

聚合物复合材料非线性导电行为研究进展

林鸿飞 卢 伟 陈国华

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 导电填料复合材料的非线性导电行为可分为两大类,即在高压或强电流作用下发生不可逆非线性导电行为,以及在低压或弱电流作用下的宏观可逆非线性导电行为.文中阐述聚合物/导电填料复合材料在直流电、交流电作用下的可逆非线性导电行为,以及其相关导电机理,并展望非线性导电特性的应用前景.

关键词 导电复合材料, 聚合物, 非线性导电行为, 导电机理

中图分类号 TB 332; O 631.2+3

文献标识码 A

非线性导电行为是无序导电复合材料所具有的普遍特征^[1],这已成为凝聚态物理领域关注的研究课题之一.导电填料分散填充绝缘基体的复合材料,尤其是以导电填料分散填充聚合物基体的复合材料已是理论与实验研究的主题.此类复合导电材料在渗滤阈值附近,其内部的导电网络刚刚形成,许多物理性质是不稳定的^[2].此时,非线性导电行为得到急剧增强是这类复合材料导电的典型特征.复合导电材料的非线性导电行为可分为两大类.(1)在高压或强电流作用下发生不可逆的电介质击穿^[3]或不可逆的热熔断^[4]等非线性导电现象^[5,6],称不可逆非线性导电行为.(2)材料的电导在低压或弱电流作用下产生了宏观的可逆非线性响应导电现象^[7],称可逆的非线性导电行为.它们的非线性导电行为来源也可分为两类,一类是导电组分本身具有非线性^[8],另一类是导电组分本身的导电是线性的,但是绝缘体与导体复合的导电材料体系中,被绝缘基体所隔开的导电组分通过隧道效应或跃迁效应产生额外导电通道引起宏观导电是非线性的^[7].在渗滤阈值附近,导电复合材料的电导 Σ ($\Sigma = dI/dV$) 随电压 (V) 变化的非线性导电行为,如图 1 所示.图中, a, b, c 分别为线性区、饱和状态区和焦耳区或不可逆区.目前,国外在聚合物/导电填料复合材料的可逆非线性导电行为方面已有广泛的研究,国内则研究甚少.本文综述聚合物/导电填料复合材料可逆非线性导电现象和相关的导电机理.

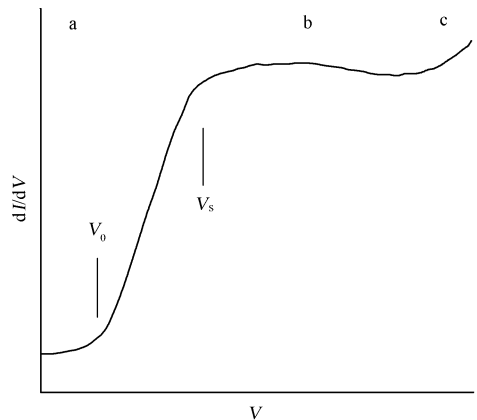


图 1 复合材料的非线性导电行为

1 可逆非线性导电行为的导电理论

导电高分子复合材料,即在绝缘聚合物中分散具有导电性填料的复合导电材料,其所涉及的导电机理有渗滤理论^[2]、排斥体积理论^[9]、均匀场理论^[10]、有效介质理论^[11]、通用有效介质理论^[12,13]、量子力学隧道效应理论^[14~16]、通用混合理论^[17]和临界通路理论^[18]等.聚合物/导电填料复合材料的非线性导电行为的导电理论,主要是量子力学隧道效应理论,包括隧道导电理论^[14,15]、电场发射理论^[16].

收稿日期 2006-04-11

作者简介 林鸿飞(1981-),男,硕士研究生,主要从事非线性导电的研究;通信作者:陈国华(1964-),男,教授, E-mail: hdegh@hqu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(50373015)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.1 隧道导电理论

隧道理论认为,材料导电有导电网络形成的问题,但不是靠导电粒子直接接触来导电,而是电子在粒间跃迁造成的.在低温条件下,隧道电流密度满足以下关系式^[14],即

$$j(\varepsilon) = j_0 \exp[-\pi x w / 2(|\varepsilon|/\varepsilon_0 - 1)^2], \quad |\varepsilon| < \varepsilon_0.$$

上式中, ε 为导电粒子间隙的电场强度, $j(\varepsilon)$ 是隧道电流密度, j_0 是间隙当量电导率, w 为间隙宽度. $x = (2m v_0 / h^2)^{1/2}$, m 是一个电子的质量, h 是普朗克常数, v_0 为间隙的势垒, $\varepsilon_0 = 4v_0 / ew$, e 为一个电子的电荷量.由此表达式可得,两相邻导电粒子发生隧道效应的平均距离为^[19]

$$S = 2(3N/4\pi)^{1/3}.$$

上式中, N 为单位体积的导电粒子数目.

Sheng 等^[15]认为,在低温、低压的条件下,隧道电导率与温度的关系为

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-T_1/(T + T_0)].$$

式中, σ , σ_0 为复合材料电阻率和高电导率组分的电导率; T_1 , T_0 为与温度有关的参数.

Simmons^[20]提出了更具有普适性的隧道效应方程,即

$$J = [3(2m\varphi)^{1/2}/2S](e/h)^2 V \cdot \exp[-(4\pi S/h)(2m\varphi)^{1/2}].$$

上式中, J 是电流密度, m 和 e 各为一个电子的质量和电荷量, h 为普朗克常数, φ 为间隙势垒, S 为间隙宽度, V 为电压.

1990 年, Ezquerra 等^[21]推导出了复合材料电阻率与导电粒子隧道间距的关系式,有

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-2x_1 d).$$

式中, d 是导电粒子隧道间隙, $x_1 = (2mV/h^2)^{1/2}$, V 为间隙势垒.

1.2 电场发射理论

Beek 等^[16]认为,粒子填充导电复合材料的导电行为是由隧道效应造成的,是导电粒子内部电场发射的特殊情况.他们提出,虽然导电粒子之间存在绝缘体,但当导电粒子距离小于 10 nm 时,在外加电场下,这些粒子之间所具有的强大电场可诱使发射电场的产生,从而导致电流的产生,即电场发射理论.其主要方程为

$$J = AE^n \exp(-B/E).$$

其中, J 为电流密度, E 为场强, A 为隧道频率, n 和 B 为复合材料的特性常数, n 一般介于 1~3 之间.

量子力学隧道导电理论能与许多聚合物/导电填料复合材料体系的实验数据相符,证明它是讨论和分析复合材料导电行为的有力工具.同时,它还从微观机理上较好地解释聚合物/导电填料复合材料的非线性导电特性行为.

2 可逆非线性导电行为

聚合物/导电填料复合材料的可逆非线性导电行为,即是材料的电导在低压或弱电流作用下产生了宏观的可逆非线性响应导电^[7].聚合物/导电填料复合材料的可逆非线性导电行为可分为两种,即直流电作用下的可逆非线性导电行为和交流电作用下的可逆非线性导电行为.

2.1 直流电作用下的导电行为

2.1.1 导电行为模型 对导电填料的体积分数在渗滤阈值之上且靠近渗滤阈值的复合材料来说,复合材料在较低电场作用下,材料的导电行为是满足欧姆定律的. $I-V$ 关系满足 $I = \Sigma_1 V$. 其中, Σ_1 为线性电导.随着电场的增加,非线性导电转变越来越明显.从线性导电向非线性导电转变,有一对临界电流 I_c 与临界电压 V_c .

Gefen 等^[7]研究了二维金薄膜体系在渗滤阈值附近的非线性导电行为,发现临界电流 I_c 和线性电导 Σ_1 之间遵从一定的比例关系.在此基础上,他们提出了两种非线性导电行为的模型:非线性随机电阻网络模型(Nonlinear Random Resistor Network,简称 NLRRN)和动力学随机电阻网络模型(Dynamic Random Resistor Network,简称 DRRN).非线性随机电阻网络模型假定非线性导电行为是由其微观导电组分构成的导电链引起的,而这些微观导电组分本身具有非线性导电特性.由于任何电阻都具有非线性

性导电性, 只是表现程度不同, 因此, $I-V$ 的特征关系都可表示为

$$V = rI - AI^\alpha,$$

上式中, r 和 A 都是常数, α 是大于 1 的指数. 当电流足够小时, 电阻的 $I-V$ 关系可认为是线性的, 非线性导电开始时的电流即临界电流 I_c 可表示为

$$I_c = \left(\frac{r}{|A|}\right)^{1/(\alpha-1)}.$$

动力学随机电阻网络模型假定电阻导电本身是线性的, 但随着外加电场的增加, 当电场强度达到临界值时, 起初不导电的通道变成导电的通道而引起的非线性导电行为. Gefen 等^[7]通过实验, 推导出临界电流 I_c 与线性电导 Σ 符合一定的比例关系, 即 $I_c \propto \Sigma^x$. 其中, x 是非线性转变开始时的临界指数, 与维数和描述体系的非线性导电行为模型有直接关系. 对于 NLRRN 模型, 有

$$x \leq (v/t)(d-1);$$

而对于 DRRN 模型, 有

$$x \leq 1 + (v/t).$$

在上两式中, v 是与相关长度有关的临界指数, d 是复合材料的维数, t 是经典渗滤理论($\sigma \propto (P - P_c)^t$)中的渗滤临界指数. 对于三维体系来说, 它们的边界值^[7, 22]分别是, NLRRN 模型为 $0.97 \leq x \leq 1.05$; DRRN 模型的边 $x \leq 1.52$. 当 α 指数满足不等式 $1 < \alpha < \infty$ 时, 对临界指数 x 的限制才能成立. 上述两种模型只在外界温度 T 固定不变时适用.

2.1.2 导电行为 聚合物/导电填料复合材料 $I-V$ 关系^[1], 如图 2 所示. 图 2 中曲线 1, 2, 3, 4 分别表示电阻($k\Omega$)为 30, 80, 200 和 500. 从图 2 可知, 聚合物/导电填料复合材料的导电能力随着导电填料质量分数的增加而增强. 复合材料在很小的电压作用下, 电流与电压成线性关系, 但是随着电压的增大, 电流与电压之间却是非线性关系. 同时还可知, 临界电流值随着复合材料导电填料质量分数的减少而减小. 换句话说, 复合材料中的导电填料质量分数越靠近渗滤阈值, 复合材料的非线性行为越明显. 复合材料的导电填料质量分数在渗滤区附近 $I-V$ 的非线性特性得到增强的现象, 首先由 Ohtsuki 等^[23]提出的, 随后 Gefen 等^[7]、Hui 等^[24]和 Chakrabarty 等^[25]也讨论了这种现象. 引起此现象的原因是: 在渗滤阈值附近时, 复合材料体系中的导电网络变得纤细, 导电通道数量变得稀少, 此时通过导电通道的电流会明显增大, 非线性效应增强. 渗滤阈值附近, 在足够强的电场作用下, 会发生隧道或跃迁传导电子穿过某些狭小的绝缘间隙产生新的额外导电通道, 也会增强非线性效应^[1]. 以上两个因素导致聚合物/导电填料的复合材料非线性导电行为在渗滤阈值附近最为明显. 聚合物/导电填料的复合材料的 $I-V$ 曲线, 可用经验公式^[1, 25, 26]描述, 有

$$I = \Sigma_1 V + \Sigma_b V^b, \tag{9}$$

上式中, Σ_1 为线性电导, Σ_b 为次级电导, b 为正整数且 $b \geq 2$. 大多情况下, $b=2$ 或 $b=3$. 当 $b=2$ 时, 如图 3 所示^[27]. 图 3 中曲线 1, 2, 3, 4 和 5 表示剥离石墨填料质量分数(%) 分别为 1.950, 1.065, 0.945,

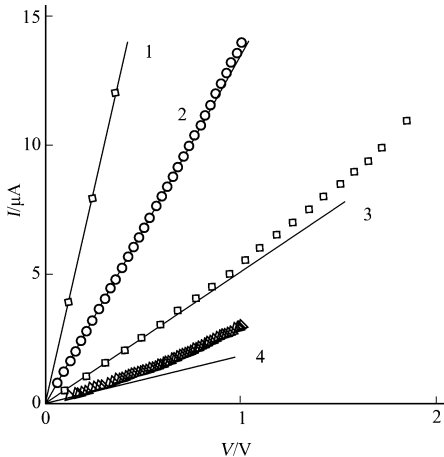


图 2 碳黑-石蜡复合材料的 $I-V$ 关系

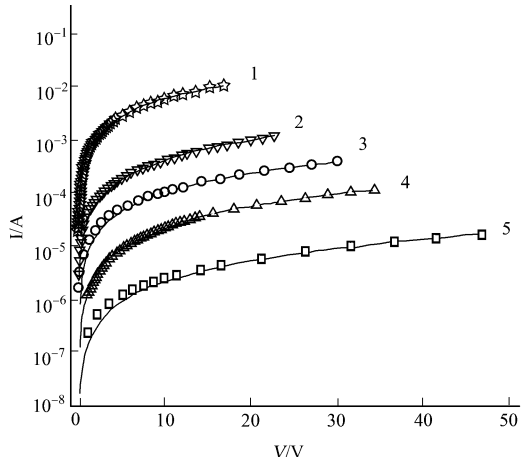


图 3 尼龙 6/剥离石墨复合材料的 $I-V$ 关系

0.840 和 0.775. 由式(9)可推导出临界电流 I_c 符合

$$I_c \propto \Sigma_1^{b/(b-1)} \Sigma_b^{1/(1-b)}.$$

(10)

I_c 与用经验公式拟合的线性电导关系都满足比例关系 $I_c \propto \Sigma$, 则有 $\Sigma_b \propto \Sigma$, 并可推导出

$$(b-1)x + y = b.$$

当 $b=2$ 或 3 时, 由 $I_c \propto \Sigma^*$ 和 $\Sigma_b \propto \Sigma$ 的关系曲线(图4)得到的 x 和 y , 均满足上面的式子^[25~29]. 但是当临界指数 x 的实验值落在 NLLRN ($0.97 \leq x \leq 1.05$) 和 DRRN ($x \leq 1.52$) 两个经典模型理论值之间时, NLLRN 和 DRRN 经典模型都不能完全解释 $I-V$ 之间的非线性导电行为^[25, 27, 29]. 此外, Bardhan 等^[1] 提出聚合物/导电填料复合材料在直流电作用下, 可逆的非线性导电行为具有温度 T 的依赖性.

2.2 交流电作用下的导电行为

不同 f 作用下的 $I-V$ 关系数据拟合曲线, 如图5所示^[30]. 图5中曲线1, 2, 3, 4, 5的 f (kHz) 分别为 25, 15, 10, 7 和 4.5. 从图5可以看出, 对同一个导电填料质量分数的聚合物/导电填料的复合材料, 其导

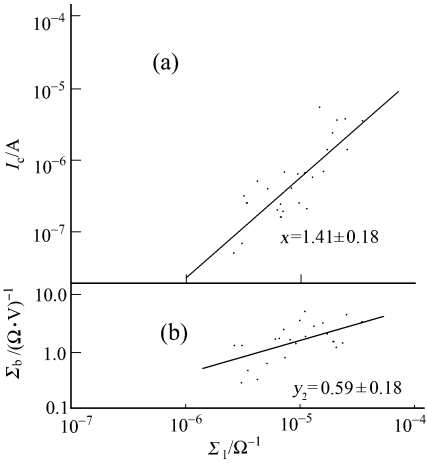


图4 碳黑-石蜡复合材料的 I_c 与 Σ_b 和 Σ_1 的关系

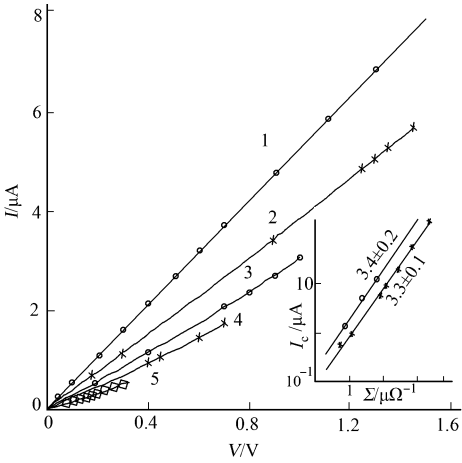


图5 不同 f 作用下的 $I-V$ 关系数据拟合曲线

电性随着交流频率 f 的增大而增强. 复合材料在很小的电压作用下, 电流与电压是成线性关系的, 即遵从欧姆定律. 但是, 随着电压的增大, 电流与电压不再满足线性关系. 同时还可知, 当交流频率在某一频率时, $I-V$ 的非线性导电最为明显, 而随着交流频率的增大, 复合材料的 $I-V$ 非线性变得越来越不明显. 在 Bardhan 等^[30] 研究的碳黑-石蜡复合材料体系中, $I-V$ 非线性导电最为明显时, $f = 4.5 \text{ kHz}$; 而当 $f = 25 \text{ kHz}$ 时, 非线性行为最不明显.

聚合物/导电填料复合材料的 $I-V$ 曲线可用经验公式^[25, 30] 描述, 有

$$I = \Sigma_1(f)V + \Sigma_b(f)V^b.$$

上式中, $\Sigma_1(f)$ 为某频率下的线性电导, $\Sigma_b(f)$ 某频率下的次级电导, b 为正整数且 $b \geq 2$. I_c 与 $\Sigma_b(f)$ 可表示^[30] 为 $I_c \propto \Sigma_1(f)^k$. 式中, k 为与交流电作用下非线性转变开始时的临界指数. 交流电作用下临界指数 k 是不符合 NLLRN 和 DRRN 两种经典模型对临界指数 x 的限制的. 在 Bardhan 等^[30] 研究的碳黑-石蜡复合材料体系中, 临界指数 $k \approx 3.4$.

3 应用展望

过去的几十年里, 多相复合体系材料的电性能引起了人们的极大关注^[31]. 基于用共气相法和共喷射法制备的金属-绝缘体复合材料的电导率随着外场变化理论的建立^[32], 多相复合材料在电性能方面的应用得到了迅速的发展. 比如金属分散填充绝缘体的复合材料可用作视像管靶的导电涂层^[33], 半导体分散填充绝缘体的复合材料可用作固态元件^[34].

目前, 聚合物/导电填料复合材料 $I-V$ 非线性导电特性的工业化应用尚未成熟. 鉴于将金属和陶瓷复合的复合材料制备的薄膜电阻器可用作微电子电路领域^[35], 以及将金属氧化物与陶瓷复合的复合材料可用作高变阻范围的变阻器领域^[36] 的启发, 与金属陶瓷复合材料相比, 聚合物/导电填料复合材料具有体积小、质量轻等优点. 它在微电子电路和高变阻范围的变阻器领域中, 将有广阔的应用前景.

4 结束语

聚合物/导电填料复合材料在外场(温度场和电场)作用下, $I-V$ 非线性导电特性可用量子力学隧道效应理论较好地进行解释. 此复合材料的可逆非线性导电行为可分为两种: 直流电作用下的可逆非线性导电行为和交流电作用下的可逆非线性导电行为. 直流电作用下聚合物/导电填料复合材料的可逆非线性导电行为可用电导 $\Sigma = \Sigma(P, V, T)$ 描述, 交流电作用下(固定温度)聚合物/导电填料复合材料的可逆非线性导电行为可用电导 $\Sigma = \Sigma(P, f, V)$ 描述^[1, 30]. 在小 q (电压 V 或频率 f) 作用下(固定温度), 直流电和交流电作用下聚合物/导电填料复合材料的可逆非线性导电行为可用 $[\Sigma(q)/\Sigma(0) - 1] \propto q^v$ 描述^[37]. 随着现代高分子物理理论的不完善及结构分析技术的不断进步, 充分利用新方法对导电填料填充聚合物的复合材料的导电体系结构与非线性导电行为进行更深入的研究, 是十分必要的. 它克服了现有微观检测手段只能观察渗滤网络局部结构的不足, 实现对涉及大量导电填料协同运动的结构在线观察, 以及表征聚合物基体的驰豫现象对渗滤导电网络影响的关系, 探明复合材料体系导电网络随外场演变的物理根源^[38].

参 考 文 献

- Bardhan K K. Nonlinear conduction in composites above percolation threshold beyond the backbone[J]. Physica (A), 1997, 241: 267~ 277
- Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory[M]. London: Taylor & Francis, 1991. 56~ 58
- Manna S S, Chakrabarti B K. Dielectric breakdown in the presence of random conductors[J]. Phys Rev (B), 1987, 36(7): 4 078~ 4 081
- Duxbury P M, Leath P L, Beale P D. Breakdown properties of quenched random systems: The random fuse network [J]. Phys Rev (B), 1987, 36(1): 367~ 380
- Sornette D, Vanneste C. Dynamics and memory effects in rupture of thermal fuse networks[J]. Phys Rev Lett, 1992, 68(5): 612~ 615
- Mukherjee C D, Bardhan K K, Heaney M B. Predictable electrical breakdown in composites[J]. Phys Rev Lett, 1999, 83(6): 1 215~ 1 218
- Gefen Y, Shih W H, Laibowitz R B, et al. Nonlinear behavior near the percolation metal-insulator transition[J]. Phys Rev Lett, 1986, 57(24): 3 097~ 3 100
- Stroud D, Hui P M. Nonlinear susceptibilities of granular matter[J]. Phys Rev (B), 1988, 37(15): 8 719~ 8 724
- Balberg I, Anderson C H, Alexander S, et al. Excluded volume and its relation to the onset of percolation[J]. Phys Rev (B), 1984, 30(7): 3 933~ 3 943
- Helsing J, Helte A. Effective conductivity of aggregates of anisotropic grain[J]. J Appl Phys, 1991, 69(6): 3 583~ 3 588
- McLachlan D S, Blaszkiewicz N, Newnham R E. Electrical resistivity of composites[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(8): 2 187~ 2 203
- McLachlan D S. Equation for the the conductivity of metal-insulator mixtures[J]. J Phys (C): Solid State Phys, 1985, 18(9): 1 891~ 1 897
- McLachlan D S. An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures[J]. J Phys (C): Solid State Phys, 1987, 20(7): 865~ 877
- Medalia A I. Electrical conduction in carbon black composites[J]. Rubber Chem Tech, 1986, 59(3): 432~ 454
- Sheng P, Sichel E K, Gittleman J I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon polyvinylchloride composites [J]. Phys Rev Lett, 1978, 40(18): 1 197~ 1 200
- L K H, Van B, Van P. Internal field emission in carbon black loaded natural rubber vulcanizates[J]. J Appl Polym Sci, 1962, 6(24): 651~ 655
- Uvarov N F. Estimation of composites conductivity using a general mixing rule[J]. Solid State Ionics, 2000, (136-137): 1 267~ 1 272
- Sheng P, Klafter J. Hopping conductivity in granular disordered systems[J]. Phys Rev (B), 1983, 27(4): 2 583~ 2 586

- 19 Shklovskii B I, Efros A L. Electronic processes of doped semiconductors[M]. Berlin: Springs, 1984. 432~ 454
- 20 Simmons J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. J Appl Phys, 1963, 34(6): 1 793~ 1 803
- 21 Ezquerra T A, Kulesca M, Cruz C S, et al. Charge transport exponents[J]. Adv Mater, 1990, 2(12): 597~ 600
- 22 Aharony A. Crossover from linear to non linear resistance near percolation[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(25): 2 726
- 23 Ohtsuki T, Keys T. Conduction in random networks of super normal conductors: Geometrical interpretation and enhancement of nonlinearity[J]. J Phys (A), 1984, 17(11): 559~ 563
- 24 Hui P M. Enhancement in nonlinearity effects in percolating nonlinear resistor networks[J]. Phys Rev (B), 1990, 41(3): 1 673~ 1 675
- 25 Chakrabarty R K, Bardhan K K, Basu A. Nonlinear $I-V$ characteristics near the percolation threshold[J]. Phys Rev (B), 1991, 44(13): 6 773~ 6 779
- 26 Gefen Y, Shih W H, Laibowitz R B, et al. Gefen et al. respond[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(25): 2 727
- 27 Chen Guohua, Weng Wengui, Wu Dajun, et al. Nonlinear conduction in nylon/ foliated graphite nanocomposites above the percolation threshold[J]. J Polym Sci Part (B): Polym Phys, 2004, 42(1): 155~ 167
- 28 Celzard A, Furdin G, Mareche J F, et al. Non linear current voltage characteristics in anisotropic epoxy resin/graphite flake composites[J]. J Mater Sci, 1997, 32(7): 1 849~ 1 853
- 29 Zheng Qiang, Song Yihu, Wu Gang, et al. Reversible nonlinear conduction behavior for high density polyethylene/graphite powder composites near the percolation threshold[J]. J Poly Sci Part (B): Polym Phys, 2001, 39(22): 2 833~ 2 842
- 30 Bardhan K K, Chakrabarty R K. Nonlinear ac response near percolation threshold and three variable scaling[J]. Phys Rev Lett, 1992, 69(17): 2 559~ 2 562
- 31 Niklasson G A. Applications of inhomogeneous materials: Optical and electrical properties[J]. Physica (A), 1989, 157(1): 482~ 488
- 32 Abeles B, Sheng P, Coutts M D, et al. Structural and electrical properties of granular metal films[J]. Adv Phys, 1975, 24(3): 407~ 461
- 33 Wronski C R, Abeles B, Rose A. Granular metal semiconductor vidicon[J]. Appl Phys Lett, 1975, 27(2): 91~ 92
- 34 Dimaria D J, Dong D W. High current injection into SiO_2 from Si rich SiO_2 films and experimental applications[J]. J Appl Phys, 1980, 51(5): 2 722~ 2 735
- 35 Kusy A. On the structure and conduction mechanism of thick resistive films[J]. Thin Solid Films, 1976, 37(3): 281~ 302
- 36 Einzinger R. Metal oxide varistors[J]. Ann Rev Mater Sci, 1987, 17: 299~ 321
- 37 Bardhan K K, Chakrabaty R K. Identical scaling behavior of DC and AC response near the percolation threshold in conductor insulator mixtures[J]. Phys Rev Lett, 1994, 72(7): 1 068~ 1 071
- 38 郑 强, 沈 烈, 李文春, 等. 导电粒子填充 HDPE 复合材料的非线性导电特性与标度行为[J]. 科学通报, 2004, 49(22): 2 257~ 2 267

Review on Reversible Conduction Nonlinearity in Polymer/ Conducting Filler Composites

Lin Hongfei Lu Wei Chen Guohua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract Two kinds of nonlinear conduction behavior for polymer based conducting composites can be classified: One is the irreversibly electrical nonlinearity taking place in extreme conditions owing to application of high voltage or current; the other one is reversibly electrical nonlinearity occurring in moderate conditions due to application of small bias or current. In this paper, reversibly nonlinear transport in both DC response and AC response and relatively electrical conduction mechanism of polymer/ conducting filler composites were reviewed, and the potential applications of polymer/ conducting filler composites is outlooked.

Keywords conducting composite, polymer, nonlinear conduction behavior, electrical conducting mechanism