

01;12

О влиянии контактного сопротивления частиц на интервал перколяции в макронеупорядоченных системах проводник—диэлектрик

© В.А. Соцков

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

(Поступило в Редакцию 23 июля 2003 г.)

Рассмотрены результаты экспериментального исследования удельного сопротивления макросистемы парафин—проводник от концентрации проводящей фазы. Предложена модель проводимости в системах с различным контактным сопротивлением на основании теории перколяции, введена косвенная характеристика контактного сопротивления.

Введение

В современной теории протекания [1,2] достаточно подробно рассмотрены вопросы проводимости в системах проводник—диэлектрик при различных соотношениях между удельными проводимостями компонентов. Однако в реальных системах, наиболее часто встречающихся на практике, имеется и третий компонент — окисел на поверхности проводника, который, обладая значительным сопротивлением, коренным образом может изменить ситуацию (исключение составляют лишь графит, порошки благородных металлов: золото, платина и др.). Т.е. если говорить о теории перколяции, то фактически, кроме рассмотрения „черных“ и „белых“ областей [2], необходимо рассмотрение и „серых“ областей — окислов на поверхности металлов, что означает переход к трехкомпонентной системе. В работах [3,4] теоретически определена величина контактного сопротивления (R_c) в зависимости от различных параметров частиц проводника: максимального значения высоты выступа, модуля Юнга и т.д., а также от контактного усилия. Там же [3] рассмотрены возможные механизмы проводимости между частицами проводящей фазы, а также возможность разрушения оксидной пленки в полимерных композитах при усадке связующего вещества. Однако все рассмотренные вопросы [3] относятся к полимерным композитам, и при рассмотрении других систем, например молекулярный кристалл—проводник, возможно обнаружение новых особенностей, выявление которых позволит построить более общие закономерности в данном вопросе. Несмотря на значительный объем работ в теории протекания [1–3], в целом вопрос о величине перколяционного порога в различных системах и влиянии на его величину контактного сопротивления между частицами проводника остается в значительной мере открытым.

Целью настоящей работы являются исследования влияния контактного сопротивления между частицами проводника на величину перколяционного порога (x_c),

характера зависимости удельного объемного сопротивления макросистемы (ρ) от объемной концентрации проводящей фазы (x) и возможность экспериментальной оценки контактного сопротивления.

Методика эксперимента

Для исследования проводимости макронеупорядоченных систем была выбрана система парафин—проводник. Как показано в работе [5], наиболее технологичными являются легкоплавкие диэлектрики парафин и церезин, которые обладают достаточно большими удельными сопротивлениями, легко формируются, являются химически пассивными к большинству металлов [6] и т.д. В качестве проводников использовались частицы графита, железа и алюминия. Исходя из вышеизложенных соображений и отдавая приоритет простоте изготовления образцов, были выбраны термографит — препарат коллоидно-графитовый сухой С-1 с основным размером частиц $4 \cdot 10^{-6}$ м, парафин нефтяной твердый П1, железо „ч“, основной размер частиц $6 \cdot 10^{-6}$ м, алюминий „ч“, основной размер частиц $10 \cdot 10^{-6}$ м после просеивания. Оценка сопротивления оксидных оболочек на зернах алюминия и железа производилась из нижеследующих соображений. Как известно, оксидная пленка на поверхности железа имеет химический состав $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ [6,7] и может иметь различное сопротивление. В настоящей работе величина ρ окисла железа определялась экспериментально для порошкообразного Fe_2O_3 „ч“, которое хранилось в аналогичных условиях с железом $\rho = 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$, и принималась равной сопротивлению оболочки частицы железа. Алюминий на воздухе образует тонкую, но достаточно плотную, прочную и высокоомную пленку, которая находит широкое техническое применение [8]. Для порошкообразного оксида алюминия „хч“ было экспериментально определено $\rho = 1 \cdot 10^{9.5} \Omega \cdot m$ и оно принималось за величину сопротивления оксидной оболочки. Удельное сопротивление парафина (матрицы) [5]

$\rho = 1 \cdot 10^{10.5} \Omega \cdot \text{m}$. Использование в качестве проводящей компоненты графита [5], 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 рассматривать образование оксидной пленки на частицах. Кроме того, углерод химически пассивен по отношению к большинству диэлектриков в широком диапазоне температур [6]. Образцы представляли собой параллелепипеды размером $(10 \times 10 \times 15) \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Технология изготовления расплава: температура расплава, скорость вращения мешалки, время перемешивания и т.д. выбирались так, чтобы полученные образцы для одной концентрации проводящей фазы имели максимальный разброс (3–5%) по электрическим: сопротивлению, емкости, добротности. Особое внимание обращалось на отсутствие пузырей в образце, отслоения от электродов и т.д. Порошок железа перед изготовлением расплава размагничивался. В качестве электродов использовалась электролитическая медь. Электроды заливались жидкой смесью компонентов системы и находились внутри образца, за исключением подводящего контакта небольшой площади. Для каждой концентрации проводящей фазы изготавливалось не менее пяти образцов. Методика измерения удельного объемного сопротивления соответствовала стандартным требованиям и проводилась по двухэлектродной схеме.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

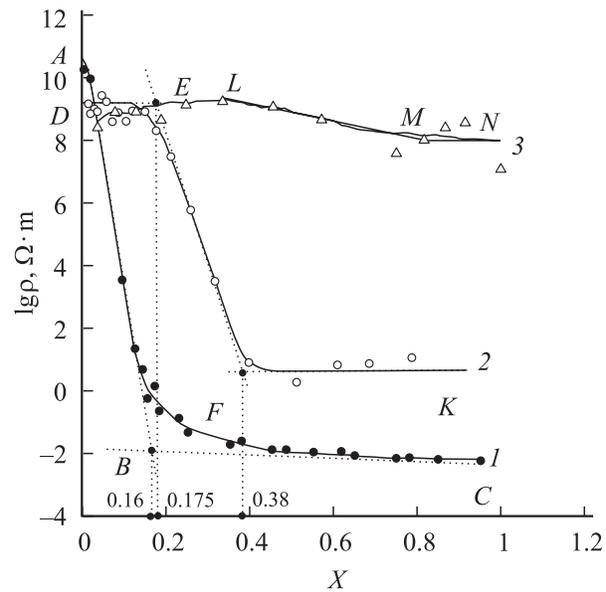
Таким образом, мы имеем ряд из трех макросистем, у которых проводники имеют оксидное покрытие с возрастающим удельным сопротивлением: парафин–углерод — $\rho \approx 0$, парафин–железо — $\rho \approx 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$, парафин–алюминий — $\rho \approx 1 \cdot 10^{9.5} \Omega \cdot \text{m}$. Конечно, контактное сопротивление между частицами зависит от многих факторов [3], в том числе и от усадки матрицы, вернее, усадочного усилия [4]. Оценим усадку для парафина. Считая $\beta \approx 3\alpha$ и $\alpha = 130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9], где β — объемный коэффициент расширения, можно для парафина записать

$$\beta = \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta V}{V_0},$$

откуда, считая $\Delta T \approx T_{\text{melt}} - T_{\text{exp}} \approx 65 \text{ K}$, можно произвести оценку усадки парафина

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \Delta T \cdot \beta \approx 2.5\%.$$

Приведенная величина усадки парафина меньше, чем типовые значения для контактолов и т.д. [4], и, учитывая высокую пластичность парафина [8,9], можно предположить, что усадочные усилия в макросистемах с парафином невелики и контактные сопротивления образуют ряд, аналогичный ряду удельных сопротивлений



Зависимость удельного объемного сопротивления от объемной концентрации проводящей фазы для макросистем: 1 — парафин–графит, 2 — парафин–железо, 3 — парафин–алюминий.

оболочек проводящих зерен. На рисунке представлены результаты исследования зависимости $\lg \rho = f(x)$ для всех трех рассматриваемых систем: парафин–углерод, парафин–железо, парафин–алюминий. Для всех трех рассматриваемых композиций это монотонно падающие кривые. Наиболее выражен излом графика для композиции парафин–углерод. Величина перколяционного порога (x_c) находилась как точка пересечения прямых линий AB и BC , аппроксимирующих низкоомную ветвь и падающий участок характеристики. Согласно приведенных построений, $x_c = 0.16$, что соответствует данным [4] и находится в хорошем соответствии с теорией [1,2]. Характер графика $\lg \rho = f(x)$ для композиции парафин–железо иной, график состоит фактически из трех участков: DE — высокоомный участок $0 \leq x < 0.175$, где фактически сопротивление не зависит от концентрации проводящей фазы и определяется сопротивлением матрицы; EF — участок максимального изменения ρ $0.175 \leq x < 0.38$, где сопротивление композита уже не определяется сопротивлением матрицы, но еще и не определяется сопротивлением проводника, и FK — участок минимального сопротивления, где зависимость $\lg \rho = f(x)$ выражена слабо, поскольку ρ определяется сопротивлением проводника $0.38 \leq x < 1$. Для алюминия (см. рисунок) перколяционный порог еще более размыт в интервале $0.45 \leq x < 0.775$. Говоря о виде графиков, можно сказать, что 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. Рассмотрим аппрок-

симацию участков наиболее существенного изменения удельного сопротивления всех трех композиций. Для систем парафин–железо EF — участок наиболее резкого изменения удельной проводимости $0.175 \leq x < 0.38$, который может быть аппроксимирован как

$$\lg \rho = 15.4 - 37.1x, \quad (1)$$

$$\rho = 10^{15.4} \cdot 10^{-37.1x}, \quad (2)$$

где $\gamma = -37.1$ — тангенс угла наклона в зависимости $\lg \rho = f(x)$ ($\Delta \lg \rho = 7.98$ и $\Delta x = 0.215$).

Для сравнения для графита для наиболее крутого участка аппроксимируется зависимостью вида $\rho = 10^{12} \cdot 10^{-87.5x}$, т.е. $\gamma = -87.5$ [4]. Для системы парафин–алюминий для участка LM

$$\lg \rho = 10.5 - 3x, \quad (3)$$

$$\rho = 10^{10.5} \cdot 10^{-3x}, \quad (4)$$

$\gamma = -3$ ($\Delta \lg \rho = 1$ и $\Delta x = 0.325$).

Рассмотрим характерные особенности графиков и введем величину, косвенно характеризующую контактное сопротивление. В работе [3] отмечается, что в научной литературе практически отсутствуют данные о R_c в реальных системах, что связано с большими трудностями, возникающими при попытке экспериментального определения R_c . В классическом виде [1,2] теория протекания может быть применена лишь для системы парафин–графит, так как в теории протекания считается, что при соприкосновении частиц образуется надежный электрический контакт. В реальных системах, как это указывалось выше, ситуация сложнее. Рассмотрим модель протекания на примере системы парафин–железо, т.е. случай ρ матрицы $\geq \rho$ облочки. При соприкосновении двух частиц проводника железо–железо (или любой подобной системы) их контактное сопротивление может существенно изменяться: оксидная оболочка железного зерна неравномерна по площади поверхности, и, как следствие, при соприкосновении зерен контактное сопротивление различно. Случайный разброс высоты барьеров в неупорядоченной системе должен существенно менять ситуацию. Дело в том, что в целом электропроводность такой системы определяется барьерами с высотой, близкой к порогу протекания [3], т.е. барьерами с наибольшей высотой. При $x_c \geq x$ перколяционные барьеры — это сопротивление наиболее протяженных участков матрицы (парафина) в образующейся проводящей цепочке, а при $x \geq x_c$, когда металлическая цепочка уже образовалась, — это максимальное контактное сопротивление частиц железо–железо через окисел. Такие барьеры удалены друг от друга на сравнительно большие расстояния и соединены между собой низкоомными участками, поэтому на них падают большие напряжения. В результате в случайной системе неомичность должна быть сильнее, чем в упорядоченной [3], т.е. в той, в которой потенциальные барьеры между частицами проводника

одинаковы. Отличие точки излома от величины, близкой к 0.15 [1], вполне объяснимо можно предположить, что дополнительная концентрация железа идет на образование ветвей, параллельных перколяционным барьерам, которые в силу стохастического процесса соединения частиц могут иметь меньшую высоту потенциального барьера и меньшее сопротивление. Таким образом, в диапазоне $0.175 \leq x < 0.38$ идет строительство „обводных каналов“, которые ликвидируют высокие перколяционные барьеры в проводящих цепочках. И чем выше перколяционный порог и больше количество таких порогов, тем менее выражен перколяционный переход, т.е. меньше перепад между конечными значениями удельного сопротивления $\Delta \rho$ и больший диапазон Δx , где это изменение происходит. Отношение разности между конечными значениями удельного сопротивления $\Delta \rho$ к диапазону изменения концентрации Δx и есть величина $\gamma = \Delta \lg \rho / \Delta x$ для графика $\lg \rho = f(x)$. Поскольку по предложенной модели проводимости, согласующейся с экспериментальными данными, с ростом $R_c - \Delta \lg \rho$ однозначно уменьшаются, а Δx увеличивается, можно предположить, что $R_c = f(\gamma)$, и величину γ использовать для характеристики R_c .

Следует отметить, что в работе [3] зафиксированы пороги перколяции для системы полимерная пленка–алюминий для нескольких технологий получения композита: порошковая технология, полимеризационное наполнение, смешение компонентов в расплаве полимера (вальцевание). Если учесть высокую разницу в коэффициентах линейного термического расширения графита ($7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), железа ($11.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), алюминия ($22.58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и парафина ($130 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [9], то можно предположить, что в системе полимер–проводник в результате усадки могут возникать гораздо большие контактные усилия [3,8], которые могут разрушить достаточно прочную оксидную оболочку алюминиевого зерна. Причиной больших контактных усилий могут быть механические характеристики полимеров при отверждении, т.е. другие, чем у парафина, что подтверждают допущения, принятые в начале работы.

Выводы

1. Экспериментально исследована зависимость удельного сопротивления от концентрации проводящей фазы, показано, что для ряда удельных сопротивлений оксидных оболочек проводников (графит — $\rho \approx 0 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, железо — $\rho = 1 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, алюминий — $\rho = 1 \cdot 10^{9.5} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) характеристики $\lg \rho = f(x)$ различаются от ясно выраженного излома для системы парафин–графит до неясно выраженного у парафин–алюминий.

2. На основании полученных экспериментальных данных предложена модель проводимости в системах диэлектрик–проводник для различных величин контактных сопротивлений проводящей фазы на основании теории перколяции. Для характеристики контактного сопро-

тивления R_c предложено использовать косвенную характеристику — отношение приращения между конечными значениями удельного сопротивления $\Delta \lg \rho$ к диапазону изменения концентрации Δx , т. е. величину $\gamma = \Delta \lg \rho / \Delta x$ для графика $\lg \rho = f(x)$ в диапазоне перколяции.

Список литературы

- [1] *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
- [2] *Шкловский Б.Ш., Эфрос А.М.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [3] *Чмутин И.А., Летьгин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т.* // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 699–713.
- [4] *Гуль В.Е., Шенфельд Л.З.* Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. С. 37.
- [5] *Соцков В.А., Карпенко С.В.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 107–109.
- [6] *Петров А.М., Бальян Х.В., Троценко А.Т.* Органическая химия. М.: Высшая школа, 1963. С. 63.
- [7] Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 200.
- [8] *Пасынков В.В.* Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1980. С. 155–160.
- [9] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 1005.