

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ

Украина, г. Одесса

Дата поступления в редакцию
07.10 1997 г.

Оппонент К. т. н. В. И. ВОЛКОВ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ И ПОР НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Приводятся подтвержденные экспериментом расчеты электросопротивления стеклокерамики и ее компонентов для широкого диапазона соотношений «стекло : наполнитель : поры».

The resistance calculations of glass ceramic and its components conformed by experiment for wide range of correlation «glass : filler : pores» are given.

Многие зарубежные фирмы (NEC, Япония; IBM, США и др.) успешно работают в направлении замены радиокерамики, традиционно используемой в электронике, новыми стеклокерамическими материалами. Основное применение стеклокерамика находит в качестве материала подложек для электронных схем и многослойных коммутационных плат благодаря экономическим, технологическим и техническим преимуществам.

Перспективной разновидностью стеклокерамики является стеклокерамический композиционный материал (СКМ) на основе стекла и керамического наполнителя (функциональной добавки для улучшения свойств).

Для „конструирования“ поиска СКМ с конкретными параметрами необходимо проводить теоретические исследования, а также изучить влияние различных факторов на физические свойства стеклокерамики. Так, существуют точные теории, учитывающие структурные особенности материала [1, 2]. В работах [3, 4] проверена пригодность привлекаемых, благодаря простоте, теорий Ландау и Лифшица [5], Баера [6] и Лихтенеккера и Ротера [7] для расчета диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в СКМ.

Однако проведение подобных расчетов осложнено отсутствием сведений о параметрах компонентов СКМ. Величина этих параметров может зависеть от температуры синтеза из-за различий их свойств в измельченном и объемном состояниях.

Настоящая работа посвящена выяснению применимости теорий [5–7] для расчета электросопротивления СКМ и его компонентов, а также оценке влияния концентрации компонентов и пор на его величину. Исследовался простейший (модельный)

СКМ на основе одного стекла в качестве матрицы и одного функционального наполнителя в широком диапазоне температуры спекания и концентрации пор. Применялось промышленное стекло С51-1 (СТП ПАЩ 027.015.78) и глинозем ГН-1 (ГОСТ 6912–87 ТУ), содержащий 95% α - Al_2O_3 .

Методика изготовления образцов и измерений приведена в [3].

Удельное объемное электросопротивление СКМ определялось согласно ОСТ 110303–86 с учетом его геометрии и величины сопротивления, измеряемого при постоянном токе и температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ термометром Е6-13А.

Результаты экспериментов. На рис. 1 приведены графики экспериментальной зависимости удельного объемного электросопротивления (ρ) и линейной усадки при спекании (Δl_0) от величины температуры спекания ($t_{\text{сп}}^0$) для СКМ одного состава: массовое содержание стекла $m_c = 0,8$, наполнителя — $m_n = 0,2$. При температуре спекания, превышающей 800°C , нарушалась форма образцов из-за их оплавления.

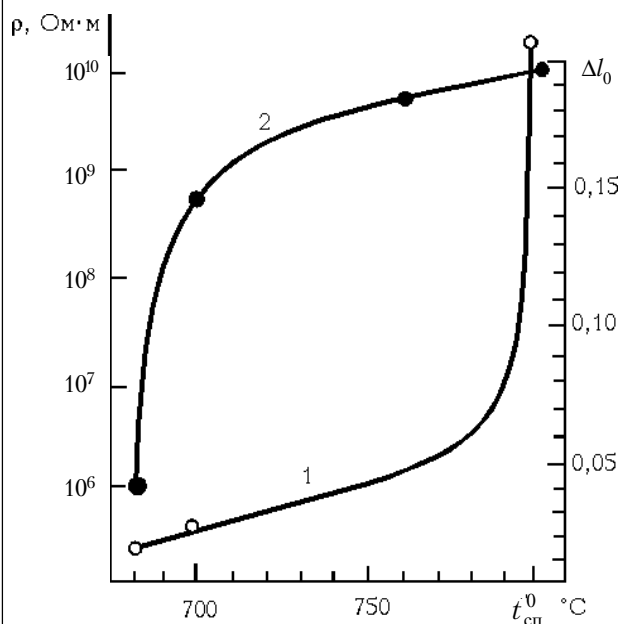


Рис. 1. Зависимость ρ (1) и линейной усадки (2) от температуры спекания для СКМ с $m_c=0,8$

На рис. 2 приведены графики экспериментальной зависимости удельного объемного электросопротивления от линейной усадки СКМ одного состава (1) и от массового содержания стекла при одинаковой линейной усадке (2).

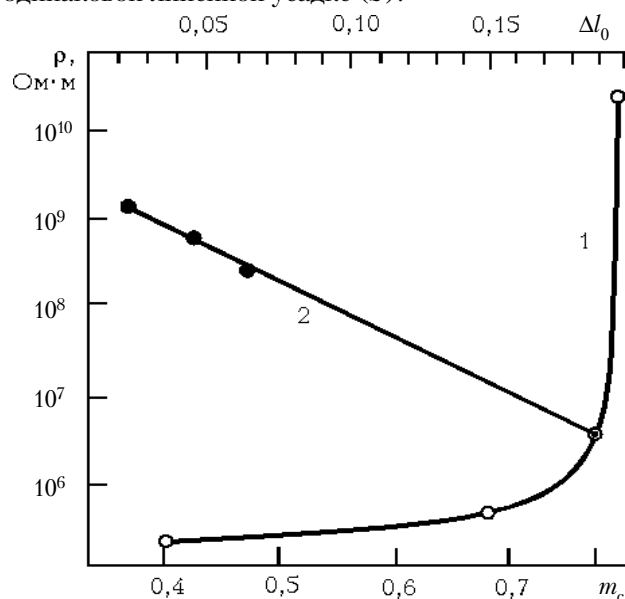


Рис. 2. Зависимость ρ от линейной усадки для СКМ с $m_c=0,8$ (1) и от массового содержания стекла при $\Delta l_0=0,188$ (2)

Результаты расчетов. Приведенные на рис. 1 и 2 экспериментальные данные не достаточны для выполнения расчетов электросопротивления СКМ. Это видно из формул для электросопротивления многокомпонентных композиций, записанных по теориям:

Ландау и Лифшица [5]

$$\rho^{1/3} = y_n \rho_n^{1/3} + y_c \rho_c^{1/3} + y_p \rho_p^{1/3}; \quad (1)$$

Баера [6, с. 174]

$$\rho^{1/2} = y_n \rho_n^{1/2} + y_c \rho_c^{1/2} + y_p \rho_p^{1/2}; \quad (2)$$

Лихтенеккера и Ротера [7]

$$\ln \rho = y_n \ln \rho_n + y_c \ln \rho_c + y_p \ln \rho_p, \quad (3)$$

где y — объемная концентрация соответствующего компонента;
индексы н, с, п — наполнитель, стекло и поры, соответственно.

Объемные концентрации компонентов СКМ определяются по формулам (8), (12) и (13) работы [3]. Полученные результаты приведены там же в табл. 1.

Для нахождения величин ρ_n , ρ_c и ρ_p воспользуемся методикой и формулами для расчета диэлектрической проницаемости ϵ [3, (17)–(19), (22) и (25)]*.

*В дальнейшем при использовании методики определения диэлектрической проницаемости [3] в формулы для расчета вместо ϵ подставляем ρ .

Используя экспериментальные значения величины ρ (рис. 2, кривая 2) для СКМ двух составов одинаковой пористости и соответствующие этим составам y_c и y_n ([3], табл. 1), по аналогии с [3, (17)–(19)] получим $\rho_n = 10^{13}$ Ом·м. Эта величина для глинозема ГН-1 согласуется с рядом известных значений ρ для алюмооксидной керамики ($10^{12} - 10^{13}$ Ом·м [8]).

Заметим, что результаты определения ρ_n на основе теорий [5, 6] близки между собой, но сильно отличаются от известных — 10^{10} Ом·м.

Используя найденное значение ρ_n и экспериментальные значения ρ , определим величины электросопротивления пористого стекла $\rho_{сп}$ по формуле [3, (22)].

Результаты этих вычислений при разных значениях y_p приведены в табл. 1 и представлены на рис. 3 (для сравнения приведена соответствующая экспериментальная зависимость для СКМ).

Таблица 1
Расчетные значения $\rho_{сп}$ в пористом стекле с $\rho_n=10^{13}$ Ом·м и $m_c=0,8$ при различной объемной концентрации пор

| Δl_0 | y_p | $\rho_{экс}, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\rho_{сп}, \text{Ом}\cdot\text{м}$ |
|--------------|-------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,036 | 0,420 | $2 \cdot 10^5$ | $3,64 \cdot 10^4$ |
| 0,140 | 0,182 | $5 \cdot 10^5$ | $4,66 \cdot 10^4$ |
| 0,188 | 0,028 | $3 \cdot 10^6$ | $2,20 \cdot 10^5$ |
| 0,196 | 0 | $2 \cdot 10^{10}$ | $6,55 \cdot 10^9$ |

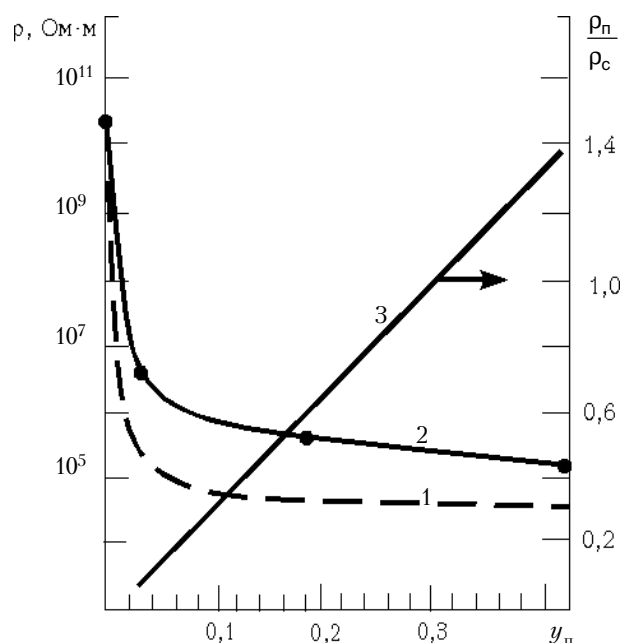


Рис. 3. Зависимость от концентрации пор электросопротивления пористого стекла (1), СКМ (2, эксперимент) и отношения ρ_n/ρ_c (3) при $m_c=0,8$

Теперь определим электросопротивление СКМ, используя найденные значения ρ_n и $\rho_{сп}$ и формулу [3, (25)].

Таблица 2

Электросопротивление СКМ с $y_{\text{п}}=0,028$
при различной массовой доле стекла

| $m_{\text{с}}$ | $\rho_{\text{экс}}, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$ |
|----------------|---|--------------------------------|
| 0,40 | $1,6 \cdot 10^9$ | $1,6 \cdot 10^9$ |
| 0,45 | $6,6 \cdot 10^8$ | $6,56 \cdot 10^8$ |
| 0,50 | $2,6 \cdot 10^8$ | $2,75 \cdot 10^8$ |
| 0,80 | $3 \cdot 10^6$ | $2,92 \cdot 10^6$ |

Результаты расчета для случая, когда $y_{\text{п}} = 0,028$, сведены в табл. 2, где для сравнения приведены экспериментальные значения.

Наблюдаемое практическое совпадение рассчитанных по формуле [3, (25)] значений ρ с экспериментальными позволяет использовать теорию Лихтенеккера и Ротера и предложенную методику для определения электросопротивления СКМ. Результаты такого расчета представлены в табл. 3 и на рис. 4 и 5. (В расчетах использовались значения $\rho_{\text{сп}}$, приведенные в табл. 1, т. к. величины $y_{\text{п}}$, Δl_0 и $t_{\text{сп}}^0$ одинаковы для всех составов СКМ.)

Для определения электросопротивления отдельно стекла и пор учтем, что при фиксированных $t_{\text{сп}}^0$, Δl_0 и $y_{\text{п}}$ величины $\rho_{\text{п}}$ и $\rho_{\text{с}}$ постоянны при всех значениях $y_{\text{с}}$. Это обусловлено одинаковыми температурными условиями формирования пор и стекла в таком случае.

Следует заметить, что величина $\rho_{\text{п}}$ может лишь условно считаться удельным объемным электросопротивлением пор и является эффективным параметром. Это связано с тем, что сопротивление пор обусловлено не только их объемными свойствами, но и поверхностью раздела пор со стеклом. Поэтому параметр $\rho_{\text{п}}$ нужно рассматривать как средство для выполнения расчетов ρ СКМ и оценки вклада пор в электросопротивление стеклокерамики.

Определим величину $\rho_{\text{п}}$, используя экспериментальные (рис. 2) или рассчитанные (табл. 2) значения ρ_1 и ρ_2 для двух соотношений «стекло : наполнитель», а также соответствующие им объемные концентрации $y_{\text{с}1}$, $y_{\text{с}2}$, $y_{\text{п}1}$, $y_{\text{п}2}$ ([3], табл. 1). С учетом вышесказанного получим из (3) систему уравнений:

$$\begin{cases} y_{\text{с}1} \ln \rho_{\text{с}} = \ln \rho_1 - y_{\text{п}1} \ln \rho_{\text{п}} - y_{\text{п}} \ln \rho_{\text{п}}; \\ y_{\text{с}2} \ln \rho_{\text{с}} = \ln \rho_2 - y_{\text{п}2} \ln \rho_{\text{п}} - y_{\text{п}} \ln \rho_{\text{п}}. \end{cases} \quad (4)$$

$$(5)$$

Опустив промежуточные преобразования, получим формулу для определения $\rho_{\text{п}}$:

$$\ln \rho_{\text{п}} = \frac{y_{\text{с}1} \ln \rho_2 - y_{\text{с}2} \ln \rho_1 + (y_{\text{с}2} y_{\text{п}1} - y_{\text{с}1} y_{\text{п}2}) \ln \rho_{\text{п}}}{y_{\text{п}} (y_{\text{с}1} - y_{\text{с}2})}. \quad (6)$$

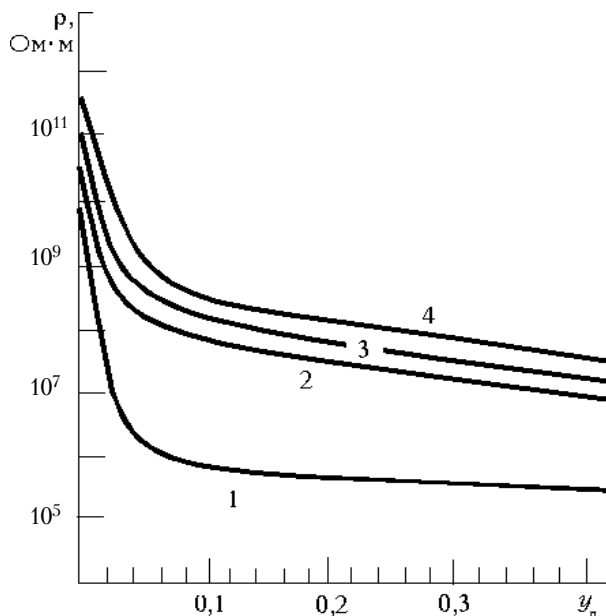


Рис. 4. Зависимость ρ от концентрации пор в СКМ при разных концентрациях стекла: 0,8 (1); 0,5 (2); 0,45 (3); 0,40 (4)

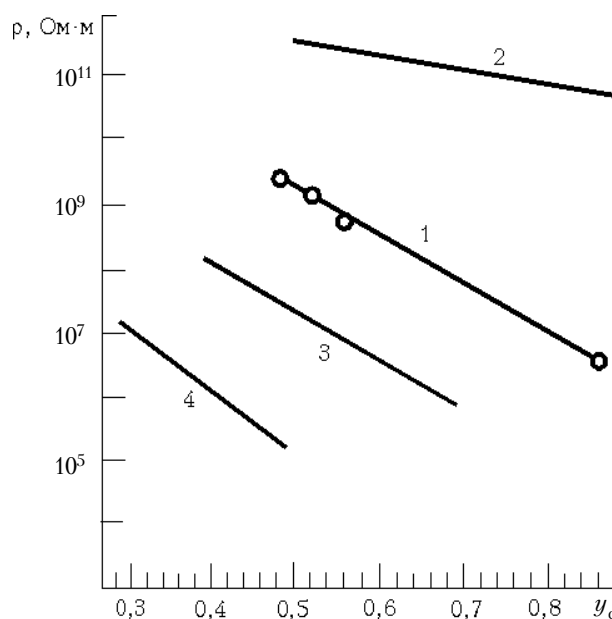


Рис. 5. Зависимость ρ СКМ от объемного содержания стекла при разной объемной доле пор: 0,028 (1; точки — эксперимент); 0 (2); 0,182 (3); 0,42 (4)

Таблица 3

Электросопротивление пор, стекла и СКМ различного состава при разной объемной концентрации пор

| $y_{\text{п}}$ | $\rho_{\text{п}}, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\rho_{\text{с}}, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | $\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$ | | | |
|----------------|---|---|--------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| | | | $m_{\text{с}}=0,40$ | $m_{\text{с}}=0,45$ | $m_{\text{с}}=0,50$ | $m_{\text{с}}=0,80$ |
| 0,420 | $4,27 \cdot 10^4$ | $3,10 \cdot 10^4$ | $1,23 \cdot 10^7$ | $7,10 \cdot 10^6$ | $4,02 \cdot 10^6$ | $1,98 \cdot 10^5$ |
| 0,182 | $3,36 \cdot 10^4$ | $5,10 \cdot 10^4$ | $1,62 \cdot 10^8$ | $7,10 \cdot 10^7$ | $3,22 \cdot 10^7$ | $4,95 \cdot 10^5$ |
| 0,028 | $2,21 \cdot 10^4$ | $2,36 \cdot 10^5$ | $1,60 \cdot 10^9$ | $6,56 \cdot 10^8$ | $2,75 \cdot 10^8$ | $2,95 \cdot 10^6$ |
| 0 | — | $6,55 \cdot 10^9$ | $2,92 \cdot 10^{11}$ | $2,0 \cdot 10^{11}$ | $1,41 \cdot 10^{11}$ | $1,97 \cdot 10^{10}$ |