

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.С. Саратовцев

Композиционные резистивные материалы [1, 2] представляют собой твёрдые дисперсные системы, состоящие из электропроводящих и диэлектрических компонентов, применяются в электронике для изготовления электрорадиоэлементов (резисторов) и электрических нагревателей. Перенос заряда осуществляется по непрерывной сетке из электропроводящих частиц, которые равномерно распределены в среде диэлектрика. Электро-

проводящими частицами являются порошки металлов, технический углерод, графит, а в последнее время – измельчённое углеродное волокно [3]. В качестве компонента-диэлектрика используют органические и кремнийорганические полимеры, легкоплавкие стёкла и керамические материалы.

Композиционные резистивные материалы характеризуются высоким значением удельного сопротивления, на основе таких материалов изготавливают лакоплёночные, керметные резисторы.

Важной проблемой производства резисторов является разработка обоснованных требований к исходным компонентам и технологическим способам их синтеза. Важен целенаправленный поиск рецептур исходных компонентов. Для этого необходимо располагать методами расчёта параметров композиционного материала по исходным электрофизическим характеристикам компонентов системы, считая в простейшем случае, что они не претерпевают изменения в процессе изготовления композиционного резистивного материала.

В основе теорий, объясняющих электропроводность композиций состава «диэлектрик – проводник», лежит перколяционная модель [4], дополняемая представлениями о физических процессах, протекающих при переносе заряда.

Для полимерных материалов с углеродным наполнителем эмпирически установлена зависимость удельного сопротивления от концентрации углеродного наполнителя:

$$\rho_m = A\rho^{-m}, \quad (1)$$

где A , m – константы.

Таким образом, с увеличением концентрации проводящего компонента удельное сопротивление уменьшается монотонно. Указанная формула не позволяет предсказывать свойства композиции на основании свойств компонентов.

Практически применимый метод расчёта электропроводности лакоплёночных резистивных материалов предложен Р. Скарисбриком [1, с. 12]. Вероятность образования непрерывных цепочек электропроводящих частиц по всему объёму материала рассчитана с помощью кинетической теории газов. Такой подход допустим, так как технология изготовления лакоплёночных резистивных материалов заключается в диспергировании частиц сажи в жидкости (термореактивный полимер либо лак) с последующим отверждением. Исходные допущения теории:

- наполнитель является электропроводящим компонентом (графит, сажа), а связующее (органический полимер) – диэлектриком;
- частицы наполнителя имеют сферическую форму;
- признаётся лишь контактное сопротивление между электропроводящими частицами, не рассматривается возможность переноса заряда через прослойку полимера между частицами.

Выведена формула для определения зависимости удельного сопротивления от концентрации электропроводящего наполнителя (вывод формулы приведён в обзоре [1]):

$$\rho_m^V = \frac{\rho_0^V}{pPc^2} = \frac{\rho_0^V}{pp^{p^{-2/3}}c^2}, \quad (2)$$

где p – объёмная доля электропроводящего компонента;

P – вероятность возникновения проводимости в объёме материала;

ρ_m^V – удельное объёмное сопротивление хаотической смеси;

ρ_0^V – удельное объёмное сопротивление проводящей фазы;

c^2 – площадь поперечного сечения проводящих цепочек, определяемая из соотношения

$$p = 3c^2 - 2c^3. \quad (3)$$

Для случая, когда толщина плёнки резистивного материала сравнима с размерами частиц, выведено следующее соотношение:

$$\rho_m^S = \frac{\rho_0^S}{aa^{1/a} \left(1 - (1-a)^{1/2}\right)}, \quad (4)$$

где a – доля площади, занимаемая проводящей фазой;

ρ_0^S – поверхностное удельное сопротивление монослоя проводящего компонента. Для наполненных полимеров, полученных методом прессования, значение вероятности появления проводимости вдоль направления прессования становится равным единице, тогда формула для расчёта удельного объёмного сопротивления будет представлена в виде:

$$\rho_{Пр}^S = \frac{\rho_0^V}{pc^2}, \quad (5)$$

а формула для расчёта удельного поверхностного сопротивления:

$$\rho_m^S = \frac{\rho_0^S}{a \left(1 - (1-a)^{1/2}\right)}. \quad (6)$$

Прессованием получают композиции с пониженным удельным сопротивлением и с линейной зависимостью удельного сопротивления от концентрации электропроводящего компонента. Композиции с повышенным удельным сопротивлением получают из жидкой фазы.

Теория Скарисбрика применима для низкоомных композиций со значительным содержанием электропроводящего компонента ($p > 10\%$). В таких композициях электропроводящие частицы непосредственно контактируют друг с другом. Для высокоомных композиций (например керметных) теория Скарисбрика неприменима, так как данная теория не рассматривает возможность переноса заряда через тонкие прослойки диэлектрика.

Через тонкий слой диэлектрика перенос заряда, согласно модели Д. Смита и Дж. Андерсона [1, с. 21], может осуществляться по механизму барьерного туннелирования и по механизму прыжковой проводимости. И в том и в другом случае электропроводность экспоненциально зависит от толщины прослойки диэлектрика:

$$\ln \sigma_K \sim (-S). \quad (7)$$

Формулы, описывающие процессы переноса заряда через тонкую прослойку диэлектрика, приведены в работах [1, 2]. Здесь мы приведём конечные результаты теоретических расчётов, имеющие значение для разработки композиционных резистивных материалов.

На плотность тока через прослойку диэлектрика оказывают влияние следующие факторы.

1. Напряжённость электрического поля E . $j \sim E^{1,2}$ в диапазоне $E = 10^5 \dots 10^9$ В/м. Эта зависимость обуславливает нелинейность сопротивления композиционных резистивных материалов.

2. Микроструктура материала. Обычно толщина прослойки диэлектрика $S = 5..15$ нм. Увеличение S на 0,1 нм приводит к уменьшению плотности тока в 10 раз.

2. Работа выхода электронов U_0 . Снижение U_0 с 4 эВ до 1,5 эВ приводит к увеличению j в 10^3 раз. U_0 является физической характеристикой электропроводящего наполнителя.

3. Температура T . При увеличении T с 300 до 700 К j увеличивается на 5 % при условии, что при повышении температуры диэлектрик не претерпевает деструкции (характерно для полимеров) или диссоциации на ионы (характерно для стёкол).

4. Диэлектрическая проницаемость изолятора. Увеличение ϵ от 1 до 2 приводит к уменьшению j на 20 %.

На основании вышеизложенного сформулированы требования к компоненту-диэлектрику:

– отсутствие молекул, способных диссоциировать на ионы, низкий тангенс угла диэлектрических потерь;

– химическая стойкость;

– термический коэффициент линейного расширения должен быть близок к таковому для электропроводящего наполнителя, иначе при изменении температуры будет нарушаться микроструктура.

При выборе электропроводящего наполнителя следует принять во внимание химические свойства, гранулометрический состав, форму частиц, работу выхода электронов.

Библиографический список

1. Мартюшов, К.К. Электропроводность композиционных резистивных материалов (по данным зарубежной и отечественной печати за 1951–1981 гг.) /

К.И. Мартюшов // Обзоры по электронной технике. – Серия 5. – Вып. 8 (910). – ЦНИИ «Электроника», 1982. – 57 с.

2. Горелов, В.П. Резистивные композиционные материалы и мощные резисторы на их основе / В.П. Горелов, Г.А. Пугачёв. – Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 1987.

3. Xi., Y. Positive temperature coefficient effect of LMWPE–UHMWPE blends filled with short carbon fibers / Y. Xi et al. // Carbon. – 2004. – № 42. – P. 1699–1706.

4. Жиков, В.В. Об эффективной проводимости случайных однородных множеств / В.В. Жиков // Математические заметки. – 1989. – Т. 45. – № 4. – С. 34–45.