

05;12

Температурно-концентрационный эффект в макросистеме диэлектрик—проводник

© В.А. Соцков

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

(Поступило в Редакцию 15 декабря 2004 г.)

Рассмотрены результаты экспериментального исследования объемного удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости ряда макросистем диэлектрик—проводник в зависимости от концентрации проводящей фазы и температуры. Обнаружена аномальная концентрационная зона. Предложена качественная модель, объясняющая полученные зависимости на основании теории перколяции с привлечением концепции фрактала.

Введение

В настоящее время исследование электрофизических свойств композиционных материалов приобретает все большее значение [1–4] для материаловедения. Создание материалов с новыми свойствами и приборов на их основе стало возможным благодаря бурному развитию физики неупорядоченных систем. Многочисленными работами [1–9] показано, что композит диэлектрик—проводник в районе порога перколяции может обладать уникальными свойствами. Поиск и применение таких свойств являются одной из интереснейших задач материаловедения. Значительные изменения проводимости, температурного коэффициента сопротивления и т.д. в области перколяционного перехода позволяют получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии [1] при небольших вариациях одного из компонентов. Так, на основе композиции полимер—проводник создана широкая промышленная серия самовосстанавливающихся предохранителей для электрических устройств [4]. Экспериментальные исследования зависимости электрофизических параметров макросистемы от концентрации проводящей фазы (x) для модельных систем, пригодных для анализа процессов в электронике, немногочисленны [1,5]. Кроме того, реальные физические системы имеют ряд особенностей (например, контактное сопротивление между частицами проводника и т.д.), которые существенным образом отличают их от ряда идеальных математических моделей и поэтому требуют тщательных экспериментальных исследований [5–8].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование изменения величины объемного удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости в макросистемах диэлектрик—проводник в зависимости от объемной концентрации проводящей фазы и температуры.

Методика эксперимента

В качестве модельных систем для исследования проводимости макронеупорядоченных систем были выбра-

ны системы парафин—проводник. Как показано в работе [5], наиболее технологичными для исследования макросистем являются легкоплавкие диэлектрики парафин и церезин, которые обладают достаточно большими удельными сопротивлениями, легко формуются, являются химически пассивными к большинству металлов и полупроводников [9–11] и т.д. Кроме того, коэффициенты линейного и объемного расширения их существенно отличаются от аналогичных показателей для проводников [12], что дает возможность при относительно небольших изменениях температуры моделировать значительное относительное изменение объема матрицы. В качестве диэлектрической матрицы использовался парафин нефтяной твердый П1. Экспериментально определенное удельное сопротивление парафина составляло $\rho \approx 1 \cdot 10^{10.5} \Omega \cdot \text{m}$ [5]. При выборе проводящей фазы — наполнителя автор руководствовался нижеследующими соображениями.

1. Проводники должны образовывать ряд веществ, обладающих различным сопротивлением. Существование систем с различным сопротивлением изменяет возможность образования проводящих цепей и дает новую информацию о построении и взаимодействии проводящих цепей (фракталов).

2. Часть проводников должна быть однородной по своим свойствам, не иметь оксидных оболочек. Другая же часть, наоборот, должна иметь сложное строение и иметь на поверхности окислы, которые тоже имеют разное сопротивление, так как в этом случае в рассматриваемой системе происходит изменение контактного сопротивления между частицами [8].

3. Проводники должны иметь разный по знаку температурный коэффициент сопротивления (ТКС): одни, как и у парафина [5,12], — отрицательный ТКС, а другие — положительный ТКС.

Используя такое разнообразие свойств наполнителя, можно путем сравнения электрофизических свойств композитов сделать вывод о строении проводящих цепей в нем. Исходя из вышеприведенных требований, в качестве проводников использовались частицы графита, железа и алюминия. Для этого были выбраны: термографит — препарат коллоидно-графитовый, сухой С-1

с основным размером частиц $4 \cdot 10^{-6}$ м; железо „ч“, основной размер частиц $6 \cdot 10^{-6}$ м; алюминий „ч“, основной размер частиц $10 \cdot 10^{-6}$ м после просеивания. Использование в качестве проводящей компоненты графита [5] с точки зрения минимизации контактного сопротивления имеет ряд преимуществ по сравнению с металлами. Так как окислы углерода — газы, то независимо от происхождения препарата графита можно не рассматривать образование оксидной пленки на частицах. Величины сопротивлений оксидных оболочек принимались равными: для частиц железа $\rho = 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{м}$, для частиц алюминия $\rho = 1 \cdot 10^{9.5} \Omega \cdot \text{м}$ [8], для углерода $\alpha = -2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, для железа $\alpha = +4.2 \cdot 10^{-3} \text{grad}^{-1}$, для алюминия $\alpha = +6.51 \cdot 10^{-3} \text{grad}^{-1}$ [12]. Таким образом, рассматривалось три композиции парафин–графит, парафин–железо и парафин–алюминий, в которых проводники образуют возрастающий по величине ряд контактных сопротивлений между частицами проводника [8]. Образцы железа перед изготовлением композитов размагничивались по стандартным технологиям. Мешалка и другое оборудование, которое соприкасалось с композитами, было выполнено из немагнитных материалов. Технология изготовления образцов достаточно подробно описана в [5–8]. Образец для исследований представлял собой конденсатор с обкладками из электролитической меди, внутрь которого предварительно заливалась смесь парафина и наполнителя (проводника) с определенной концентрацией проводящей фазы. Технология изготовления образцов была разработана так, чтобы, с одной стороны, избежать значительного испарения парафина, 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. Полученные образцы для партии с одной концентрацией проводящей фазы имели в основном разброс (3–5%) по электрическим параметрам: сопротивлению, емкости, добротности. Для каждой концентрации проводящей фазы в композите изготавливалось не менее пяти образцов. Изменение концентрации проводящей фазы производилось через 5% по массе, а затем пересчитывалось в объемные проценты. Нагревание образцов осуществлялось в термостате со средней скоростью $1.7 \cdot 10^{-3} \text{°/s}$ при одновременном определении электрофизических параметров.

Измерение сопротивления образца производилось при постоянном напряжении по двухэлектродной схеме по стандартным методикам. Измерение емкости и добротности осуществлялось на частоте 1 kHz по мостовой схеме на стандартном оборудовании. При этом снимались зависимости $C = f(T)$ и $Q = f(T)$, где C и Q — соответственно емкость и добротность для конденсаторов с различными концентрациями проводника. На основе полученных данных рассчитывалась зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' , т.е. $\lg \epsilon'' = f(T)$, где $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$ [9]. Температурный коэффициент сопротивления определялся как

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \text{K}^{-1} [9].$$

Результаты эксперимента

Результаты исследований представлены на рис. 1–3. На рис. 1 показаны зависимости $\lg \rho = f(T)$ для системы парафин–железо. Зависимости $\lg \rho = f(T)$ и $\lg \epsilon' = f(T)$ для систем парафин–графит и парафин–железо во многом принципиально похожи, хотя и имеют некоторые свои особенности, которые будут отмечены ниже. Произведем анализ полученных результатов на композиции парафин–железо. Как видно из рис. 1 (кривая 1), для чистого парафина удельное сопротивление с ростом температуры падает. У веществ с молекулярной решеткой, в том числе и у парафина [9,12], удельная проводимость мала и определяется в основном примесями [9]. Уменьшение сопротивления с ростом температуры может быть объяснено наличием ионизированных примесей. Графики $\lg \rho = f(T)$ не имеют изломов вплоть до температуры плавления. Это говорит о том, что проводимость в рассматриваемом температурном диапазоне не переходит в собственную. До концентрации приблизительно $x < 0.314$ поведение кривых для композита парафин–железо изменяется мало. Однако в области концентраций $0.314 < x < 0.603$ проводника характер графиков $\lg \rho = f(T)$ (рис. 1, кривые 3 и 4 для системы парафин–железо) резко изменяется. Знак темпера-

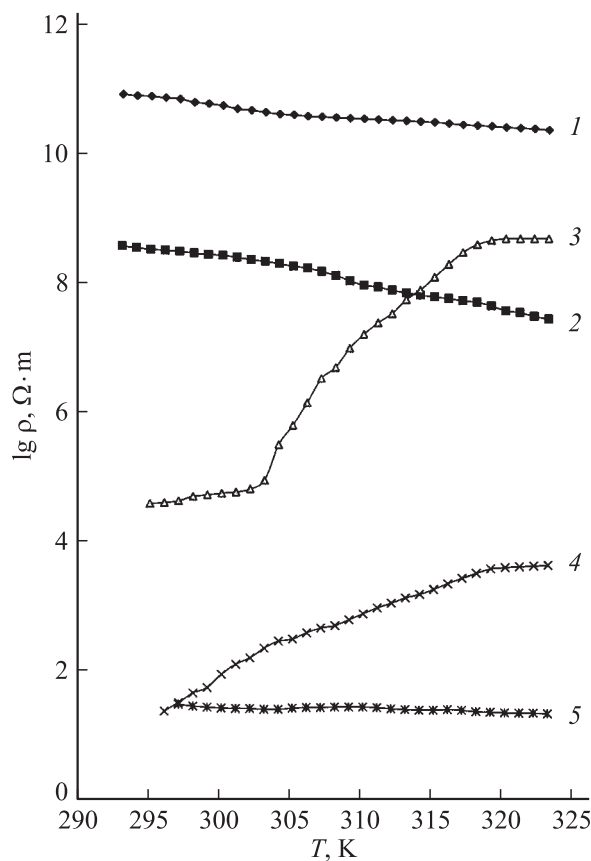


Рис. 1. Зависимость логарифма объемного удельного сопротивления от температуры. 1 — парафин; 2–5 — композит парафин–железо с содержанием железа в объемных частях 0.21, 0.31, 0.6, 0.79 соответственно.

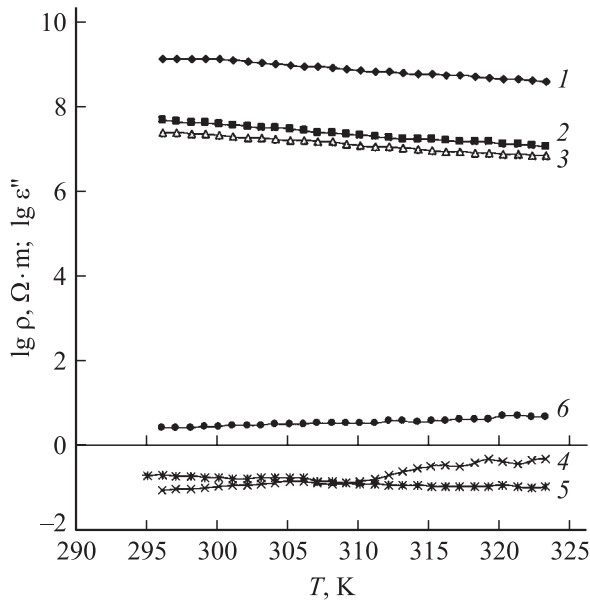


Рис. 2. Зависимость логарифма объемного удельного сопротивления от температуры для композита парафин–алюминий с содержанием алюминия в объемных частях $x = 0.36$ (1), 0.25 (2), 0.92 (3). 4–6 — зависимость логарифма мнимой части диэлектрической проницаемости от температуры последовательно для тех же концентраций.

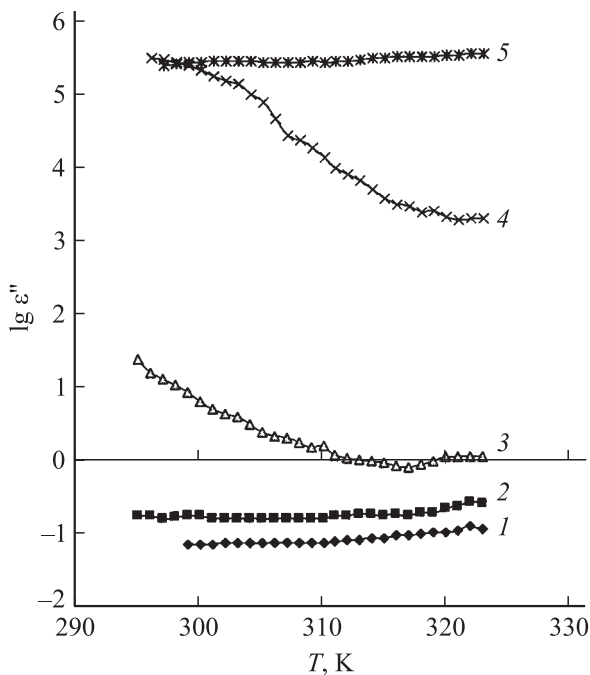


Рис. 3. Зависимость логарифма мнимой части диэлектрической проницаемости от температуры. 1 — парафин; 2–5 — композит парафин–железо с содержанием железа в объемных частях $x = 0.21, 0.31, 0.6, 0.79$ соответственно.

турного коэффициента сопротивления (т.е. наклон кривых) изменяется на противоположный. Аналогичная зависимость наблюдается и для системы парафин–графит,

но для $0.066 < x < 0.29$. Для системы парафин–графит при концентрациях проводника выше указанного верхнего предела $x > 0.29$ знак ТКС вновь становится отрицательным. Для композиции парафин–железо при повышении концентрации проводника удельное сопротивление композита стремится к удельному сопротивлению железа, а ТКС смеси стремится к ТКС железа. Следует отметить, что для аномальных областей величины ТКС как для отдельных температур, так и для всего диапазона могут принимать большие значения. Так, для системы парафин–графит $\alpha = +2.1 \text{ K}^{-1}$ ($x \approx 0.108$), а для системы парафин–железо $\alpha = 1.4 \text{ K}^{-1}$ ($x \approx 0.31$) при $T \approx 313 \text{ K}$. Для системы парафин–графит такое явление уже отмечалось ранее [8], что подтверждает достоверность полученных результатов. При прочих равных условиях ТКС системы парафин–графит больше, чем у системы парафин–железо. Совершенно другой характер зависимости $\lg \rho = f(T)$ для системы парафин–алюминий (рис. 2, кривые 1–3). Это монотонно падающие прямолинейные линии, в которых сопротивление уменьшается как с ростом температуры, так и концентрации. ТКС системы парафин–алюминий отрицателен и мало отличается от величины ТКС парафина. Как известно [9], величина ε'' характеризует потери в измерительной ячейке (конденсаторе). Такие потери могут быть обусловлены как релаксационными потерями, так и потерями на электропроводность. Как видно из графика 1 на рис. 3, релаксационные потери в чистом парафине сравнительно невелики. Основные потери, т.е. рост ε'' , происходят с ростом концентрации проводника. Так, поведение кривых 2–5 на рис. 3 можно объяснить потерями из-за увеличения электропроводности композита. В аномальной зоне зависимости $\lg \varepsilon'' = f(T)$ — это падающие кривые 3, 4. Таким образом, с ростом температуры потери для тех же концентраций проводников в композитах парафин–графит ($0.066 < x < 0.29$), парафин–железо ($0.066 < x < 0.29$) уменьшаются. Для композиции парафин–алюминий (рис. 2, кривые 4–6) температурная зависимость $\lg \varepsilon'' = f(T)$ незначительна, гораздо более существенной является концентрационная зависимость.

Обсуждение полученных результатов

Появление аномальных концентрационных зон не может быть объяснено свойствами отдельных компонентов системы — парафина или проводника (графита, железа или алюминия). Их появление не зависит от знака ТКС проводника, так как они существуют и для графита, имеющего отрицательный ТКС, и для железа, имеющего положительный ТКС, а для алюминия с положительным ТКС таких зон вообще не наблюдается. Кроме того, экспериментально наблюдаемая величина ТКС (система парафин–графит $\alpha = +2.1 \text{ K}^{-1}$ ($x \approx 0.108$), система парафин–железо $\alpha = 1.4 \text{ K}^{-1}$ ($x \approx 0.31$) при $T \approx 313 \text{ K}$) при ранее указанных процессах никак не согласуется с величиной ТКС графита и железа. Поскольку

парафин — насыщенный углеводород, а температура образца в процессе изготовления не превышала 55°C , то в исследуемой системе не может возникать промежуточных соединений [5,10,11]. Единственная закономерность, которая просматривается в полученных результатах — это качественная зависимость существования аномальной зоны и величины ТКС в ней от контактного сопротивления частиц проводника. В работе [8] показано, что рассматриваемые в настоящем случае композиции парафин–графит, железо, алюминий образуют ряд с увеличивающимся контактным сопротивлением. Можно предположить, что основой полученного эффекта являются особое строение и свойства проводящих фрактальных цепей в композите в аномальной зоне. Наименьшее контактное сопротивление у частиц графита, соответственно наиболее выражен аномальный эффект. Наибольшее контактное сопротивление у частиц алюминия, и, как следствие, аномальный эффект отсутствует вообще. Различие между величинами концентраций для существования аномальных зон в системах парафин–графит и парафин–железо может быть объяснено также различным контактным сопротивлением между частицами проводника. Частицы железа обладают оксидной оболочкой, и для образования структур, аналогичных по проводимости структурам графита, нужна их большая концентрация [8,13]. Предположение, выдвинутое в работе [13], заключается в том, что изменение знака ТКС с изменением температуры в композиции парафин–графит может быть вызвано образованием несамоподобных фракталов. Механизм появления фракталов ($d > 55\ \mu\text{m}$), имеющих более развитую поверхность и большие размеры, может привести к изменению электрофизических свойств системы графит–парафин, в частности к изменению знака и характера поведения ТКС. Можно предположить, что в аномальной зоне структура проводящих цепей такова, что при увеличении температуры композита происходит размыкание (взаимный сдвиг) фракталов. Подобные процессы нарушают общую фрактальную структуру, увеличивается количество „красных“ концов и удельное сопротивление возрастает. Результаты измерений для удельного сопротивления и мнимой части диэлектрической проницаемости являются взаимосогласованными вследствие того, что потери в композите обусловлены явлениями электропроводности, при этом величина ε'' падает с ростом температуры и сопротивления. За пределами вышеуказанных концентраций для аномальных зон структура проводящих цепей такова, что при малых концентрациях сдвиг или размыкание цепей не оказывает существенного влияния на проводимость композита, так как количество длинных проводящих цепей еще невелико. При превышении верхнего порога концентраций проводника для аномальной зоны при сдвиге или размыкании одних цепей замыкаются другие, так как количество фракталов уже велико и среднее количество красных и синих концов существенно не изменяется.

Выводы

1. Экспериментально исследованы изменения величины объемного удельного сопротивления и диэлектрической проницаемости в макросистемах парафин–графит, парафин–железо, парафин–алюминий в зависимости от объемной концентрации проводящей фазы и температуры.

2. Для двух композиций парафин–графит и парафин–железо обнаружено существование аномальных концентрационных зон для концентраций проводника соответственно $0.066 < x < 0.29$ и $0.314 < x < 0.603$. Аномальность зон заключается в том, что при указанных концентрациях проводящей фазы либо изменяется ТКС композиции, либо ТКС принимают аномально большие величины, не свойственные материалам, из которых они состоят. Для композиции парафин–алюминий подобных явлений не обнаружено.

3. Предложена качественная модель, объясняющая полученные явления на основе теории перколяции с привлечением концепции фрактала.

Список литературы

- [1] Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь, 1983. 128 с.
- [2] Турик А.В., Чернобабов А.И., Радченко Г.С., Турик С.А. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 12. С. 2139–2142.
- [3] Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.-П. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 44. С. 1537–1539.
- [4] Обзор. Самовосстанавливающиеся предохранители. Pol-Switch. Перспективные изделия. Современная электроника. М.: ДОДЕКА, 1998. Вып. 4. С. 25–57.
- [5] Соцков В.А., Карпенко С.В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 107–109.
- [6] Соцков В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 11. С. 38–41.
- [7] Соцков В.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 12. С. 1–5.
- [8] Соцков В.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 11. С. 107–110.
- [9] Пасынков В.В. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1980. С. 155–160.
- [10] Петров А.М., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1963. 63 с.
- [11] Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 200 с.
- [12] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.
- [13] Соцков В.А. // Поверхность. 2004. № 2. С. 79–81.