

01;12

Эволюция аттрактора макросистемы в зависимости от концентрации проводящей фазы и температуры

© В.А. Соцков, В.А. Борисов

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

(Поступило в Редакцию 27 июля 2006 г. В окончательной редакции 20 февраля 2007 г.)

На модельных системах экспериментально исследована эволюция аттракторов макросистем при изменении их температуры для различных систем диэлектрик–проводник, диэлектрик–полупроводник для различных концентраций наполнителя. На основе теории перколяции и положений синергетики предложена модель, объясняющая наблюдаемые процессы. Экспериментально определены интервалы неустойчивости систем.

PACS: 71.55.Jv

Введение

В связи с широким применением в современной технике гетерогенных систем встает вопрос об их физических свойствах [1,2] и стабильности этих свойств. Однако в настоящее время некоторые проблемы, связанные как с теоретическим описанием, так и с применением таких гетерогенных систем, остаются малоисследованными, и даже неизвестными [1]. Метастабильность электрических параметров композитных материалов серьезно ограничивает возможность эксплуатации композитных материалов, в том числе и в электронных приборах. Эмпирически найдено [3,4], что наиболее критичным параметром для уже сформированных образцов в отношении их электрофизических параметров является температура.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование устойчивости сформированных модельных макросистем в зависимости от температуры и концентрации наполнителя. Для исследования устойчивости электрофизических параметров макросистем исследовалась зависимость объемного удельного сопротивления (ρ), диэлектрической проницаемости в композициях диэлектрик–проводник (ϵ), диэлектрик–полупроводник от объемной концентрации наполнителя (x) и температуры T при прямом и обратном изменении в круговом цикле.

Методика эксперимента

Основным требованием при изготовлении образцов является воспроизводимость их параметров. Воспроизводимость обычно относится не ко всей совокупности характеристик материала, а лишь к некоторым из них, имеющим практическую значимость. В настоящей работе рассматривались лишь воспроизводимость и стабильность вышеупомянутых электрофизических параметров (ρ , ϵ). В численном виде воспроизводимость определяется верностью, с которой создается мате-

риал, у которого некая характеристика имеет значение, попадающее в определенный диапазон. Величина этого диапазона тоже определяется практическими соображениями. Режим изготовления композита был найден эмпирически по критерию максимальной повторяемости электрофизических параметров (электрическое сопротивление, емкость, добротность). Технология изготовления образцов была разработана таким образом, чтобы, с одной стороны, избежать значительного испарения материала матрицы, который неизбежен при длительном перемешивании и высокой температуре расплава, а с другой — получить повторяющиеся электрофизические параметры для основного количества образцов при одной и той же концентрации, все указанные концентрации объемные. Безусловно, в силу стохастичности процесса в найденном режиме имелись отдельные образцы, которые имели параметры, отличные от параметров основной группы, но количество их было невелико и они не учитывались при анализе. Для изготовления композита использовались нижеследующие материалы.

В качестве диэлектрика (матрицы) был выбран парафин нефтяной твердый П2 ГОСТ 23683–89, выбор диэлектрика был продиктован в основном хорошими диэлектрическими свойствами и технологичностью материала [3]. В качестве полупроводников использовался $A^8B^6-(Fe_2O_3$ „ч“) — окись для ферритов ТУ6–09–563–85 и $A^1B^6-(CuO$ „чда“ ГОСТ 16539–79. Как проводники использовался графит термографит — препарат коллоидно-графитовый сухой С-1 ТУ 113–08–48–63–90 и железо „ч“ металлическое восстановленное ТУ 6–09–2227–81. Гранулометрический состав порошков определялся методом произвольных выборок. Количество выборок было не менее десяти. 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

Параметр	Материал			
	Термографит	Железо	Fe ₂ O ₃	CuO
Основные размеры диаметров частиц, μm	3–5	4–6	24–26	22–26
Содержание основной группы, %	70	80	60	80
Максимальные размеры диаметров частиц, μm	5–12	6–10	26–34	26–34
Содержание, %	10	5	15	10
Минимальные размеры диаметров частиц, μm	2–3	0.7–4	16–24	16–22
Содержание, %	20	15	25	10

было обнаружено, что в порошках преобладали частицы с приблизительно одинаковыми линейными размерами: длиной, шириной и высотой, разброс которых обычно не превышал 10%.

Для приблизительного описания наиболее подходящей из стандартных фигур является сфера, поэтому в дальнейшем для определенности классификация частиц велась как сфероидальных с определенным диаметром в мкм. При этом были получены результаты, представленные в таблице.

При изготовлении расплава образцы, содержащие Fe и Fe₂O₃, размагничивались в переменном электромагнитном поле. Мешалка и другое оборудование, которое соприкасалось с композитами, были выполнены из немагнитных материалов. Фактически образец представлял конденсатор, внутри которого находился застывший расплав парафина — наполнитель в необходимой концентрации. Для исследований использовались как плоские, так и цилиндрические конденсаторы. Методы определения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь соответствовали ГОСТ 22372–77 и методикам, предложенным в [5].

Часть исследований была проведена на плоских конденсаторах по двухэлектродной системе. Трехэлектродные системы применялись лишь для случаев, когда поверхностной проводимостью нельзя было пренебречь, т.е. при концентрации наполнителя, равной или большей порога протекания [3]. Плоские конденсаторы имели диаметр измерительного электрода 25 mm, ширину охранного электрода 10 mm, ширину зазора 2 mm. Фиксация электродов в плоском конденсаторе осуществлялась путем прикрепления их к форме, в которую и производился розлив расплава. Цилиндрические конденсаторы применялись лишь для контроля наиболее важных результатов, полученных на плоских конденсаторах, и имели следующие размеры: ширину потенциального электрода 75 mm, ширину охранного электрода 10 mm, ширину зазора 2 mm. Диаметр измерительного электрода 35 mm. Центровка электродов обеспечивалась специальной оправкой. Толщина испытываемых образцов

была, как правило, в 10 раз меньше диаметра образца и определяла расстояние между потенциальным и измерительным электродами.

Емкость образцов и добротность определялись на измерителе сопротивления, индуктивности и емкости Е7-11 при частоте 1 kHz по ЕЭ 2.724.010 ТО–ЛУ. Методика определения действительной части и мнимой части диэлектрической проницаемости и добротности соответствовала ГОСТ 22372–77 и методикам, описанным в [5]. При расчете истинной емкости ячейки учитывались краевая емкость и емкость по отношению к земле. При расчете краевой емкости по ГОСТ 22372–77 использовались жидкости с известной диэлектрической проницаемостью. Измерение сопротивления образцов производилось как на Е7-11 при постоянном напряжении, так и на тераомметре Е6-13А. Удельное объемное сопротивление рассчитывалось в зависимости от вида конденсатора и его геометрических размеров. При разработке технологии изготовления образцов равномерность распределения примеси контролировалась следующим образом: композит из плоского образца разделялся на три части по высоте розлива, после чего определялось удельное объемное сопротивление, диэлектрическая проницаемость каждого из образцов. Обычно разброс величин электрофизических параметров был невелик и не превышал погрешности измерения.

В дальнейшем предполагалось, что наполнитель распределен в композите достаточно равномерно. Закрытая пористость и ее влияние на электрофизические параметры оценивались по плотности образцов с помощью пикнометра ПТ. Методика определения плотности соответствовала [6]. Изменения плотности при последовательных переплавках парафина были незначительны и, поскольку они мало влияли на электрофизические параметры образцов, в рамках настоящей работы не подвергались анализу.

Соотношение кристаллических и аморфных фаз в парафине не контролировалось. Периодическому контролю подвергались лишь электрофизические параметры и температура плавления парафина.

Нагревание и остывание образцов осуществлялось в термостате со средней скоростью $1.7 \cdot 10^{-3}$ deg/s при одновременном определении электрофизических параметров. Измерения электрофизических параметров производились по вышеупомянутым методикам при отсутствии освещения. Исследование ρ , ϵ производилось как для прямой ветви (нагревание), так и для обратной (остывание). Поскольку наибольший эффект воздействия на полученное стабильное состояние ожидался при температурах, близких к температурам плавления парафина, то все эксперименты были проведены при нагревании композитов за 2–3 К до точки плавления, так как при попытке повысить температуру выше точки плавления наблюдался локальный перегрев образца.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Состояние, которого достигает система, при времени процесса, стремящемся к бесконечности, определяемым небольшим числом параметров в динамике, называется аттрактором [1,2]. В настоящей работе под аттрактором понимается то состояние вещества, которое является по электрофизическим параметрам наиболее предсказуемым и воспроизводимым при определенных начальных условиях. Фактически образец представлял собой как бы замороженный отпечаток аттрактора, который был получен при изготовлении расплава парафин–наполнитель. С точки зрения положений синергетики интересен вопрос, как первоначально достигнутое состояние эволюционирует при изменении внешних условий, в которых он первоначально был создан.

Основные результаты исследований представлены на рис. 1–5.

На рис. 1 представлены типовые результаты измерений для $\lg \rho = f(T)$ для композитов парафин–графит: $x = 0.16$, кривая 1 — прямой (увеличение температуры), 2 — обратный ход (уменьшение температуры); 3 и 4 — для того же образца при повторном снятии с интервалом от нескольких часов до нескольких суток. На кривой 1 (рис. 1) точка максимума не является точкой плавления композита, поскольку находится за ≈ 8 К до точки плавления и не является ошибкой измерения; на других кривых с большей или меньшей концентрацией для различных наполнителей подобного явления не наблюдается.

Результаты измерений для $\lg \rho = f(T)$ для композитов парафин–Fe (с концентрацией Fe $x = 0.31$) кривые 1 и 2; $x = 0.1$ — кривые 3, 4 и парафин–графит — кривые 5, 6 с $x = 0.1$ изображены на рис. 2.

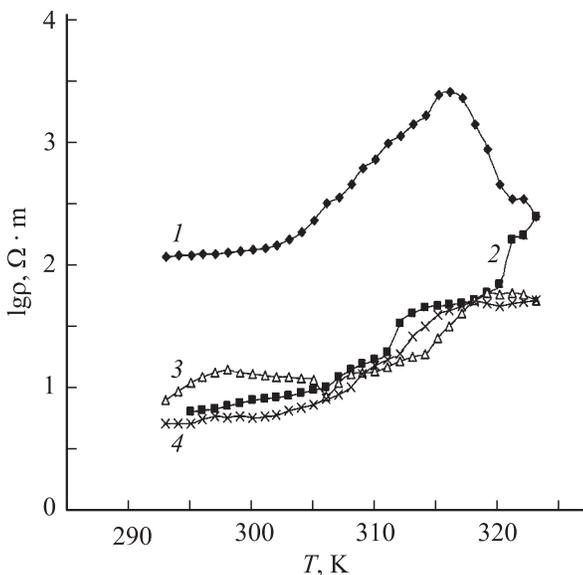


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного сопротивления от температуры $\lg \rho = f(T)$ для макросистемы.

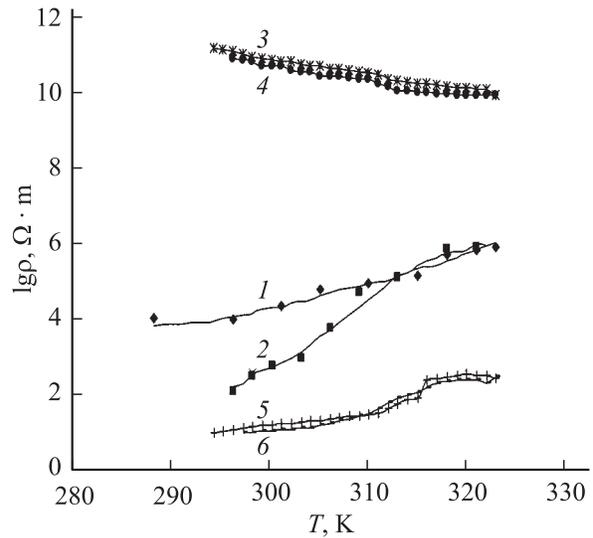


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного сопротивления от температуры $\lg \rho = f(T)$ для макросистем. 1, 3, 5 — прямой ход; 2, 4, 6 — обратный.

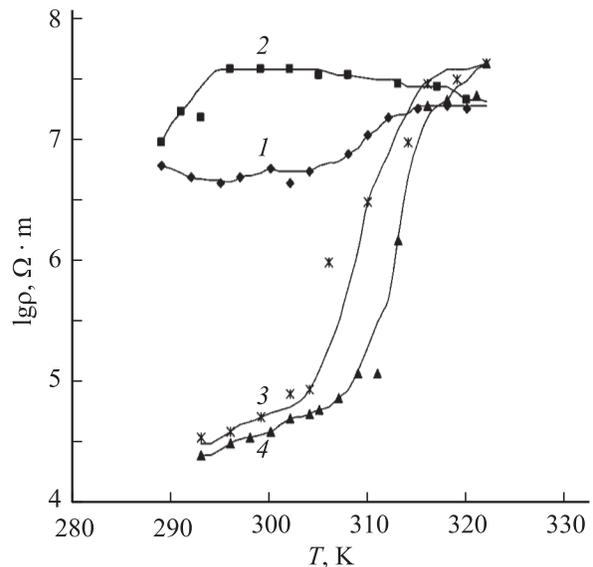


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного сопротивления от температуры $\lg \rho = f(T)$ для макросистем. 1, 3 — прямой ход; 2, 4 — обратный.

Для композитов парафин– Fe_2O_3 (рис. 3) кривые 1, 2 и парафин– CuO — кривые 3, 4. Существование явления гистерезиса в подобных системах уже отмечалось в работе [7]. Следует отметить, что зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от температуры имела аналогичный характер $\lg \rho = f(T)$ (рис. 1–3) и в настоящей работе не приводится.

Поведение графиков (рис. 1, 1; рис. 2, 1; рис. 3, 1, 3) при прямом ходе до 313 К и процессы, происходящие при этом, достаточно подробно рассмотрены в [3]. При нагревании образцов до температуры менее 313 К

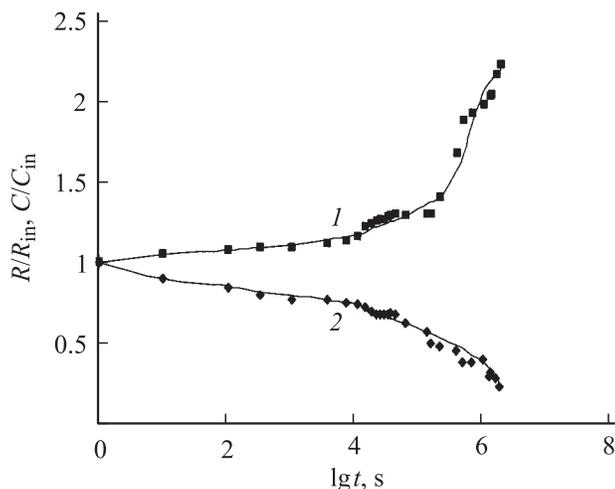


Рис. 4. Зависимость относительного сопротивления и емкости $R/R_{in} = f(\lg t)$ (1), $C/C_{in} = f(\lg t)$ — (2), R_{in} , C_{in} — начальные значения сопротивления и емкости образца после кругового цикла изменения температуры от времени t при комнатной температуре для макросистемы парафин–графит.

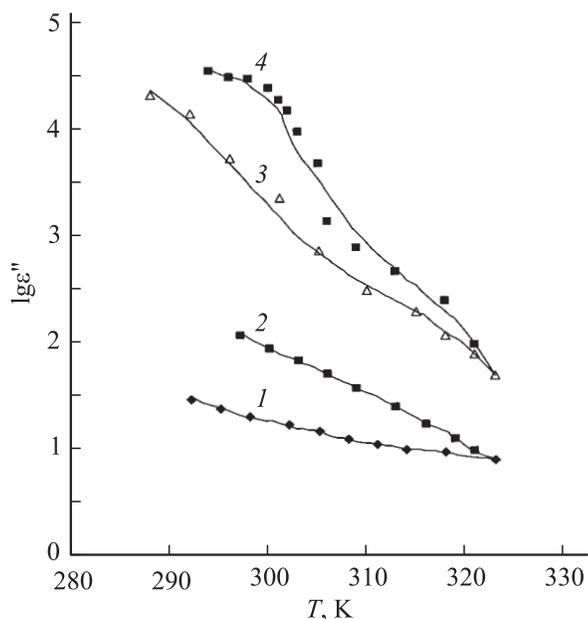


Рис. 5. Зависимость логарифма мнимой части диэлектрической проницаемости от температуры $\lg \varepsilon'' = f(T)$ для композитов: парафин–CuO ($x = 0.22$), кривая 1 — прямой ход, 2 — обратный; парафин–Fe ($x = 0.31$), кривая 3 — прямой ход, 4 — обратный.

эффект гистерезиса практически не наблюдался. При последовательном увеличении конечной температуры в круговом цикле до 313–321 К эффект гистерезиса имел нарастающий характер. При исследовании обратной ветви, как показали результаты измерений, исследованные образцы после охлаждения от повышенных (321 К) до комнатных температур могут длительное время находиться в неравновесном состоянии (рис. 4).

Исследования концентрационной зависимости на „размах“ гистерезиса показали, что такая зависимость нелинейна. Под „размахом“ понимается разница величин электрофизических параметров в прямой и обратной ветвях и особенно — на начальных и конечных значениях температур. Так, для системы парафин–графит эффект наиболее выражен при концентрациях 0.14–0.18 углерода и имеет максимум вблизи порога перколяции $x_c = 0.16$.

Зависимость $\lg \rho = f(T)$ для композиции парафин–железо имела наибольший „размах“ для концентраций 0.17–0.38 с максимумом приблизительно посередине. Для композиций парафин–Fe₂O₃ и парафин–CuO изменения были не столь значительными и наблюдались лишь в интервале 0.15–0.29. Разница между прямыми и обратными значениями при комнатной температуре была невелика или вовсе отсутствовала, максимально полученный экспериментально размах изображен на рис. 3.

В работе [8] было введено понятие интервала перколяции. Дело в том, что для математических моделей переход от изолятора к проводнику с увеличением концентрации проводника происходит мгновенно, т.е. в точке перколяции x_c . Для реальных систем в дополнение к порогу перколяции как о точке рациональнее было бы говорить и об интервале перколяции — области значений x , где происходит переход от сопротивления, характерного для высокоомной матрицы, к сопротивлению проводника. Используя понятие интервала перколяции, можно сказать, что нестабильность реальных аттракторов макросистем максимальна в интервале перколяции. При увеличении или уменьшении указанных концентраций для всех исследуемых композитов эффект гистерезиса имел затухающий характер и за пределами вышеуказанных интервалов стремился к погрешности измерения (рис. 2, кривые 3, 4 и 5, 6). Полученные результаты хорошо согласуются с основными положениями теории перколяции и подтверждают, что композит в районе порога перколяции весьма чувствителен к разнообразным изменениям [3], в том числе и температурным.

Парафин [9] имеет определенную температуру плавления. Исследования проведенные согласно ГОСТ 23683–89, дали значение $T_{melt} = 325 + 1$ К. Усадка парафина в системе, как показано в работе [3], незначительно влияет на параметры рассматриваемых микросистем. На основании вышеизложенного считалось, что концентрация как в объеме в целом, так и в различных частях образца, неизменна и остается такой, какой была еще в расплаве при изготовлении образца. Полученные результаты не могут быть объяснены изменением скрытой пористости образцов, поскольку температура плавления в экспериментах не достигалась.

Полученные результаты могут быть объяснены двояко: либо перестройкой структуры фрактальных цепей вблизи точки плавления, либо эффектами „асимметрии“

температурной эволюции электрически активных дефектов при нагревании и охлаждении [10], либо сочетанием этих факторов. На рис. 1 кривыми 3, 4 представлены результаты при повторном снятии кривой $\lg \rho = f(T)$ для композита парафин–графит. Следует отметить, что при повторном снятии на второй, третий и т.д. разы кривые гистерезиса имели малый „размах“ и практически совпадали с обратной ветвью (кривая 2, рис. 1). Как видно из приведенных данных, гистерезис слабо выражен и кривые 3, 4 (рис. 1) фактически совпадают с кривой обратного хода 2 для той же композиции.

Если бы механизм перестройки фрактальных цепей был преобладающим, то мы были бы вправе ожидать в рассматриваемом случае ряда последовательных перестроек и существования выраженных гистерезисных процессов. Однако этого явления не наблюдается и, следовательно, можно предположить, что основным механизмом является эффект „асимметрии“ температурной эволюции электрически активных дефектов [10]. Так, энергия и время диссоциации сложных нейтральных комплексов дефектов могут отличаться от энергии времени их ассоциации. Поэтому даже при небольших скоростях охлаждения макросистема не успевает достигать квазиравновесия (начальное состояние дефектов): исходные концентрации комплексов дефектов сразу не восстанавливаются и возвращение образца в равновесное состояние требует выдержки при комнатной температуре.

В пользу такой версии говорят графики на рис. 4, где представлены отношения параметров при комнатной температуре к начальным значениям сразу после остывания в круговом цикле. Образцы композита парафин–графит ($x = 0.16$) после кругового цикла при комнатной температуре в течение длительного времени подвергались замерам электрофизических параметров. Как видно из рис. 4, эволюция параметров продолжается, и сопротивление образца увеличилось в 2.5 раза, при этом значения сопротивлений и емкости стремятся к первоначальным. Обращает на себя внимание тот факт, что при идентичных условиях „размах“ петли гистерезиса уменьшается в ряду макросистем парафин–графит, парафин–железо, парафин–полупроводник.

Если ввести в рассмотрение скорости диссоциации и ассоциации дефектов, то можно утверждать, что скорость диссоциации в системе парафин–графит велика по сравнению со скоростью диссоциации остальных рассматриваемых систем. Для скоростей ассоциации соотношение обратно. Можно предположить, что возникновение электрических дефектов обусловлено анизотропией свойств частичек графита [9,11]. Частицы других наполнителей подобной анизотропией не обладают, что объясняет разницу в их характеристиках по сравнению с графитом. Графит обладает анизотропией коэффициента термического расширения (КТР) [3] и проводимости [9,11]. Можно предположить также, что существует анизотропия теплопроводности частиц углерода.

С учетом рассмотренных возможностей можно сказать, что анизотропия КТР и теплопроводности может приводить к деформации парафина при остывании, возникновению механических напряжений, в особенности на границе графит–парафин, и, как следствие, — к возникновению электрических дефектов.

Интересен также вопрос поведения фрактальных цепей при нагревании — как следует из рис. 5, абсолютное значение мнимой части диэлектрической проницаемости уменьшается. Полученный результат (рис. 5) — увеличение потерь в обратных ветвях (кривые 2 и 4) — согласуются с данными, полученными на рис. 2, 3 — увеличением проводимости в обратных ветвях. Аналогичная тенденция наблюдается и для других исследуемых макросистем. Этот интересный результат может иметь практическое применение, например, в датчиках температуры и т.д.

Практически в большинстве известных материалов повышение температуры приводит к увеличению электрических потерь, что связано с физикой происходящих процессов [4]. Объяснить это явление можно лишь увеличением расстояния между отдельными частицами во фрактальных цепях при нагревании из-за различного коэффициента термического расширения. Полученные результаты хорошо объясняются с позиции теории перколяции с дополнительным привлечением эффекта „асимметрии“ температурной эволюции электрически активных дефектов.

Выводы

1. Исследована устойчивость гетерогенной макросистемы в широком диапазоне концентраций наполнителя и температур.
2. Обнаружено, что минимальная устойчивость аттрактора при нагревании наблюдается при концентрациях наполнителя: для композиций парафин–железо для концентраций 0.17–0.38; парафин– Fe_2O_3 и парафин– CuO — 0.15–0.29, т.е. концентрациях, близких к порогу перколяции системы. Для описания понятия устойчивости аттрактора более эффективно было бы использовать понятие интервала перколяции дополнительно к понятию порога перколяции.
3. При нагревании образцов до температуры менее 313 К эффект гистерезиса практически не наблюдался. При последовательном увеличении конечной температуры в круговом цикле до 313–321 К эффект гистерезиса имел нарастающий характер.
4. Для построения устойчивых к температурным воздействиям композитных материалов, которые должны иметь стабильные электрофизические характеристики, следует избегать концентраций наполнителя, которые находятся в интервале перколяции.

Список литературы

- [1] Бодягин Н.В., Вихров С.П., Мурсалов С.М., Тарасов И.В. // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 4. С. 307–313.
- [2] Бодягин Н.В., Вихров С.П., Ларина Т.Г., Мурсалов С.М., Тимофеев В.Н. Природа невоспроизводимости структуры и свойств материалов для микро- и наноэлектроники. Рязань: Рязан. гос. радиотехн. акад., 2004. 64 с.
- [3] Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 270–275.
- [4] Пасынков В.В. Материалы электронной техники. М.: Высш. шк., 1980. 155–160 с.
- [5] Хиппель А.Р. Диэлектрики и их применение. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959. 336 с.
- [6] Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1982. 370 с.
- [7] Борисов В.А., Соцков В.А. // Мат. V междунар. науч. конф. „Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии“. Кисловодск, 2005. С. 42–44.
- [8] Соцков В.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 107–110.
- [9] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.
- [10] Шевчук В.Н., Каюн И.В. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 608–613.
- [11] Физика. БЭС. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. С. 138.