

Краткие сообщения

01;05

Влияние формы и размера частиц электропроводящей фазы на образование перколяционного кластера в керамической композиции

© А.Ю. Довженко, В.А. Бунин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: alex@itp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 3 декабря 2002 г.)

Рассмотрены электрические свойства керамической композиции. Показано, что электропроводность материала сильно зависит от структуры электропроводящей фазы. Численные эксперименты показали, что свойства проводящего перколяционного кластера сильно зависят от анизотропии его составляющих.

Введение

В последнее время значительное внимание исследователей привлекает проблема создания многокомпонентной керамики на основе тугоплавких соединений, что обусловлено возрастающими требованиями промышленности к материалам, работающим в условиях агрессивных сред и высоких температур [1–3].

Во многих случаях применения керамических материалов большое значение имеет величина их электропроводности. Полупроводящие материалы используются, например, в качестве электронагревательных элементов и в полупроводниковых устройствах, таких как выпрямители, фоточувствительные элементы, термосопротивления, детекторы и модуляторы, играющих все более возрастающую роль в современной электротехнике.

Недавно проведенное в работе [4] исследование формирования электропроводящей керамической системы в режиме фильтрационного горения при высоком давлении азота установило, что пороговая концентрация содержания электропроводящей фазы (диборида титана) в композиции составляет 19% объема. При такой концентрации происходит скачкообразное изменение электропроводящих свойств материала. Известно тем не менее, что пороговая концентрация электропроводящей фазы в системах такого вида при синтезе электропроводной керамики составляет не менее 50% объема, что подтверждается расчетными характеристиками известных теорий [5,6]. По-видимому, установленное изменение свойств можно объяснить с точки зрения образования фрактальных структур.

Изучение структурных особенностей исследуемой системы выявило необычную форму частиц электропроводящей фазы. Частицы диборида титана в конечном продукте образуют вытянутые образования палочкообразной формы (микроструктура композиции представлена на рис. 1, светлая фаза соответствует TiB,

серая AlN). Такого вида частицы также наблюдались в работе [7].

Наблюдаемое в эксперименте скачкообразное изменение проводимости получаемого материала — классическая задача о перколяции [6]. Основная величина, подлежащая определению в таких задачах, так называемый перколяционный предел, т.е. такая величина заполнения пространства проводящей фазой, при которой отдельные ее частицы сливаются в единый бесконечный кластер, соединяющий противоположные стороны объема. Значения пределов для различных сред приведены в работе [8]. В работе [9] было показано, как на величину перколяционного предела влияет распределение по размерам частиц, из которых состоит перколяционный кластер. Найдено, например, что двухмодовое распределение (частицы размером 1 и 20 условных

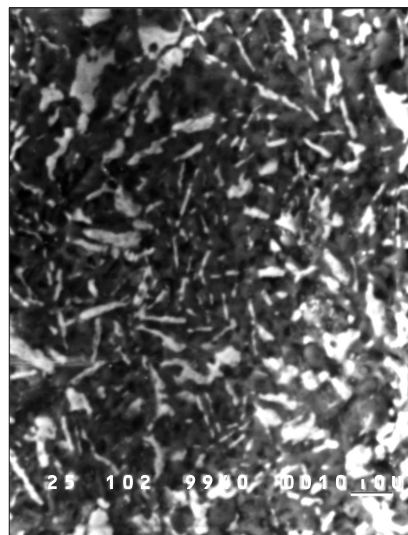


Рис. 1. Микроструктура композиции TiB-AlN, ([TiB] = 36 об.%), $\times 1000$.

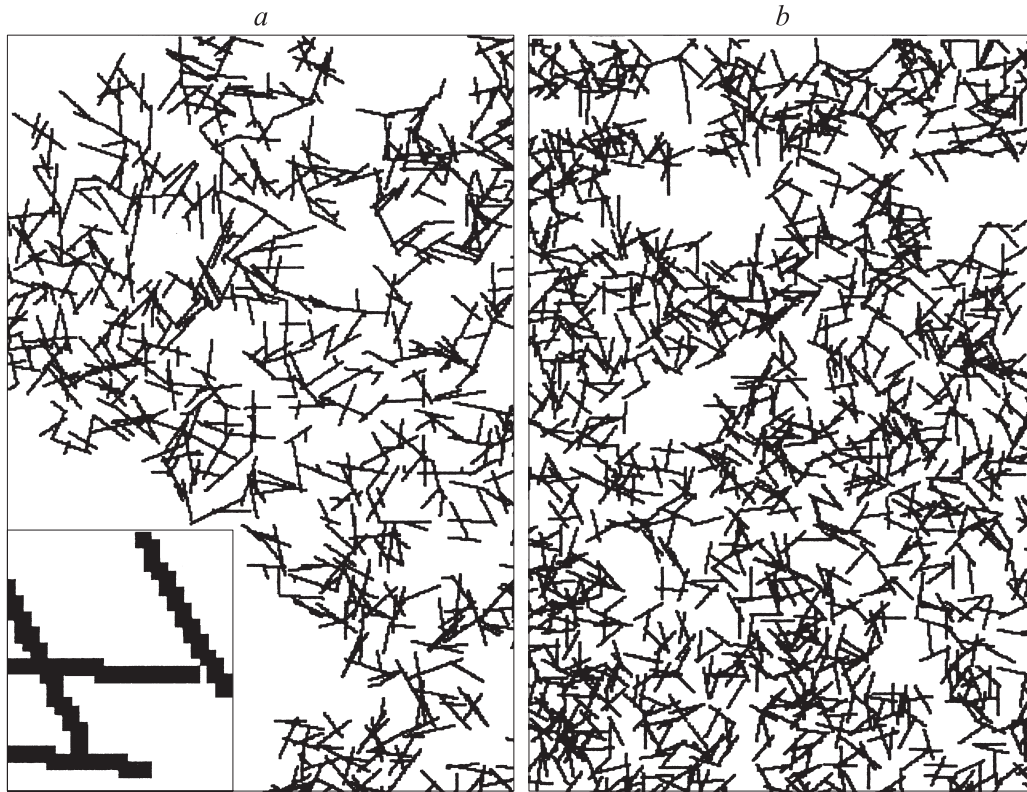


Рис. 2. Вид перколяционных кластеров, составленных из игл разных размеров. *a* — распределение от 4 до 40, *b* — 20 условных единиц. На вставке — увеличенные пересекающиеся и непересекающиеся иглы.

единиц) может ощутимо уменьшить величину предела перколяции вследствие взаимовлияния двух пространственных масштабов.

Целью настоящей работы является изучение влияния формы и размера частиц электропроводящей фазы на образование перколяционного кластера в керамической композиции.

Принимая во внимание теоретические работы по фрактальной геометрии, можно предложить для объяснения снижения пороговой концентрации следующую модель образования перколяционного кластера в зависимости от формы и размера частиц электропроводящей фазы. Частицы имеют вид игл, т. е. объектов, характерная длина которых на порядок превосходит их толщину. Положение начала иглы и ее ориентация в пространстве случайны. Рассматривается только плоский, двумерный случай, потому что, во-первых, данные плоского случая можно с некоторыми ограничениями распространить и на пространственные процессы и, во-вторых, трехмерная задача требует больших вычислительных ресурсов.

Алгоритм моделирования

Модельным полем в эксперименте является двумерный массив целых чисел размером 2048×2048 . Такая размерность типична для большинства задач и позволяет в широких пределах (0–200) варьировать длину игл. Начальное значение всех элементов массива — 0.

Входные параметры задачи: заполнение пространства проводящей фазой, объем игл и распределение игл по размерам.

Рассматривалась задача „узлов“ [6] с окрестностью Неймана. Узлы считались соединенными, если они были соседями в массиве по направлениям вверх–вниз или вправо–влево. Так как иглы могли иметь разную ориентацию, то при представлении на прямоугольной сетке они могли оказаться разъединенными. Поэтому при заполнении пространства размер игл искусственно увеличивался до 2 единиц. На границах массива ставились периодические граничные условия. Часть массива в графическом представлении приведена на вставке к рис. 2.

Выбиралось заполнение пространства и распределение игл по размерам. После этого массив заполнялся до достижения требуемого заполнения V . Координаты игл, их ориентация и длина в пределах функции распределения выбирались с помощью генератора случайных чисел. Для каждой иглы рассчитывались точки массива, им присваивалось значение 1. Иглы могли свободно перекрываться. Затем происходила кластеризация — выявление кластеров соединенных игл. Каждый кластер проверялся на перколяцию и считался бесконечным (перколяционным), если он выходил на верхнюю и нижнюю границу массива одновременно.

Входными параметрами задачи были требуемое заполнение пространства и распределение игл по размерам,

выходными — количество образовавшихся кластеров, размер максимального кластера и его „перколяционность“. Для каждого эксперимента генератор случайных чисел стартовал с новой точки. Проводилось 10 000 независимых экспериментов, что давало погрешность $\sim 1\%$.

Проведенные вычислительные эксперименты

Для проверки правильности реализации алгоритма было найдено критическое заполнение для игл длиной 2, т.е. для зерен без выделенного размера. Найденное значение перколяционного заполнения V_C составляет 0.59 и согласуется с литературными данными [8].

Следующий эксперимент был проведен для игл длиной 20 единиц. Распределение по размерам в этом случае не вводилось. Найденное значение перколяционного заполнения V_C составляло 0.35, что значительно меньше, чем в случае зерен размером 2.

Для оценки роли распределения игл по размерам был проведен эксперимент для функции распределения с максимумом при 20 и при минимальных и максимальных размерах игл 4 и 40 единиц соответственно. Критическое заполнение в этом случае составило 0.32. Уменьшение необходимого заполнения по сравнению с одномодовым соответствует [9].

На рис. 2 показаны смоделированные картины распределения игл на плоскости для случая с распределением (а) и без распределения (b). Во всех случаях показан только перколяционный кластер. Видно, что кластер, состоящий из игл разной длины, гораздо разряженнее, чем кластер из игл одинакового размера. Следует отметить, что и визуально рис. 2, а более похож на рис. 1.

Кривые вероятности образования перколяционного P_C кластера в зависимости от заполнения пространства V приведены на рис. 3.

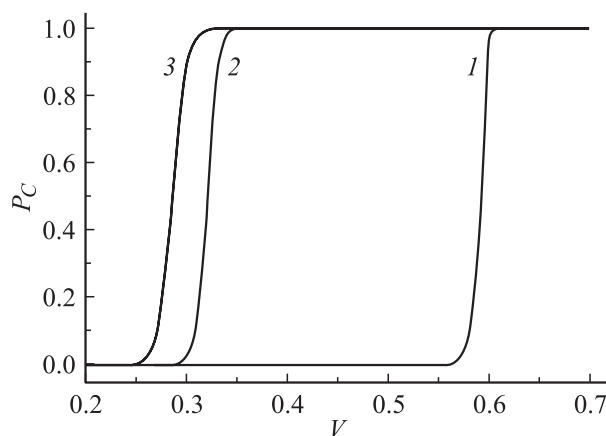


Рис. 3. Кривые вероятности образования перколяционного кластера P_C в зависимости от заполнения пространства V . 1 — зерна размером 2 условные единицы, 2 — иглы размером 20 условных единиц, 3 — иглы с нормальным распределением размеров от 4 до 20 условных единиц.

Именно разряжение кластера является причиной снижения величины V_C . На масштабах порядка длины иглы заполнение пространства нельзя считать вероятностным, как в классической задаче узлов, и более существенный вклад в образование кластеров вносит ориентация объектов в пространстве.

Теоретическое значение V_C для пространственного случая составляет [6] 0.31 для кубической решетки в случае зерен без выделенного размера. В физическом эксперименте пороговое значение V_C составляло 0.19. Очевидно, что и в этом случае анизотропия локальных свойств существенно воздействует на свойства кластера.

Выводы

Проведенные вычислительные эксперименты подтвердили значительное уменьшение требуемого заполнения пространства для образования перколяционного кластера в случае анизотропии структурных составляющих кластерных образований. Неоднородность длин составляющих (игл в нашем случае) также влияет на предел перколяции.

Следует отметить, что в трехмерном случае можно ожидать еще больших отличий, так как возможно соединение кластеров по еще одной пространственной координате.

Работа поддержана Российским Фондом фундаментальных исследований (проект 00-03-32481а).

Список литературы

- [1] Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия, 1968. 384 с.
- [2] Weimer W. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. London: Chapman & Hall, 1997. P. 228–271.
- [3] Gogotsi G.Y., Andrievski R.A. // Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides. Kluwer Academic Publishers, 1999. P. 267–284.
- [4] Бунин В.А., Карпов А.В., Сенковенко М.Ю. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 1–5.
- [5] Оделевский В.И. // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 678–685.
- [6] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
- [7] Taneoka B.Y., Kaieda Y., Odawara O. // Proc. 32nd Japan Congress on Material Research. 1989. Vol. 32. P. 164–167.
- [8] Ziff R.M. // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56. P. 545–548.
- [9] Довженко А.Ю., Журков П.В. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 10. С. 201–206.