

Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик–проводник, диэлектрик–полупроводник

© В.А. Соцков[¶]

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия

(Поступила 5 апреля 2004 г. Принята к печати 13 мая 2004 г.)

Исследованы объемное удельное сопротивление и диэлектрическая проницаемость ряда макронеупорядоченных систем диэлектрик–проводник и диэлектрик–полупроводник в зависимости от концентрации проводящей фазы. Предложена качественная модель, объясняющая концентрационные зависимости на основании теории перколяции с привлечением концепции фрактала.

1. Введение

В настоящее время исследование электрофизических свойств композиционных материалов приобретает все большее значение [1–3] для материаловедения. Макронеупорядоченную систему диэлектрик–проводник [3] обычно называют гранулированным сплавом. Гранулированные сплавы металл–диэлектрик представляют собой систему, состоящую из гранул металла, диспергированного в матрице диэлектрика. Вблизи объемной критической концентрации металла x_c , называемой порогом перколяции, имеет место переход металл–диэлектрик. Гранулированные сплавы с составом вблизи x_c обладают уникальными свойствами [3]. Поиск материалов с такими свойствами и их применение является одной из интереснейших задач технической физики. Значительные изменения проводимости, температурного коэффициента сопротивления и т.д. в области перколяционного перехода позволяют получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии при небольших вариациях одного из компонентов [1–3]. Так, например, аномальное поведение действительной части диэлектрической проницаемости ε' [4–7] может иметь большое техническое значение при создании новых типов конденсаторов в микроэлектронике. Экспериментальные исследования зависимости ε' от концентрации проводящей фазы x , т.е. $\varepsilon' = f(x)$, немногочисленны. Кроме того, реальные системы имеют ряд особенностей, которые существенным образом отличают их от теоретических моделей и поэтому требуют тщательных экспериментальных исследований [1–7].

Цель данной работы состоит в исследовании изменения величины объемного удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости в макронеупорядоченных системах диэлектрик–проводник и диэлектрик–полупроводник в зависимости от объемной концентрации проводящей фазы.

2. Методика эксперимента

Как показано в работе [8], наиболее технологичными для исследования проводимости макронеупорядоченных систем (макросистем) являются легкоплавкие диэлек-

трики парафин и церезин, которые обладают достаточно большим удельным сопротивлением, легко формируются, а также являются химически пассивными к большинству металлов и полупроводников [8–10]. В качестве диэлектрической матрицы использовался парафин нефтяной твердый (П. 1). Удельное сопротивление парафина составляло $\rho = 3 \cdot 10^{10}$ Ом·м.

При выборе проводящей фазы — наполнителя — автор руководствовался следующими соображениями:

— наполнители должны образовывать ряд веществ с различным сопротивлением. От этого зависит возможность образования проводящих цепей и получения информации о построении и взаимодействии фракталов;

— часть наполнителей должна быть однородной по своим свойствам, не иметь оксидных и других оболочек. Другая же часть, наоборот, должна иметь сложное строение и иметь на поверхности окислы, которые тоже имеют разное сопротивление. В результате происходит изменение контактного сопротивления между частицами, а различное контактное сопротивление существенно изменяет разброс потенциальных барьеров. Электропроводность такой системы определяется барьерами с высотой, близкой к порогу протекания [11], т.е. барьерами с наибольшей высотой. При этом должны вырасти нелинейности в вольт-амперных характеристиках, что дает дополнительные возможности для анализа.

В качестве проводников использовались частицы графита, железа и алюминия. Предполагалось создание ряда систем парафин–проводник, в которых проводники имеют различное контактное сопротивление за счет окислов на поверхности частиц металлов. Для этого были выбраны композиты: термографит — препарат коллоидно-графитовый сухой С-1 со средним размером частиц 4 мкм; железо марки „Ч“, размер частиц 6 мкм; алюминий „Ч“, размер частиц 10 мкм — после просеивания.

Оценка сопротивления оксидных оболочек на зернах Al и Fe производилась из следующих соображений. Как известно, оксидная пленка на поверхности Fe имеет химический состав $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ [12] и может иметь различное сопротивление. Величина удельного сопротивления ρ окисла железа определялась экспериментально для порошкообразного Fe_2O_3 марки „Ч“, который хранился в одинаковых условиях с порошкообразным Fe,

[¶] E-mail: sozkov_va@rambler.ru

имевшим $\rho \approx 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Эта величина и принималась равной сопротивлению оболочки частицы железа. Al на воздухе образует тонкую, но достаточно плотную высокоомную пленку, которая находит широкое техническое применение [10]. Для порошкообразного оксида алюминия марки „ХЧ“ было экспериментально определено $\rho = 3 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, и эта величина принималась за величину сопротивления оксидной оболочки. Использование в качестве проводящей компоненты графита [8] с точки зрения минимизации контактного сопротивления имеет ряд преимуществ по сравнению с металлами. Окислы углерода — газы, и вне зависимости от происхождения препарата графита можно не учитывать образование оксидной пленки на частицах. Использование в качестве наполнителей полупроводников можно рассматривать как вариант использования однородного проводника, но без оксидной оболочки. В качестве полупроводников использовались: Fe_2O_3 с основным размером частиц 25 мкм, ориентировочно сферической формы, и CuO приблизительно с теми же геометрическими размерами.

Перед изготовлением расплава образцы Fe и Fe_2O_3 размагничивались в переменном электромагнитном поле по стандартной методике. Мешалка и другое оборудование, которое соприкасалось с композитами, было выполнено из немагнитных материалов. Технология изготовления образцов достаточно подробно описана в работе [8]. Образец для исследований представлял собой конденсатор с обкладками из электролитической меди, внутрь которого предварительно заливалась смесь парафина и наполнителя (проводника или полупроводника) с определенной концентрацией проводящей фазы. Полученные образцы для партии с одной концентрацией проводящей фазы имели разброс 3–5% по электрическим параметрам: сопротивлению, емкости, добротности. Существенную роль в формировании контактного сопротивления между частицами проводника играет усадочное усилие [2,10,13]. Для парафина усадка может быть оценена исходя из следующих соображений. Считая линейный коэффициент термического расширения парафина $\alpha = 130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [14] и объемный коэффициент расширения $\beta \approx 3\alpha$, можно произвести оценку усадки парафина в условиях эксперимента при изменении температуры $\Delta T \approx T_{\text{melt}} - T_{\text{meas}} \approx 65 \text{ K}$:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \Delta T \beta \approx 2.5\%. \quad (1)$$

Приведенная величина усадки парафина меньше, чем типичные значения для контактов и других полимеров, которые могут разрушить оксидные оболочки проводящих зерен за счет усадочных усилий [2,12,13]. Учитывая высокую пластичность парафина [8,14], можно предположить, что усадочные усилия в макросистемах с парафином невелики и контактные сопротивления образуют ряд, аналогичный ряду удельных сопротивлений оболочек проводящих зерен.

Для каждой концентрации проводящей фазы в композите изготавливалось не менее 5 образцов, а для величины x_c и близких к ней величин — не менее 50. Методика

измерения объемного удельного сопротивления соответствовала стандартным требованиям и проводилась по двухэлектродной схеме. Измерения производились без освещения образцов. Емкость образцов и добротность получающегося конденсатора определялась по стандартным методикам, при этом учитывалась емкость подводных проводов, краевая емкость и т. д. [15,16]. Для исследований использовались образцы в виде плоского и цилиндрического конденсаторов.

Следует учитывать, что диэлектрическая проницаемость ε — комплексная величина:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''. \quad (2)$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости ε' определялась как отношение емкостей [10,15,16]:

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0}, \quad (3)$$

где C_0 — емкость пустой ячейки (воздушного заполнения) [15], C_x — емкость образца при концентрации проводящей фазы x . Мнимая часть диэлектрической проницаемости определялась как величина [10,15,16]

$$\varepsilon'' = \text{tg } \delta \varepsilon' = \frac{\varepsilon'}{Q}, \quad (4)$$

где Q — добротность конденсатора. Величина Q определялась для схемы параллельного соединения конденсатора и сопротивления по стандартной методике. Замеры емкости и добротности производились на частоте 1 кГц. Методика определения фрактальной размерности поверхности проводящей фазы соответствовала методике, подробно описанной в работах [17–19]. Изображения пленок с композицией парафин–графит получены на микроскопе Latimed при увеличениях 50, 100 и 200 крат на просвет и на отражение с необходимым разрешением для последующей обработки по методике [17,18].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Системы парафин–проводник

На рис. 1 представлены результаты исследования зависимости $\rho = f(x)$ для систем: парафин–графит, парафин–Fe, парафин–Al. Характер зависимостей на рис. 1 говорит о справедливости предположения о разных контактных сопротивлениях в системах парафин–проводник. По зависимости $\rho(x)$ для композиции парафин–графит (кривая I) находилась величина перколяционного порога x_c как точка пересечения прямых линий, аппроксимирующих низкоомную ветвь (BC) и падающий участок характеристики (AB). Как видно из рис. 1, на зависимости I отсутствует начальный участок кривой, когда свойства композита определяются свойствами матрицы. Согласно этим построениям, $x_c = 0.16$, что соответствует данным [8] и находится в хорошем соответствии с теорией [20,21].

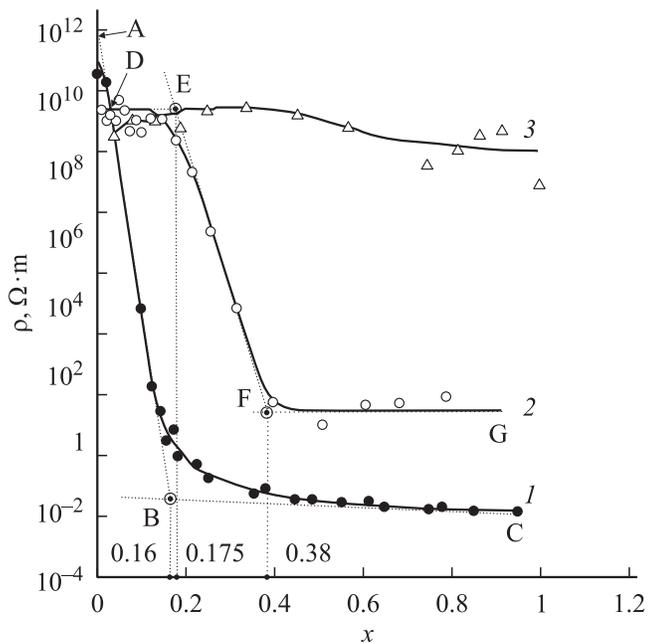


Рис. 1. Зависимости объемного удельного сопротивления ρ от объемной концентрации проводящей фазы x для макросистем: 1 — парафин-графит, 2 — парафин-Fe, 3 — парафин-Al.

График зависимости $\rho = f(x)$ для композиции парафин-Fe (кривая 2 на рис. 1) состоит из трех участков: DE — высокоомный участок $0 \leq x < 0.175$, где сопротивление мало зависит от концентрации проводящей фазы и определяется сопротивлением матрицы; EF — участок максимального изменения ρ при $0.175 \leq x < 0.38$ и FG — участок минимального сопротивления, где зависимость $\rho = f(x)$ выражена слабо, поскольку ρ определяется сопротивлением проводника ($0.38 \leq x < 1$). Считая скейлинговое представление верным и для системы парафин-Fe [4], можно записать

$$\sigma(x) = \sigma_M(x - x_c)^t \quad \text{и} \quad \sigma(x) = \sigma_D(x_c - x)^{-q}, \quad (5)$$

где $\sigma(x)$ — проводимость композиции при концентрации проводящей фазы x , σ_M , σ_D — проводимости проводящей фазы и диэлектрической матрицы, t , q — индексы. Тогда $q = t(\frac{1}{s} - 1)$, $s = \frac{1}{2}$ [4] и $t = 1.4$ [8], так что $q = 1.4$, и, считая обе ветви симметричными относительно x_c можно считать, что порог перколяции $x_c \approx 0.38$.

Зависимости $\varepsilon' = f(x)$ представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, все экспериментальные зависимости — возрастающие кривые с различным изменением ε' . Так, например, для системы парафин-графит (кривая 3) изменение ε' в диапазоне исследований составляет приблизительно $4 \cdot 10^7$ раз. Для системы парафин-Fe (кривая 2) величина изменения ε' меньше, а для системы парафин-Al изменение ε' совсем мало (кривая 1). Следует отметить, что интервал максимальных изменений ε' для композиции парафин-Fe заключен в диапазоне $0.28 \leq x < 0.45$ и этот диапазон совсем

другой, чем для зависимости $\rho = f(x)$. Все зависимости $\varepsilon' = f(x)$ подобны зависимостям $\sigma = f(x)$.

Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' от концентрации проводящего компонента x представлены на рис. 3. Все графики — возрастающие кривые с насыщением для систем парафин-Fe (кривая 2), парафин-Al (кривая 3) и участком резкого возрастания для композита парафин-графит RQ (кривая 1).

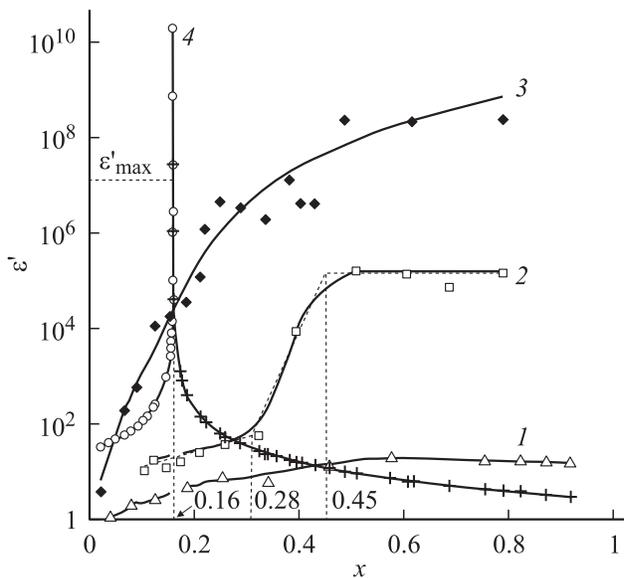


Рис. 2. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ε' от объемной концентрации проводящей фазы x для макросистем: 1 — парафин-Al, 2 — парафин-Fe, 3 — парафин-графит; 4 — теоретическая кривая, построенная на основе моделей [4-7] с использованием констант из работы [8].

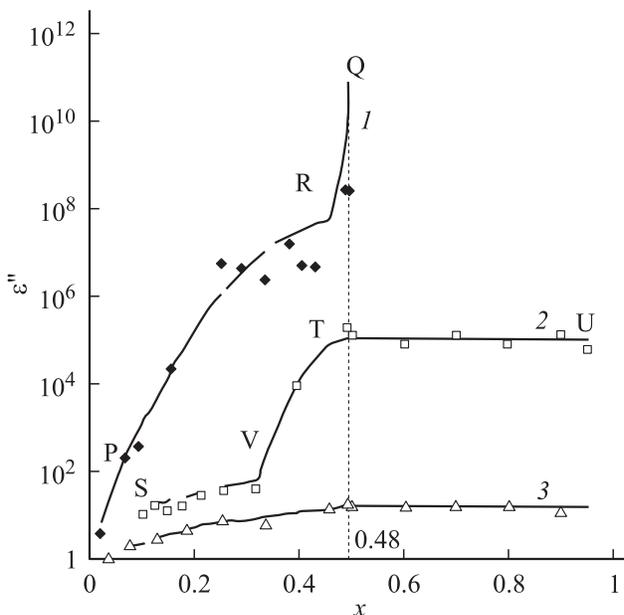


Рис. 3. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' от объемной концентрации проводящей фазы x . Кривые 1-3 то же, что и на рис. 1.

3.2. Системы парафин–полупроводник

На рис. 4 представлены результаты исследования зависимостей $\rho = f(x)$ для двух рассматриваемых систем парафин–полупроводник: парафин–CuO (кривая 2), парафин–Fe₂O₃ (кривая 3). Здесь же кривой 1 представ-

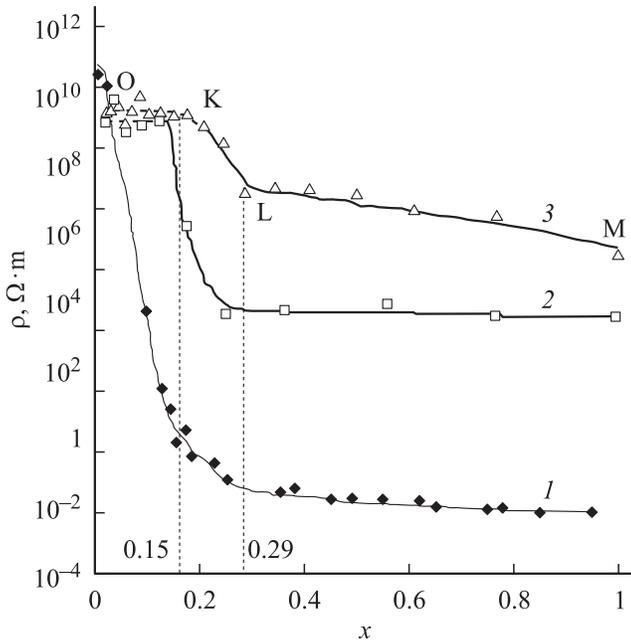


Рис. 4. Зависимости объемного удельного сопротивления ρ от объемной концентрации проводящей фазы x для макросистем: 1 — парафин–графит, 2 — парафин–CuO, 3 — парафин–Fe₂O₃.

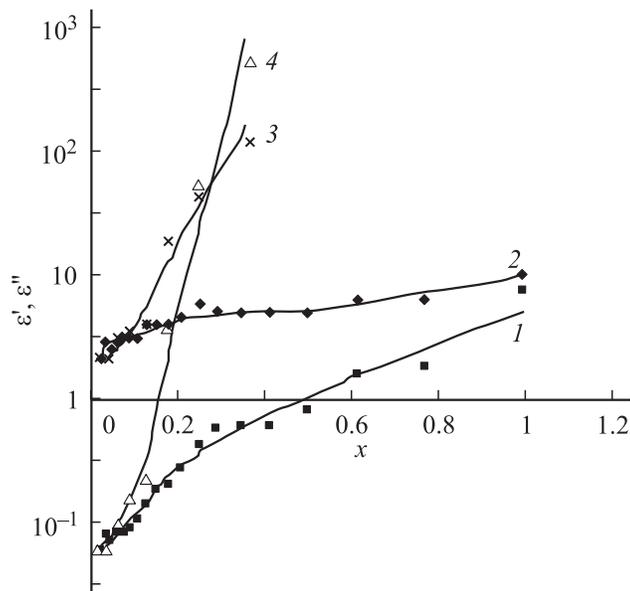


Рис. 5. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' от объемной концентрации проводящей фазы x для систем: 1 — парафин–CuO, 2 — парафин–Fe₂O₃, а также зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(x)$ для систем: 3 — парафин–Fe₂O₃, 4 — парафин–CuO.

лена зависимость $\rho = f(x)$ для макросистемы парафин–графит [8]. Порог перколяции для зависимости 3 составляет $x_c \approx 0.29$.

Зависимости $\epsilon' = f(x)$ и $\epsilon'' = f(x)$ для композиций парафин–полупроводник представлены на рис. 5.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

4.1. Зависимости $\rho = f(x)$

Одним из наиболее полных графиков по наличию участков, которые рассматриваются при скейлинговых представлениях [4], является график для системы парафин–Fe (рис. 1, кривая 2). Поэтому проведем обсуждение экспериментальных результатов на этой системе, присоединяя результаты для других систем в случае необходимости, с привлечением концепции фрактала. Наличие 3 участков для системы парафин–Fe соответствует теории перколяции. На участке DE (рис. 1, кривая 2) происходит формирование первичной цепочки, замыкающей электроды, так как согласно теории перколяции уже при $x \geq 0.15$ [20,21] возможно образование непрерывного кластера. Аналогично и для участка ОК на рис. 4, кривая 3 для системы парафин–Fe₂O₃. Однако резкого перехода к сопротивлению как проводника, так и полупроводника с ростом x не происходит как из-за контактных явлений, так и из-за высокого сопротивления самой цепочки, т.е. формируется как бы внутренний электрод, который в точке E (рис. 1, кривая 2) только начинает выполнять те же функции, которые выполняет непрерывная цепочка из идеального проводника при $x \geq 0.15$ [20,21]. Исключение составляет система парафин–графит (рис. 1, 4, кривые 1). Однако это исключение лишь подтверждает приведенные рассуждения, так как контактное сопротивление в этой системе минимально. При увеличении концентрации наполнителя в композите начинается образование конгломератов, которые, смыкаясь, образуют разветвленные цепи, причем развитие таких проводящих цепей зависит от сопротивления оксидных оболочек на поверхности проводника. Как указывалось выше, случайный разброс высоты барьеров в неупорядоченной системе может существенно изменить ситуацию [11]. В системах парафин–полупроводник (рис. 4, кривые 2 и 3) также существует случайный разброс высоты барьеров, который связан с различной площадью и формой контактов между частицами полупроводника, однако величина барьеров и их разброс для системы парафин–Fe больше. Действительно, область перехода от свойств матрицы к свойствам наполнителя осуществляется в области $0.175 \leq x < 0.38$ (участок EF на рис. 1, кривая 2), в то время как для системы парафин–полупроводник — при $0.15 \leq x \leq 0.29$ (участок KL на рис. 4, кривая 3). Большая конечная концентрация наполнителя в случае системы парафин–Fe необходима для построения более разветвленной структуры, которая может в конечном итоге образовывать проводящую цепочку, параллельную потенциальному барьеру с большой высотой. Если предположить,

что способность рассматриваемых компонентов Fe_2O_3 и CuO к образованию разветвленных цепей такая же, как и у проводников [1,2], то процессы и для проводников, и для полупроводников идут аналогично. На участке FG (рис. 1, кривая 2) удельное сопротивление почти не изменяется.

Переходя к межфрактальному взаимодействию, используя терминологию, предложенную Федером [22], можно сказать, что вблизи точки E (рис. 1, кривая 2) у фракталов мало „синих“ концов (контактов с малыми сопротивлениями между разными фракталами) и много „красных“ (контактов с большими сопротивлениями между различными фракталами). Постепенно на участке EF (рис. 1, кривая 2) количество „красных“ концов уменьшается, а „синих“ возрастает, т.е. фракталы, „принадлежащие“ левому и правому электродам, начинают объединяться между собой. На участке FG достигается равновесие между количеством „красных“ и „синих“ концов, которое не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации Fe. Для системы парафин– Fe_2O_3 (участок LM на рис. 4, кривая 3) сопротивление плавно уменьшается из-за дальнейшего процесса построения внутреннего электрода и стохастического изменения контактного сопротивления путем увеличения площади контактов. Однако это изменение невелико. Тот факт, что, несмотря на разницу в объемных удельных сопротивлениях приблизительно на 2 порядка, переход от свойств матрицы к свойствам полупроводника осуществляется при одних и тех же концентрациях полупроводников Fe_2O_3 и CuO $0.15 \leq x \leq 0.29$, также говорит о превалировании топологических процессов в электропроводности системы.

4.2. Зависимости $\epsilon' = f(x)$

Зависимости $\epsilon' = f(x)$ — это возрастающие кривые (рис. 2 и 5) для всех исследованных систем. Аномалии в зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости от концентрации x в окрестностях порога перколяции [4–6] для макросистем парафин–проводник и парафин–полупроводник экспериментально не обнаружено.

Рассмотрим теоретические представления этого вопроса. Кривая 4 на рис. 2 — теоретическая зависимость для системы парафин–графит, построенная на основании моделей [4–7] и некоторых констант из работы [8], так как исследуемые системы были идентичны. Теоретически зависимость $\epsilon' = f(x)$ при частоте $\omega = 0$ дается соотношением [4]

$$\epsilon'(0, x) = \frac{\epsilon'_0}{|x - x_c|^q}, \quad (6)$$

где

$$\epsilon'_0 = 2.1 [14]; \quad q = t \left(\frac{1}{s} - 1 \right) \quad \text{при} \quad x_c = 0.16 [8];$$

$$s = \frac{1}{2} [4] \quad \text{и} \quad t = 1.4 [8],$$

так что $q = 1.4$. На рис. 2 кривая 4 представлена двумя ветвями: левая ветвь при $x < x_c$ и правая при

$x > x_c$, а при $x = x_c$ функция имеет разрыв. Величина максимума ϵ'_{\max} для случая

$$\frac{4\pi\sigma_D^0}{\epsilon'_0} \gg \omega$$

может быть рассчитана как [4]

$$\epsilon'_{\max} = \epsilon'_0 \left(\frac{\sigma_M}{\sigma_D} \right)^{1-s}$$

или

$$\epsilon'_{\max} = \epsilon'_0 \left(\frac{\rho_D}{\rho_M} \right)^{1-s},$$

где удельное сопротивление парафина составляет $\rho_D = 3 \cdot 10^{10}$ Ом·м, а графита — $\rho_M = 4.1 \cdot 10^{-2}$ Ом·м [8]. В этом случае $\epsilon'_{\max} \approx 5.8 \cdot 10^6$. Теоретическая кривая 4 на рис. 2 имеет малый интервал между правой и левой ветвями. Так, например, оценка на уровне ϵ'_{\max} дает расстояние между левой и правой ветвями $\Delta x \approx 5 \cdot 10^{-5}$. В районе пересечения экспериментальной и теоретической кривых ($\epsilon' \approx 3 \cdot 10^4$) $\Delta x \approx 1.2 \cdot 10^{-4}$. Исходные компоненты для образцов развешивались с точностью, которая обеспечивала вхождение в интервал $\Delta x \approx 1.2 \cdot 10^{-4}$ при $x_c = 0.16$. Если предположить, что в силу стохастических процессов при изготовлении образца (перемешивание, заливка, остывание) ни один из них не вошел по концентрации проводящей фазы в интервал между левой и правой ветвями на уровне $\epsilon' \approx 3 \cdot 10^4$, то этим можно объяснить отсутствие максимума в экспериментальной кривой 3 и разницу в 2 порядка для величины ϵ' в экспериментальном и теоретическом случаях (рис. 2, кривые 3, 4) при $x = x_c$.

Еще сильнее экспериментальная кривая отличается от теоретической при $x > x_c$. Какова же природа возрастания ϵ' при $x > x_c$ и, следовательно, емкости образцов? В работе [1] возрастание ϵ' рассматривается как возрастание поверхности контакта между металлическими и диэлектрическими фазами при убывании толщины диэлектрических прослоек. В рамках предложенной фрактальной модели, возрастание ϵ' также рассматривается как возрастание поверхности контакта между проводящими фазами, принадлежащими различным фракталам при убывании толщины диэлектрических прослоек. Принципиально увеличение ϵ' может идти как за счет возрастания межфрактальной, так и за счет внутрифрактальной емкостей, что, по-видимому, и подразумевается в работе [1]. Различить эти два вида емкостей можно, рассматривая кинетику образования проводящих цепей во фракталах.

Если контактное сопротивление наполнителя мало, то большинство ветвей во фрактале — проводящие и рост ϵ' можно связать в основном с межфрактальной емкостью. При этом рост ϵ' должен быть непрерывным. Если же контактное сопротивление велико, то особой разницы в скоростях изменения межфрактальной или внутрифрактальной емкостей с ростом x не должно

наблюдаться. В этом случае ветви фрактала до порога перколяции не образуют проводящих цепей, и следует ожидать более медленного роста ε' до порога перколяции. Действительно, в системах парафин–графит (рис. 2, кривая 3) и парафин–полупроводник (рис. 5, кривые 1, 2) возрастание ε' идет непрерывно и плавно с ростом x , а для системы парафин–Fe для появления участка быстрого роста (рис. 2, кривая 2) требуется дополнительная концентрация проводящей фазы до величины $x_c \approx 0.28$, что равно порогу перколяции для данной системы. Наилучшие условия для образования проводящих цепей–фракталов в системе парафин–графит, наихудшие для системы парафин–алюминий. Соответственно наибольшее возрастание ε' в рассматриваемом диапазоне у системы парафин–графит, наименьшая величина изменения ε' у системы парафин–Al. В общем проводящая цепь в системе парафин–Al и не образуется (рис. 1, кривая 3) и рост ε' с ростом x мал (рис. 2, кривая 1). Участок стабилизации ε' для системы парафин–Fe (рис. 2, кривая 2) хорошо соответствует вышеприведенной модели (см. рис. 1, кривая 2, участок FG) с привлечением терминов, предложенных Федером [22].

Анализ экспериментальных результатов говорит о том, что наибольшая часть прироста емкости с ростом x — межфрактальная, а не внутрифракктальная. Можно предположить, что одновременно с ростом x идут процессы образования фракталов, которые при соприкосновении с электродами дают более развитую поверхность электродов, что эквивалентно отражается в росте площади электродов и возрастании емкости в системе. Связь фрактала с электродом может быть как непосредственная — с помощью электрического контакта, так и емкостная. Принадлежность фрактала к тому или другому электроду в данной модели определяется по величине емкости фрактал–электрод. Чем больше емкость, тем больше емкостная связь, которая и определяет принадлежность фрактала к электроду.

Для подтверждения всей гипотезы в целом была проведена экспериментальная оценка фрактальной размерности поверхности проводящей фазы в зависимости от концентрации проводящей фазы. Экспериментальные результаты для двумерного пространства, пересчитанные в трехмерное, представлены на рис. 6. Методика, которая использовалась в данной работе, позволила произвести исследования лишь в области $0.025 \leq x \leq 0.16$. При больших концентрациях проводящей фазы достоверность результатов ухудшалась, однако однозначно можно утверждать, что фрактальная размерность с ростом концентрации проводящей фазы возрастает и стремится к величине 2.5 при $x \approx 0.16$. Полученные результаты говорят о том, что поверхность проводящей фазы становится все более развитой, увеличивая свою площадь, что подтверждает выдвинутую гипотезу на начальном этапе формирования фракталов. Аппроксимируя эти результаты на весь диапазон изменения x , можно предположить, что зависимость $\varepsilon' = f(x)$ носит монотонный возрастающий характер. Как уже упоминалось выше, возрастание ε' в работе [1] рассматривается как возрастание поверхности контакта между

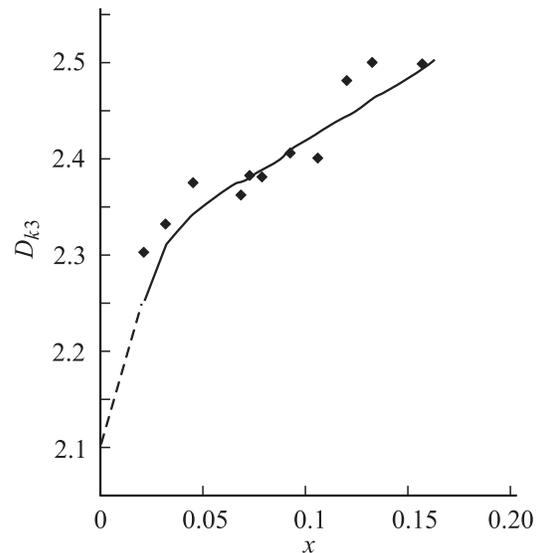


Рис. 6. Зависимость фрактальной размерности поверхности агрегатов частиц наполнителя D_{k3} от объемной доли наполнителя x для системы парафин–графит.

металлическими и диэлектрическими фазами при убывании толщины диэлектрических прослоек, но лишь при $x < x_c$, что соответствует предлагаемой модели. Однако непонятно, почему такой рост должен завершиться при $x \approx x_c$ и не происходить при $x > x_c$. Не подвергая сомнению теоретические модели [4–7], можно сказать, что в реальных макросистемах при $x \geq x_c$ образуется первая цепочка из наполнителя, но эта цепочка не обладает проводимостью наполнителя. Причиной этого служит контактное сопротивление, которое может достигать весьма значительных величин, соизмеримых с сопротивлением матрицы. Контактное сопротивление обусловлено многими причинами, часть из которых уже упоминалась в данной работе. Хороший обзор по контактным сопротивлениям представлен в работах [2,13].

Таким образом, по мнению автора настоящей работы, в реальных макросистемах рост ε' должен продолжаться и при $x \geq x_c$. Экспериментальные результаты, согласующиеся с теоретической моделью [4], представленные данными [5,6], получены для перехода металл–диэлектрик в Si n -типа [5] и для островковых пленок [6], которые могут иметь совершенно другую физическую природу.

4.3. Зависимости $\varepsilon'' = f(x)$

Потери в диэлектриках обусловлены потерями на электропроводность и релаксационными потерями [8,10]. В рассматриваемых случаях релаксационные потери несут существенны и оказывают влияние лишь при малых концентрациях проводящей фазы [10]. Основная часть потерь обусловлена потерями на электропроводность. Вследствие этого характер зависимости $\varepsilon'' = f(x)$ во многом определяется функцией $\rho = f(x)$. Зависимости $\varepsilon'' = f(x)$ оказались возрастающими для всех рассмот-

ренных образцов с ограничением или резким возрастанием для проводников при $x \geq 0.48$ (рис. 3, кривые 1, 2). Для системы парафин–графит (кривая 1) после участка возрастания PR при $x = 0.48$ начинается участок бурного роста RQ. Можно предположить, что при этом сопротивление композита обуславливается углеродным „скелетом“ ($\rho \approx 4 \cdot 10^{-3}$ Ом·м), что соответствует на рис. 1, кривая 1 значениям $0.48 \lesssim x \lesssim 1$. Для системы парафин–Fe (рис. 3, кривая 2, участок TU) стабилизация потерь происходит приблизительно при тех же значениях $x \geq 0.48$, но при больших удельных сопротивлениях ($\rho \approx 10$ Ом·м) — участок FG на рис. 1, кривая 2.

Экспериментальные результаты говорят о возможности увеличения емкости конденсатора за счет введения проводящей фазы, но лишь за счет некоторого увеличения потерь в нем.

5. Заключение

В результате анализа представленных данных можно сделать следующие выводы.

1. Для систем парафин–проводник, парафин–полупроводник исследованы концентрационные зависимости таких электрических параметров, как объемное удельное сопротивление, электрическая емкость, добротность, диэлектрическая проницаемость. Определены величины перколяционного порога для систем парафин–Fe, парафин–Fe₂O₃ и парафин–CuO.

2. Экспериментально установлено, что действительная часть диэлектрической проницаемости композитов возрастает с возрастанием объемной концентрации проводящей фазы во всем диапазоне изменения x . Эффект „диэлектрической катастрофы“ в окрестностях порога перколяции для трехмерных макросистем не обнаружен. В зависимости от контактного сопротивления частиц используемого проводника величины емкости и действительной части диэлектрической проницаемости могут принимать сравнительно большие значения.

3. Экспериментально показано, что при концентрации проводящей фазы $x \approx 0.48$ в композитах может происходить либо резкий рост энергетических потерь (для графита), либо их стабилизация (для Fe). Характер изменения $\varepsilon' = f(x)$ зависит в основном от контактного сопротивления частиц проводящей фазы. Для полупроводников $\varepsilon'' = f(x)$ — монотонно возрастающая зависимость во всем диапазоне x .

4. Для объяснения полученных результатов предложена качественная модель, в которой изменение электрофизических параметров с ростом концентрации проводящей фазы рассматривается как процесс роста фракталов. Увеличение емкости и соответственно действительной части диэлектрической проницаемости происходит из-за образования и роста поверхности фракталов. Процесс роста фракталов трактуется, как увеличение эквивалентной площади электродов в конденсаторе. Образование проводящих цепей у фракталов и соответственно кинетика всего процесса существенно зависит от контактного

сопротивления частиц. Увеличение емкости и действительной части диэлектрической проницаемости с увеличением концентрации проводящей фазы происходит за счет межфрактальной емкости.

Список литературы

- [1] Е.В. Харитонов. *Диэлектрические материалы с неоднородной структурой* (М., Радио и связь, 1983).
- [2] И.А. Чмутин, С.В. Летагин, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко. *Высокомолекуляр. соединения*, **36** (4), 699 (1994).
- [3] А.Б. Ханикаев, А.Б. Грановский, Ж.-П. Клерк. *ФТТ*, **44**, 1537 (2002).
- [4] A.L. Efros, V.I. Shkovskii. *Phys. Status Solidi (b)*, **76**, 475 (1976).
- [5] В.Е. Дубров, М.Е. Левинштейн, М.С. Шур. *ЖЭТФ*, **70** (5), 2014 (1976).
- [6] В.Л. Бонч-Бруевич. *Вестн. МГУ*, № 5, 550 (1975).
- [7] А.В. Неймарк. *ЖЭТФ*, **98** (8), 611 (1990).
- [8] В.А. Соцков, С.В. Карпенко. *ЖТФ*, **73** (1), 107 (2003).
- [9] А.М. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трошенко. *Органическая химия* (М., Высш. шк., 1963) с. 63.
- [10] В.В. Пасынков. *Материалы электронной техники* (М., Высш. шк., 1980) с. 155.
- [11] Б.И. Шкловский. *ФТП*, **13** (1), 93 (1979).
- [12] *Химический энциклопедический словарь* (М., Сов. энциклопедия, 1983).
- [13] В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. *Электропроводящие полимерные композиции* (М., Химия, 1984) с. 72.
- [14] *Таблицы физических величин*. Справочник, под ред. И.К. Киойна (М., Атомиздат, 1976).
- [15] А.Р. Хиппель. *Диэлектрики и их применение* (М., Л., Госэнергоиздат, 1959).
- [16] В.П. Берзан и др. *Справочник по электрическим конденсаторам* (Кишинев, Штиинца, 1982) с. 27.
- [17] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, А.К. Микитаев. *Поверхность*, № 8, 43 (1999).
- [18] Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, А.К. Микитаев. *Механика композит. материалов*, **34** (4), 539 (1988).
- [19] Г.Н. Встовский, А.Г. Колмаков, Ф. Терентьев. *Металлы*, № 4, 175 (1993).
- [20] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1982).
- [21] Б.Ш. Шкловский, А.М. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [22] Е. Федер. *Фракталы* (М., Мир, 1991).

Редактор Т.А. Полянская

Electrophysical characteristics of the dielectric–conductor and dielectric–semiconductor macro-systems

V.A. Sotskov

The State University of Kabardino-Balkaria,
36004 Nalchik, Russia