все каналы протекания не оказывались разорванными в результате прорастания „магистральной трещины“. Заметим, что действие тока сводилось при этом к разрыву не более 1—2 % проводящих связей. Затем вычислялась эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_{ef} системы в направлении модифицирующего поля. Зависимость ϵ_{ef} полученной системы от ее размера L оказалась аналогична (2). Например, при $P_0 = 0.41$ (рис. 1)

$$\epsilon_{ef}(L) = A(L - L_0)^\gamma, \quad (5)$$

где $L_0 = 1.36$, $\gamma = 1.08 \pm 0.26$.

Численный множитель A для квазикритических перколяционных систем в 3—4 раза больше, чем для критических перколяционных систем. Величина ϵ_{ef} слабо зависит от начальной концентрации P_0 .

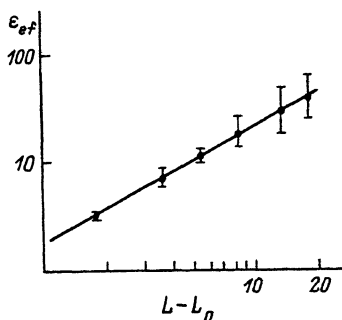


Рис. 1. Расчетная зависимость диэлектрической проницаемости от размера системы.

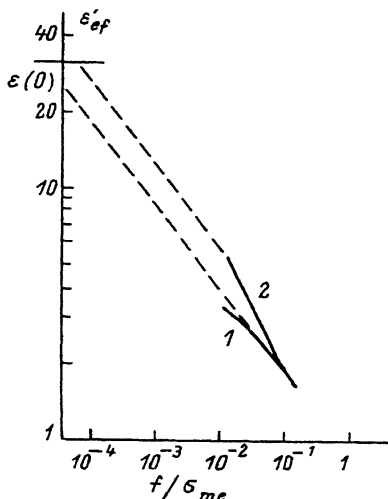


Рис. 2. Теоретические дисперсионные кривые для исходной системы (1) и для квазикритической перколяционной системы (2) (одна из реализаций численного эксперимента). $P_0 = 0.41$, $L = 15$.

Пунктир — экстраполяция в область низких частот с помощью соотношения $\varepsilon_{ef} f^{-1/3}$.

На рис. 2 приведена полученная в численном эксперименте зависимость действительной части диэлектрической проницаемости квазикритической системы от частоты (кривая 2) и экстраполяция к низкочастотному пределу $\varepsilon'_{ef}(0)$ с помощью зависимости (3), справедливой для критических перколяционных систем (пунктир). Из рисунка следует, что в квазикритических перколяционных системах дисперсия наблюдается при частотах $f > 10^{-4} \sigma_{me}$, где σ_{me} — проводимость металлической фазы.¹

Образцы и методика эксперимента.

Опыты проводились на образцах из композиционных материалов, приготовленных методом плазменного напыления [9, 11]. В качестве компонентов исходной смеси использовались порошки алюминия и корунда дисперсностью 150, 100, 50, 20 мкм. В результате сплавления между собой соседних металлических гранул проводимость контактов выше,

¹ Для удобства интерпретации ниже проводимость σ и диэлектрическая проницаемость ε измеряются в единицах СГСЕ, т.е. ε — безразмерная величина, а размерность σ совпадает с размерностью частоты: 1 ед. СГСЕ $\sigma = 1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1} = 1/9 \cdot 10^{-9} \text{ см/м}$.

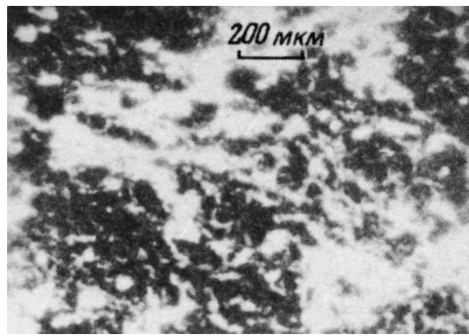
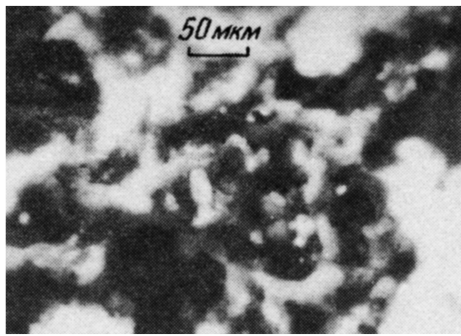


Рис. 3. Фотографии поверхности исходного образца, полученные на электронном микроскопе PSEM-500.

чем в перколяционных системах, изготовленных путем перемешивания и прессования [7, 8, 10]. Это обстоятельство существенно. Проводимость контактов задает эффективное значение проводимости металлической фазы перколяционной системы и, следовательно, границу дисперсии диэлектрической проницаемости [2] (рис. 2). Вместе с тем метод плазменного напыления [9], так же как и другие способы, не дает возможности непосредственно получить критическую перколяционную систему по причинам, обсуждавшимся выше.

Для получения квазикритических перколяционных систем были использованы образцы с концентрацией проводящих частиц выше порога протекания ($P_0 \approx 17$ об. % при значении порога протекания $P_c = 14$ %), которые обладали сквозной проводимостью (исходное удельное сопротивление $\rho \sim 1-2 \cdot 10^{-5}$ Ом·м) и представляли собой пластины размером $0.0005 \times 0.10 \times 0.12$ м. Сравнение удельной проводимости использованных в опытах образцов с электропроводностью чистого алюминия с учетом процентного содержания в композите металлических гранул дает оценку эффективного диаметра контакта $a_c \sim 0.1a$, где a — диаметр гранулы, a_c — диаметр контакта.

На рис. 3 приведены фотографии поверхности образца в исходном состоянии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. Эти фотографии дают представление о структуре композита. Отдельные металлические включения, соединенные контактами, образуют кластеры. Бесконечный металлический кластер пронизывает весь образец.

Комплексная диэлектрическая проницаемость исходных образцов измерялась резонаторным методом, с помощью которого были получены значения $\epsilon'_{ef} \approx 2$, $\epsilon''_{ef} \approx 2-3 \cdot 10^3$ в СВЧ диапазоне, для вектора электрического поля, лежащего в плоскости образца [11].

Исходя из измеренного значения статической эффективной проводимости $\Sigma_{ef} \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$ можно оценить величину диэлектрической проницаемости исходных образцов [21]

$$\epsilon'' \frac{2\Sigma_{ef}}{f} \sim 10^5 \text{ при } f \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

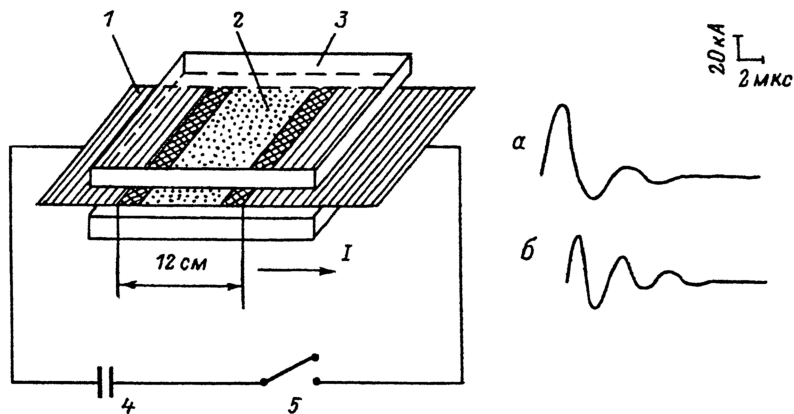


Рис. 4. Схема установки и типичные осциллограммы модифицирующего тока.

a — емкость $C = 1.25$, *b* — 0.25 мкф; 1 — мягкие прижимные контакты, 2 — образец, 3 — диэлектрическая кассета, 4 — батарея конденсаторов, 5 — коммутатор.

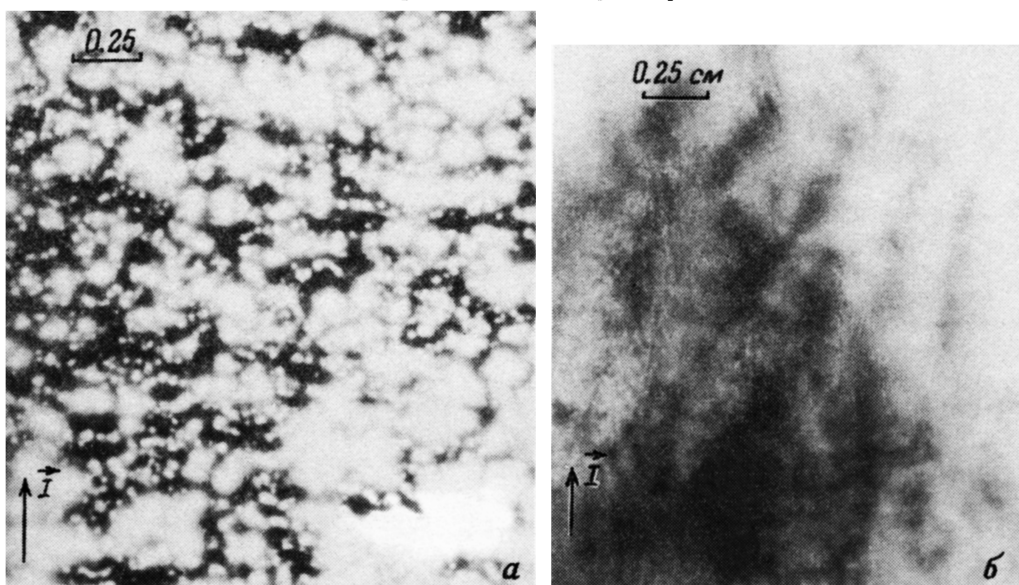


Рис. 5. Распределение электрических микровзрывов по поверхности образца.

Диаметр гранул 50 мкм. Зарядное напряжение на батарее $U_3 = 15$ (*a*), 20 кВ (*b*).

Мы предполагаем, что расхождение этой оценки с экспериментальным значением ϵ''_{ef} может быть связано с сильно выраженным скин-эффектом. Толщина скин-слоя δ на частоте $f \sim 10^{10}$ Гц порядка 1 мкм, во взаимодействии с полем участвует доля объема металла δ/a , где a — диа-

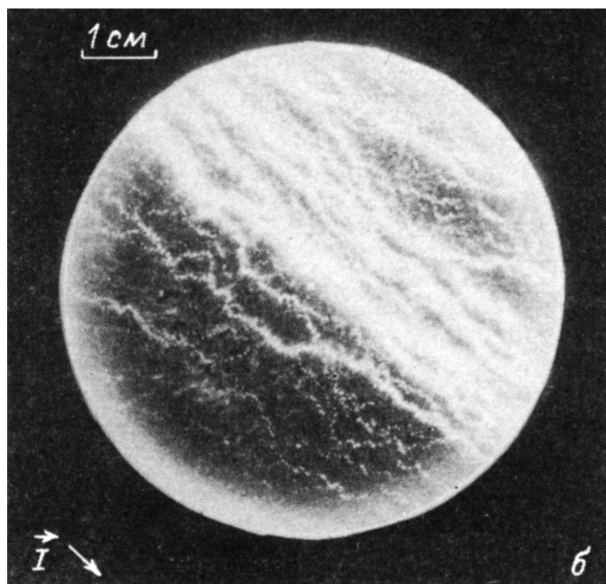


Рис. 6. Свечение поверхности образца, изготовленного из гранул диаметром $a = 50$ мкм, при вторичном приложении импульсного напряжения 15 кВ.

метр гранул. Эффективно это можно учесть, введя новую величину проводимости $\tilde{\Sigma}_{ef} \sim \Sigma_{ef} \left(\frac{\delta}{a} \right)$ (подробнее см. [22]).

Далее образцы подвергались действию электрического тока. Воздействие током частотой 50 Гц и амплитудой до 50 А не приводило к потере композитом проводимости, даже если образец разогревался до температуры плавления алюминия. Заметные изменения проводимости наблюдались при импульсном воздействии тока, генерировавшегося высоковольтными конденсаторными батареями емкостью 1.25 и 0.25 мкФ с индуктивностью соответственно 0.7 и 1.3 мкГ. Зарядное напряжение варьировалось в диапазоне 5–50 кВ, амплитуда тока при максимальном зарядном напряжении составляла около 60 кА. Характерные осциллограммы тока приведены на рис. 4. При этом величина эффективной плотности тока в канале протекания лежала в интервале $10^7 - 10^8$ А/см². Во избежание разрушения образца пондеромоторными силами он зажимался между двумя диэлектрическими пластинами. Продольное напряжение подводилось к противоположным краям образца с помощью мягких прижимных контактов, как показано на рис. 4.

При протекании тока в образце происходит множественное разрушение металлических контактов (этот процесс в некотором смысле аналогичен объемному разрушению металлического прессованного образца при протекании по нему тока большой плотности [27, 23, 24]). На рис. 5, а, б показано распределение областей разрушения контактов по поверхности плоского образца. Взрыв металлических контактов и газовые разряды в образующихся промежутках сопровождаются свечением. Для получения этих фотографий фотопленка в полиэтиленовом чехле накладывалась на образец и прижималась к нему диэлектрической пластиной, после чего через образец пропусклся импульс тока.

В результате неоднократного воздействия импульса тока на образец диэлектрические прослойки между конечными перколяционными кластерами легко (при величине внешнего поля не менее 100 В/см) пробиваются. В макромасштабе результирующий ток течет по каналам, образующим дендритоподобный фрактал (рис. 6), как в случае пробоя диэлектрика [20].

Экспериментальные результаты

По окончании импульса проводимость образца резко понижалась. В результате воздействия на образцы током с амплитудой I , где $I \ll 45$ кА для всех исследованных образцов, их сопротивление возрастало не менее чем на 9 порядков. При этом проводимость в направлении модифицирующего тока нарушалась при меньшей амплитуде тока, чем в перпендикулярном направлении.

Результат действия тока на сопротивление некоторых образцов отражен в табл. 1–3 ($a = 150, 100, 50$ мкм соответственно), где C — емкость батареи, R_0 — исходное сопротивление, U_3 — зарядное напряжение, I — амплитуда импульса тока, R — результирующее продольное сопротивление. В табл. 3 приведена также величина запасаемой в конденсаторной батарее энергия E .

Т а б л и ц а 1

| Номер образца | Номер испытаний | c , мкФ | R_0 , 10^{-3} Ом | U_3 , кВ | I , кА | R , 10^6 Ом |
|---------------|-----------------|-----------|----------------------|------------|----------|-----------------|
| 1 | 1 | 1.25 | 24 | 40 | 45 | 10 |
| | 2 | | 50 | | | 0.0018 |
| 2 | 1 | 1.25 | 9.8 | 40 | 43 | 10 |
| | 2 | | | 40 | | 20 |
| 3 | 1 | 0.25 | 12.6 | 40 | 40 | 0.0072 |
| | 2 | | | 40 | 40 | 0.008 |
| | 3 | | | 40 | 15 | 0.048 |
| | 4 | | | 40 | 15 | 1 |

Т а б л и ц а 2

| Номер образца | R_0 , 10^{-3} Ом | U_3 , кВ | I , кА | R , 10^6 Ом |
|---------------|----------------------|------------|----------|-----------------|
| 5 | 38 | 40 | 48 | 10 |
| 6 | 32 | 45 | 54 | 20 |
| 7 | 38 | 50 | 60 | 10 |
| 8 | 48 | 50 | 60 | 10 |

П р и м е ч а н и е. $C = 1.25$ мкФ.

Т а б л и ц а 3

| Номер образца | C, мкФ | $R_0, 10^{-3}$ Ом | U_3 , кВ | E, Дж | R, 10^6 Ом |
|---------------|--------|-------------------|------------|-------|--------------|
| 10 | 1.25 | 76 | 5.5 | 18 | 4.5 |
| 11 | 0.25 | 30 | 15 | 28 | 7 |
| 12 | 0.25 | 35 | 28 | 98 | 12 |
| 13 | 0.25 | 13 | 42 | 220 | 10 |
| 14 | 1.25 | 34 | 17 | 180 | 10 |
| 15 | 1.25 | 28 | 28 | 490 | 10 |
| 16 | 1.25 | 210 | 40 | 1000 | 10 |

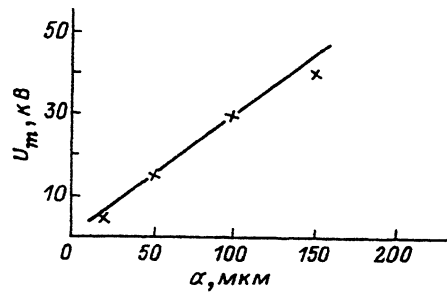
П р и м е ч а н и е. Образец 10 имеет остаточное сопротивление в направлении, перпендикулярном току $R_{\perp} \approx 5$ Ом.

Был также проведен один опыт с образцом из гранул диаметром $a \approx 20$ мкм. После воздействия на него током от батареи емкостью $C = 0.25$ мкФ при зарядном напряжении $U_3 = 5$ кВ его сопротивление возросло от $R_0 = 100 \cdot 10^{-3}$ до $10 \cdot 10^6$ Ом. Диэлектрическая проницаемость для этого образца не была измерена. Образцы 2, 3, 7–16 были напылены на диэлектрическую подложку (керамика Al_2O_3 толщиной 0.5 мм) с целью увеличения их механической прочности. Через образцы 2, 4 импульсы тока пропускались по нескольку раз. Нарушение проводимости происходило путем последовательного разрушения групп проводящих связей (если часть связей разрушена, то плотность тока в оставшихся контактах возрастает).

Прежде чем перейти к обсуждению диэлектрических свойств полученных композитов, отметим еще одну особенность условий перехода образцов в квазикритическое состояние. Было обнаружено, что минимальная величина напряжения и энергии, необходимых для перевода системы в диэлектрическое состояние, зависит от размера гранул, составляющих композит (рис. 7). Чем меньше диаметр гранул, тем меньше минимальное необходимое напряжение U_m . Экспериментальная зависимость близка к линейной и существенно отличается от получающейся в компьютерном эксперименте (соотношение (4)).

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости образцов после обработки их импульсами электрического тока проводились в диапазоне частот $4 \cdot 10^9 - 10^{10}$ Гц бесконтактным методом, описанным в [9] (вектор электрического поля параллелен плоскости образца). Верхняя граница диапазона ниже теоретической оценки границы дисперсии $\epsilon_{ef} : f_{gr} \sim 10^{-4} \cdot \tilde{\sigma}_{me} \sim 10^{11}$ Гц (рис. 2), где величина $\tilde{\sigma}_{me}$ — проводимость металлической фазы композита, ренормированная с учетом скин-эффекта [22]: $\tilde{\sigma}_{me} \sim \sigma_{me} \cdot (\frac{\delta}{a}) \sim \sigma_{me} \cdot 10^{-2}$, где σ_{me} — статическая проводимость металла. Нижняя граница диапазона измерений определяется размерами образца.

Рис. 7. Зависимость минимального необходимого напряжения для модификации материала от размера гранул a .



Величина ϵ'_{ef} зависит от размера

гранул, составляющих композит. При этом чем меньше размер гранул a , тем выше максимальное значение диэлектрической проницаемости. Для образца 11 ($a = 50$ мкм) ϵ'_{ef} составила примерно 1100 при частоте $f \approx 6 \cdot 10$ Гц. Такая зависимость диэлектрической проницаемости от размера системы предсказывалась теорией скейлинга для критических перколяционных систем (формула (1)), однако не наблюдалась ранее в опытах. Вероятно, данные такого типа получены нами впервые. Они согласуются с результатом компьютерного моделирования квазикритических перколяционных систем (5).

Обсуждение экспериментальных результатов

Как отмечалось выше, воздействие низкочастотного тока (с частотой 50 Гц и амплитудой до 50 А) не приводит к изменению проводимости образцов. Это связано с тем, что при таких малых плотностях тока не происходит эффективного выноса металла из областей контактов гранул, принадлежащих каналам протекания.

Представим себе принадлежащий каналу протекания контакт между соседними металлическими гранулами в виде цилиндра диаметром a_c меньше диаметра гранул a и длиной l . Такой цилиндр может быть разрушен (после расплавления) либо капиллярной перетяжечной неустойчивостью [25], либо МГД неустойчивостью в магнитном поле собственного тока [26]. Для выявления роли этих двух механизмов нужно сравнить соответствующие силы сжатия, приводящие к неустойчивости.

Можно показать, что капиллярные силы для всех связей в данном случае значительно превышают магнитные и поведение жидких проводников определяется их устойчивостью по отношению к возмущениям формы в поле сил поверхностного натяжения.

Из энергетических соображений ясно, что капиллярная неустойчивость может иметь положительный инкремент нарастания только в случае больших (по сравнению с диаметром жидкого проводника) длин волн неустойчивости. Цилиндрическому проводнику энергетически выгодно разделиться на шары большого диаметра, так как при этом уменьшается суммарная площадь поверхности при разбиении проводника увеличивается, и потенциальная энергия, связанная с поверхностным натяжением, возрастает. Следовательно, при малой длине l ($l < \pi(\frac{d}{2})$ [25]) расплавление контакта между металлическими гранулами не может само по себе привести к нарушению проводимости связи произвольных размеров.

Если магнитное давление превышает лапласово, то разрушение проводника может произойти за счет МГД неустойчивости его формы в поле собственного тока. Инкремент нарастания перетяжечной МГД неустойчи-

Вости положительны во всем диапазоне изменения длин волн возмущений и возрастает с их уменьшением [26]. Следовательно, проводимость сетки проводников может быть разрушена за счет развития МГД неустойчивостей связей при произвольной длине связей.

По данным [26] развитие перетяжной МГД неустойчивостей в жидком цилиндре играет определяющую роль в разрушении проводников в диапазоне плотностей тока $10^4 \leq j \leq 10^7$ А/см². Приобретаемый частицами металла импульс при развитии перетяжек и значительный (до нескольких тысяч градусов) локальный разогрев вещества в перетяжках приводят к быстрому (со скоростью ~ 10 м/с) разлету фрагментов проводника (поэтому такое разрушение называют электрическим взрывом). Это позволяет надеяться, что данный диапазон плотностей тока можно использовать для требуемой модификации свойств композита.

Еще более активный режим разрушения осуществляется, если через проводник течет ток плотностью $10^7 - 10^8$ А/см². Анализ, проведенный в [27, 28], показывает, что в этом случае время, необходимое для введения в металл энергии, достаточной для его полного испарения, меньше, чем время развития перетяжной неустойчивости. Выделяемая энергия сравнивается с энергией, выделяемой при взрыве ВВ. Измеренная скорость расширения вещества составляет 3—6 км/с. По-видимому, основная масса металла при таком режиме электрического взрыва обращается в пар.

Именно такой режим был выбран для модификации образцов. Проведенные эксперименты (см. ниже) подтверждают, что указанная величина плотности тока в каналах протекания необходима для нарушения проводимости макрообразца.

Заметим, что возможность последующего пробоя диэлектрических промежутков, возникших в результате разрушения контактов между гранулами, существенна для получения квазикритических систем из исходно проводящего композиционного материала: если бы пробоев не было, то процесс нарушения проводимости композита завершался бы каждый раз прорастанием поперечной полю макроскопической прослойки — „трещины“, как в компьютерных экспериментах, моделирующих перегорание решетки плавких предохранителей [14-17]. Вместо макроскопически однородного непроводящего материала мы получали бы образцы, в которых две половинки, разделенные диэлектрической прослойкой, по отдельности имеют сквозную проводимость. Зажигание разрядов обеспечивает продолжение процесса модификации и после прорастания первой трещины.

Представим себе, что исходная система составлена из гранул двух сортов — металлических и диэлектрических и в ней присутствуют взаимопроницающие сквозные кластеры частиц обоих сортов. Если допустить возможность электрического пробоя существующих и образующихся изолирующих прослоек при величине напряжения $u_b > u_c$, то протекание тока не обязательно прервется после прорастания первой магистральной трещины в металлической подсистеме. При достаточно большом напряжении весь объем образца будет рассечен системой пересекающихся диэлектрических прослоек. Образец потеряет проводимость во всех направлениях.

Для объяснения масштабных эффектов, представленных на рис. 7, 8, был поставлен эксперимент, целью которого было выявить структуру перколяционных кластеров в образце после его модификации и динамику формирования этой структуры (рис. 9). Через образец последовательно

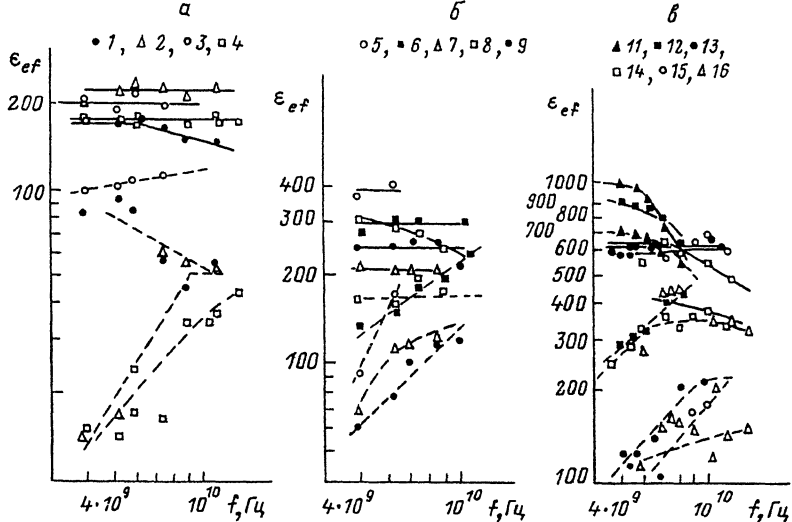


Рис. 8. Измеренные величины действительной (сплошной линии) и мнимой (пунктир) частей диэлектрической проницаемости для образцов в квазикритическом состоянии.

а — 150 (а), 100 (б), 50 мкм (в). Цифрами обозначены номера образцов (табл. 1—3).

пропускались импульсы тока с возрастающей амплитудой (зарядное напряжение повышалось от 1.5 кВ через 2 кВ от разряда к разряду). После каждого разряда с помощью двух щупов определялось наличие проводимости между точками образца в узлах нанесенной на поверхность квадратной сетки. Полученная таким образом картина „трещин“ представлена на рис. 9. На основании этих измерений был сделан вывод, что процесс проводимости проходит в три этапа.

На первом этапе (при напряжениях, меньших 5.5 кВ) не наблюдалось появления изолированных друг от друга проводящих областей, проводимость понижалась в среднем однородно по всей поверхности образца. Это можно связать с накоплением разрывов в сетке бесконечного кластера, аналогичным накоплению микротрещин на стационарной стадии ползучести. Можно представить следующую схему зарождения такой „микротрещины“. При взрыве цепочки гранул, являющейся стороной ячейки скелета бесконечного кластера, плотность тока в параллельных ей соседних цепочках повышается и возрастает вероятность их разрушения. „Микротрещина“ расширяется. Ее рост прекращается, когда электрическое напряжение на ее краях превысит напряжение пробоя. Размеры „микротрещины“ можно оценить из следующих соображений. Размер в направлении, параллельном внешнему полю, — порядка исходной корреляционной длины ξ_0 . Эта величина пропорциональна размеру гранул и зависит от концентрации P . Размер „микротрещины“ в направлении, перпендикулярном полю ζ , можно оценить из условия, что часть тока из металлических каналов перебрасывается в плазменные. Это происходит, когда суммарное сопротивление пути по металлическим гранулам в обход „микротрещины“ сравнивается с сопротивлением плаз-

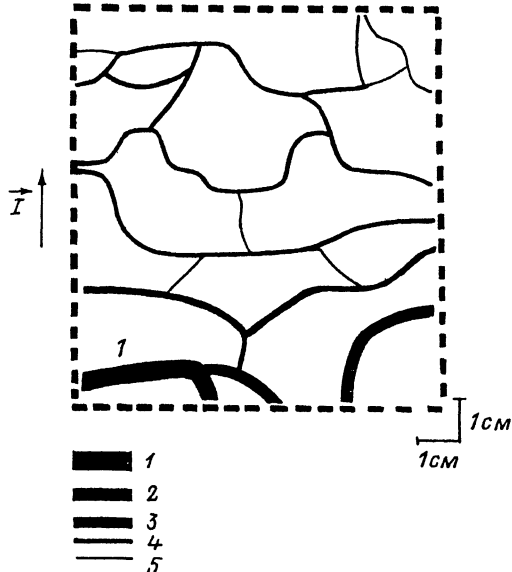


Рис. 9. Формирование системы „магистральных трещин“ в металлическом бесконечном кластере образца.

Линиями разной толщины показаны диэлектрические прослойки, образующиеся в результате воздействия на образец напряжением разной величины: U_3 , кВ: 1 — 5.5, 2 — 7.5, 3 — 9.5, 4 — 11.5,

5 — 13.5.

мы в образовавшейся прослойке. Тогда $\zeta/\xi_0 \sim R_{\text{пл}}/R_{\text{ме}}$, где $R_{\text{ме}}$ — сопротивление цепочки гранул длиной ξ_0 .

Второй этап модификации наступает при напряжении 5.5 кВ, когда концентрация „микротрещин“ в металлической подсистеме образца становится велика настолько, что их дальнейший рост стимулируется их взаимной близостью. Путем объединения „микротрещин“ прорастает (в среднем в направлении поперек тока) первая „магистральная трещина“. Появляется первая диэлектрическая прослойка („трещина“ 1 на рис. 9), разделяющая образец на две не связанные между собой проводящие области. На втором этапе, как правило, нарушается проводимость образца по металлическим каналам вдоль направления внешнего поля.

На третьем этапе (при дальнейшем повышении напряжения) возникает множество „магистральных“ трещин (рис. 9). Из-за случайного расположения проводящих каналов на длине образца L „трещина“ может отклониться от преимущественного направления своего распространения на расстояние до $L(\frac{\zeta}{\xi_0}) \sim L \cdot R_{\text{пл}} \cdot R_{\text{ме}}$ и пересечься с другими трещинами.

В конце концов происходит нарушение сквозной проводимости образца в направлении, перпендикулярном току, за счет пересечения этих „магистральных“ трещин. Металлическая подсистема разбивается на ячейки, внутри которых часть металлических гранул принадлежит

большим, не конечным кластерам. Размер этих кластеров, или размер ячейки, можно назвать новой корреляционной длиной ξ . Корреляционная длина анизотропна. Поперек внешнего поля ее можно оценить как $\xi_{\perp} < L/2$. В направлении вдоль поля

$$\xi_{\parallel} \sim \xi_{\perp} \frac{\xi_0}{\zeta} \sim \xi_{\perp} \frac{R_{me}}{R_{пл}},$$

т.е. меньше, чем ξ_{\perp} . Последняя оценка исходит из того, что „магистральные трещины“ образуются путем слияния „микротрещин“. Такая анизотропия проводящих областей наблюдается и в эксперименте (рис. 9). Отметим, что характерный масштаб неоднородности квазикритической перколяционной системы ξ не зависит от размера гранул.

Наличие и характер полученной ячеистой структуры определяют оба вышеупомянутых размерных эффекта. Минимальное необходимое для „микротрещины“: при заданной концентрации металла она приблизительно равна ξ_0 , т.е. пропорциональна размеру гранул a .

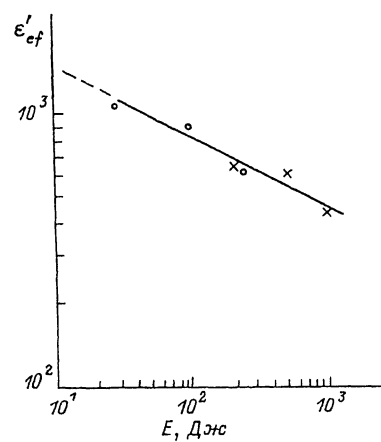
Эффективная диэлектрическая проницаемость образца пропорциональна новой корреляционной длине ξ , которая при минимальном модифицирующем напряжении не зависит от размера гранул и обратно пропорциональна толщине диэлектрических прослоек, т.е. ξ_0 . Применяя приведенные выше оценки, получим, например, $\epsilon_{ef\perp} \propto \frac{\xi_{\perp}}{\xi_0} \propto \frac{L}{a}$. Аналогично $\epsilon_{ef\parallel} \propto \frac{\xi_{\parallel}}{\xi_0} \propto \frac{L}{a}$. На рис. 8 приведены данные для $\epsilon_{ef\perp}$.

Для каждой из трех серий исследованных образцов увеличение вложенной в образец энергии ведет к уменьшению результирующей диэлектрической проницаемости. Опыты с образцами из гранул диаметром $a = 50$ мкм проводились на конденсаторных батареях емкостью $C = 0.25$ и 1.25 мкФ. Запасаемая в источнике тока энергия E варьировалась от 18 до 1000 Дж (табл. 3). При этом энергии в 18 Дж оказалось недостаточно для перевода образца в диэлектрическое (квазикритическое) состояние. Из табл. 3 следует, что минимальная энергия E_0 , необходимая для этого, лежит в интервале 18—28 Дж (для использованных в опытах импульсных источников). Величина действительной части результирующей диэлектрической проницаемости (рис. 8, в) однозначно связана с энергией E , что можно видеть из рис. 10. Экспериментальную зависимость ϵ'_{ef} от E можно описать функцией

$$\epsilon'_{ef} = \epsilon_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-1/4}, \quad (6)$$

где для параметров можно выбрать значения $\epsilon_0 \approx 1100$, $E_0 \approx 28$ Дж, соответствующие образцу 11. Величина E_0 пропорциональна минимальной выделяющейся в образце энергии, необходимой для перевода его в не-

Рис. 10. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов из гранул $a = 50$ мкм от энергии, запасенной в конденсаторной батарее.



меньше электрического взрыва контактов (см. обсуждение выше). Понижение ϵ'_{ef} при увеличении энергии E можно объяснить тем, что при этом уменьшается эффективная корреляционная длина ξ в модифицированной системе.

Заключение и выводы

Таким образом, результаты компьютерного моделирования и экспериментов показывают возможность такой модификации перколяционной системы внешним воздействием, которая обеспечивает наличие у полученной структуры некоторых свойств критических перколяционных систем. Это прежде всего большие значения диэлектрической проницаемости и характерный вид дисперсионной зависимости $\epsilon'_{ef}(f)$, а также зависимость величины ϵ'_{ef} от размера системы. Это позволяет называть полученные системы квазикритическими.

Необходимое минимальное модифицирующее напряжение уменьшается с ростом размера системы.

Для образцов из гранул одинакового размера результирующая диэлектрическая проницаемость уменьшается по степенному закону с ростом энергии, выделившейся в образце в процессе электроимпульсной модификации.

Мы полагаем, что перечисленные свойства квазикритических перколяционных систем определяются геометрией системы разрывов, образующихся в металлическом бесконечном кластере композита в процессе модификации его электрическим током.

Показано, что стационарный нагрев исходно проводящего композита не приводит к реализации квазикритического состояния, так как капиллярная неустойчивость не может полностью нарушить проводимость каналов протекания. Обсуждается возможность использования токов с характерной плотностью в каналах протекания в диапазонах $10^4 < j < 10^7$ А/см². Делается вывод, что эффект модифицирующего воздействия достигается при $j \geq 10^7$ А/см², так как при этом ожидается существенный вынос вещества из зоны контакта.

Диэлектрическая проницаемость квазикритических перколяционных систем в СВЧ диапазоне лежит в интервале от 200 до 1100 и сравнима

по величине ϵ_f диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков [29]. Показанная в работе зависимость ϵ_f от размера системы позволяет надеяться, что путем уменьшения размера гранул, составляющих композит, вероятно, можно достичь значения диэлектрической проницаемости квазикритических перколяционных систем до 10^6 . Экспериментальные результаты качественно согласуются с результатами численного моделирования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дубров В.Е., Левинштейн М.Е., Шур М.С. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 5. С. 2014—2024.
- [2] Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. Vol. 76. P. 475—485.
- [3] Stauffer D. Introduction to Percolation Theory. London; Philadelphia: Taylor and Francis, 1985. 124 p.
- [4] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [5] Herrmann H.J., Derrida B., Vannimenus // J. Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. N 7. P. 4080—4082.
- [6] Nicklasson G.A., Granqvist C.G. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55(9). P. 3382—3410.
- [7] Grannan D.M., Garland J.C., Tanner D.B. // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 46. N 5. P. 375—378.
- [8] Виноградов А.П., Каримов А.М., Кунавин А.Т. и др. // ДАН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 590—592.
- [9] Антонов А.С., Батенин В.М., Виноградов А.П. и др. Электрофизические свойства перколяционных систем. М.: ИВТАН, 1990. 118 с.
- [10] Duxbury P.M., Beale P.D., Bak H., Schroeder P.A. // J. Phys. D. 1990. Vol. 24. P. 4085—4092.
- [11] Гарганов В.А., Калачев А.А., Каримов А.М. et al. Preprint. Phys. Tech. Inst. Leningrad, 1990. N 1424. 21 p. // Physical Phenomena in Granular Materials / Ed. G.D. Cody, T.H. Cebalfe. Vol. 195. Pittsburgh, 1990. P. 239—244. XX Int. Conf. on Phys. Semicond. Thessaloniki (Greese), 1990. P. 286.
- [12] Каданов Л.П. // Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. М.: Мир, 1975. С. 7—32.
- [13] Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
- [14] De Arcangelis L., Render S., Herrmann H.J. // J. de Phys. Lett. 1985. Vol. 46. N 13. P. L585—L590.
- [15] Duxbury P.M., Leath P.L., Beale P.D. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. N. 1. P. 367—380.
- [16] Kahng B., Batrouni G.G., Render S. et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. N 13. P. 7625—7637.
- [17] Виноградов А.П., Гольденштейн А.В., Сарычев А.К. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 208—211.
- [18] Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
- [19] Лунг Ч. // Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тотатти. М.: Мир, 1988. С. 260—265.

- [20] *Takayasu H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 54. N 11. P. 1099—1101.
- [21] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 623 с.
- [22] *Виноградов А.П., Панина Л.В., Сарычев А.К.* // *ДАН СССР.* 1989. Т. 306. С. 847—851.
- [23] *Виноградов А.П., Гольденштейн А.В., Пахомов А.Б., Сарычев А.К.* Препринт ФТИ. 1989. № 1378. 24 с.
- [24] *Rakhov A.V., Pergood B.P., Sarychev A.K., Vinogradov A.P.* // *Physical Phenomena in Granular Materials / Ed. G.D. Cody, T.H. Geballe. Vol. 195. Pittsburgh, 1990. P. 217—222.*
- [25] *Рэлей.* Теория звука. М.: Гостехиздат, 1955. Т. 2. 458 с.
- [26] *Абрамова К.Б., Златин Н.А., Перегуд Б.П.* // *ЖЭТФ.* 1975. Т. 69. Вып. 6. С. 2007—2022.
- [27] *Лев М.Л., Мирзабеков А.М., Островский Ю.И., Перегуд Б.П.* // *Письма в ЖТФ.* 1983. Т. 9. Вып. 14. С. 840—846.
- [28] *Колгатин С.Н., Лев М.Л., Перегуд Б.П. и др.* // *ЖТФ.* 1989. Т. 59. Вып. 9. С. 123—133.
- [29] *Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О.Г. Вендика. М.: Сов. радио, 1979. 272 с.*

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
12 марта 1991 г.
В окончательной редакции
17 декабря 1991 г.