

УДК.537.312.62

**ЭФФЕКТ ПЕРКОЛЯЦИИ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИАМАГНИТНОМ
ОТКЛИКЕ В КОМПОЗИТАХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД-
СВЕРХПРОВОДНИК $YBa_2Cu_3O_{7-8}$**

Т.Г.САФАРОВА

*Азербайджанский Университет Архитектуры и Строительства
Баку, 370073, ул. А. Султановой 5*

Изготовлены композиты поливинилиденфторида с высоко-температурным сверхпроводником (ВТСП) $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ и проведены их исследования. Измерения проводились в интервалах температур 77-300К, на частоте $f=50$ кГц, содержание ВТСП варьировался в пределах $C=0-1.0$ с шагом 0.05. Представленные результаты позволяют заключить, что диамагнитное поведение композитов действительно носит перколяционный характер, а критическая объемная доля ВТСП находится в области $0.20 < C < 0.30$. Увеличение диамагнитного отклика в композитах с ростом C является результатом образования и слияния извилистых сверхпроводниковых лабиринтов, составленных из зерен $YBa_2Cu_3O_{7-8}$.

В последние годы широко изучаются случайно-неоднородные смеси полимеров-диэлектриков с проводниками в связи с расширением сфер применения электропроводящих полимерных систем [1]. Такие системы сочетают свойства полимерной матрицы с высокой электропроводностью, зависящей от природы наполнителя и его распределения в матрице [2,3]. В них зависимость электросопротивления от содержания проводящего наполнителя имеет пороговый характер [4-6]. Для анализа этой зависимости применяют теорию, учитывающую как характер контакта между частицами наполнителя, так и особенности их распределения в непроводящей матрице [5].

Эффект протекания электрического тока с явным пороговым характером ранее изучался во многих двухфазных системах, в частности с наполнителем из порошка Cu, Al, Ni, Ag [1,7,8]. Представляет интерес изучение свойств двухфазных систем – непроводящий полимер и сверхпроводник, для которых индивидуально электропроводящие и магнитные свойства сильно различаются. В качестве матрицы при получении композиционных материалов был выбран один из линейных полимеров – поливинилиденфторид, поскольку он обеспечивает прочность, долговечность и другие свойства композиции.

Сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ приготавливался по обычной керамической технологии из высушенных порошков Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO . Рентгенографический анализ показал, что по используемой технологии получен поликристаллический сверхпроводящий материал с кристаллографическими параметрами $a=3,826$ Å, $b=3,889$ Å и $c=11,668$ Å. Синтезированный материал имеет температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c=93$ К при ширине перехода $\Delta T=2.5$ К. Спекание образцов проводили на воздухе при температуре 1223К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. В них в области $T > T_c$ зависимость электросопротивления от температуры имеет металлический характер. Бинарную композицию получали из порошка мелкодисперсного поливинилиденфторида (теплостойкость 450К, пикнометрическая плотность $1,76 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) и измельченного

ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (размер частиц менее 20мкм). При этом целенаправленно варьировалась в составе объемная доля ВТСП с шагом 0.05. Из полученной смеси при температуре 400К прессовали под давлением $6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^2$ диски диаметром 1,2см – для проведения магнитных измерений и прямоугольные пластины $1,2 \times 0,5 \times 0,4 \text{ см}^3$ – для проведения измерений электросопротивления ρ композитов. Контакты изготавливались методом горячего втирания индия. Магнитный отклик композитов измеряли бесконтактным резонансным методом в его видоизмененном варианте на частоте 50кГц. Диамагнитный отклик регистрировали путем проведения записи добротности контура в резонансе и его расстройке при изменении температуры или состава образца, помещенного в середину контурной катушки.

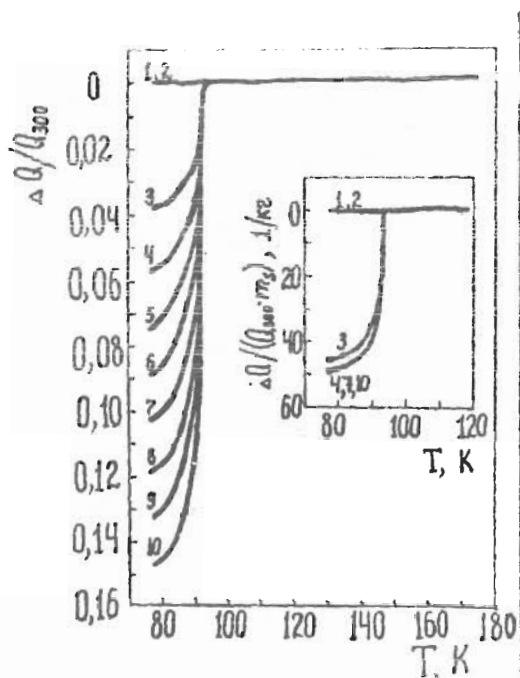


Рис.1

Температурные зависимости диамагнитного отклика резонансного контура с композитами поливинилиденфторид - ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7.8}$, полученные в режиме медленного нагрева образца. Содержание ВТСП в составе, об.доля: 1-0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,4; 5-0,5; 6-0,6; 7-0,7; 8-0,8; 9-0,9; 10-1,0. Частота 50кГц. На вставке – зависимости диамагнитного отклика композитов, приведенные к ед. массы ВТСП, от температуры.

На Рис.1 приведены температурные зависимости диамагнитного отклика $\Delta Q/Q_{300}$ (Q_{300} -добротность контура при 300К, ΔQ - его измерение при различных T) десяти образцов композитов с различным содержанием в них ВТСП. При малом его содержании (доля ВТСП в композите $C < 0,20$) диамагнитный отклик отсутствует во всем температурном интервале измерений. В композитах, содержащих ВТСП $C > 0,20$, отклик проявляется при температурах $T < T_c$, причем его величина зависит от C . На вставке Рис.1 приведена температурная зависимость приведенного к единице массы ВТСП в композите диамагнитного отклика ($\Delta Q/(Q_{300} \cdot m_s)$). Видно, что отклик наблюдается при низких T , имеет перколяционный характер, определяется относительным объемным содержанием ВТСП в композите. Эти особенности являются подтверждением диамагнитной природы наблюдаемого отклика.

Перколяционный характер диамагнитного отклика виден и из приведенных на Рис.2 зависимостей $\Delta Q/Q_{300}$ и $\Delta Q/(Q_{300} \cdot m_s)$ от доли ВТСП в композитах. Из этих зависимостей получено, что наиболее резкое изменение величины диамагнитного отклика наблюдается в области $0,20 < C < 0,30$. Величина отклика, приведенного к единице массы ВТСП при $C < 0,20$ и $C > 0,30$ не зависит от доли ВТСП в композите. Представленные результаты позволяют заключить, что диамагнитное поведение композитов действительно носит перколяционный характер, а критическая объемная

доля ВТСП находится в области $0.20 < C < 0.30$. Увеличение диамагнитного отклика в композитах с ростом C является результатом образования и слияния извилистых сверхпроводниковых лабиринтов, составленных из зерен $YBa_2Cu_3O_{7.8}$. Можно предположить, что лабиринт состоит из скелетной сетки и тупиковых ветвей - "мертвых" концов. С ростом доли ВТСП в составе происходит дальнейшее слияние "мертвых" концов между собой и скелетной сеткой, приводящей к образованию единой извилистой сверхпроводниковой сетки - бесконечного диамагнитного кластера в поливинилиденфторидной матрице.

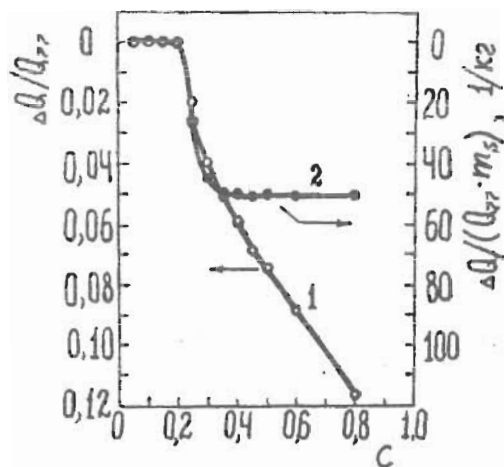


Рис.2

Зависимости диамагнитного отклика $\Delta Q/Q_{300}$ (1) и его приведенных к ед.массы ВТСП значений (2) от доли ВТСП в композитах ($f=50$ кГц, $T=77$ К).

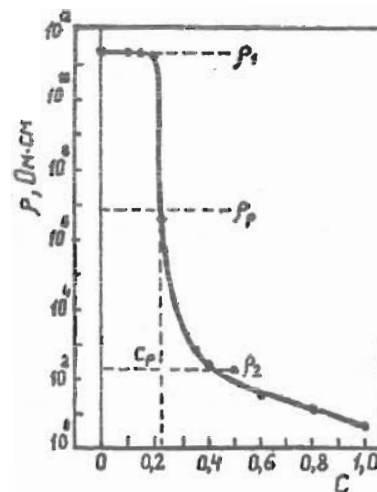


Рис.3

Зависимость электросопротивления композитов поливинилиденфторид - ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ от объемной доли сверхпроводника при температуре 293К.

Измерения электросопротивления ρ композитов в режиме постоянного тока показывают (Рис.3), что в зависимости ρ от C в области $0.20 < C < 0.30$ наблюдается резкое падение ρ (от 10^{12} Ом·см до 10^2 Ом·см). Следовательно, наблюдается эффект перколяции в электропереносе с резким переходом от высокоомного состояния к низкоомному состоянию. Из измерений электропереноса получено $C_p=0.23$ (критическая объемная доля наполнителя), что согласуется с результатами измерений диамагнитного отклика в композитах. Эти данные соответствуют и расчетной величине порога перколяции (0.25), полученной решением трехмерной задачи связей (кубическая решетка) [5].

Приведенные результаты показывают правомерность использования общих представлений теории перколяции для описания как процесса электропереноса, так и диамагнитных свойств макроскопически неоднородной двухфазной системы полимер-сверхпроводниковый наполнитель. Необходимо учитывать, что такие бинарные системы образуют более богатые структуры, чем простые решетки, рассмотренные в теории обобщенной проводимости.

1. A.A. Овчинников, К.А. Пронин, *Физ. твер. тела, Ленинград*, 28 (1986) 89.
2. M. Kryszewski, *Wiss. Ber. Akad. Wiss. DDR. Zentralist Festkorperphys and Werkstorseh*, N 29 (1984) 168.
3. Waclawek, M. Zabrowska-Waclawek, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (1987) 784.
4. Б.И. Шкловский, А.П. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников. М. Наука*, (1979) 126-183.
5. S.V. Subramanyam and H. Naik, *The Metallic and Nonmetallic States of Matter*, (1985) 185.
6. S.S. Damyanov, S.M. Miloshev, *Болг. физ. Ж.*, 115 (1988) 276.
7. А.П. Лосото, В.М. Усиченко и др., *ДАН СССР*, №1 (1990) 1410.
8. J. Unsworth, J. Du, B.J. Crosby and J.C. Macfarlane, *IEE Trans. Magn.*, №29 (1993) 108.

POLIVINILIDENFTORID – İFRATKEÇİRİCİ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ KOMPOZİTLƏRİN
KEÇİRİCİLİYİ VƏ DİAMAQNİT ƏKSDƏ PERKOLYASIYA EFFEKTİ

T.G.SƏFƏROVA

Tərkibində polivinilidenftorid və yüksəktemperaturlu ifratkeçirici (YTİK üçün $C=0-1.0$ 0.05 addımı ilə dəyişdirilmişdir) olan ikifazalı sistemlər hazırlanmış və onların $T=77-300K$ temperatur intervalında keçiriciliyi və diamaqnit xassələri öyrənilmişdir ($f=50kHz$). Diamaqnit əksin yaranması və onun qiymətinin ən kəskin dəyişməsi $0.20 < C < 0.30$ halında olur və nəticələr perkolyasiya nəzəriyyəsi ilə izah olunur. ρ -nun və diamaqnit əksin kəskin sürətdə azalması YTİK hissəciklərindən ibarət bir-birlərindən izole olunmuş klasterlərin birləşmələri nəticəsində sonsuz keçirici vahid klasterin yaranmasına uyğun gəlir.

PERCOLATION EFFECTS IN CONDUCTIVITY AND DIAMAGNETIC
RESPONSE OF POLYVINYLIDENEFLUORIDE-SUPERCONDUCTOR
 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ COMPOSITES

T.G.SAFAROVA

Polyvinylidene fluoride compositions with the high- T_c superconductor (HTSC) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ were prepared and a study of their diamagnetic responses was carried out at the frequency $f=5kHz$, depending on HTSC content ($C=0-0.1$ with 0.05 steps) and temperature ($T=77-300K$). The results presented allow us to conclude that the diamagnetic behavior of composites is of percolation character, and the critical volume fraction of HTSC is in the region of $0.20 < C < 0.30$. The increase of the diamagnetic response in composites with increasing C is the result of formation and merging of a winding super-conductive labyrinth consisting of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ grains.