

文章编号: 1000-5013(2008)03-0321-06

导电复合材料电击穿行为研究进展

周丽春, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 介绍导电复合材料电击穿现象的概念和特征, 详细阐述现有电击穿研究在临界击穿电流比例模型、电阻热松弛行为、临界击穿电阻与线性电阻的比值关系、临界击穿电场与线性电阻的比例关系、动态电击穿过程电阻与时间的依赖关系、电击穿时间与电流关系等方面的研究方法和成果. 简要介绍电击穿机理的研究现状, 并对导电复合材料电击穿现象中关键难点问题的研究内容和方法进行探讨和展望.

关键词: 导电复合材料; 导电非线性; 电击穿; 焦耳热效应

中图分类号: TB 340.3

文献标识码: A

导电复合材料在外场(温度、压力、电场)作用下均会导致材料的非线性响应^[1-3]. 早期对于导电复合材料在压力和温度场作用下非线性行为的研究, 拓展了导电复合材料的功能化应用, 相继开发出压敏、温敏等功能材料^[4-5]. 近年来, 导电复合材料在电场作用非线性行为引起了国内外学者兴趣, 特别是导电复合材料在极端有限的电场作用下导致某种临界行为的研究. 导电复合材料的电击穿行为是导电复合材料在强电场作用下的非线性响应, 主要是指导电复合材料在一定强度的电场的作用下, 材料的电阻变化不可控制, 或者说材料的电阻急剧变大几个数量级^[6]. 导电复合材料在电场下这种特殊的行为类似于开关作用, 但当除去电场时, 材料会自行冷却至室温, 导电复合材料逐渐恢复到击穿前的状态, 可以重复使用. 由于导电复合材料还具有质轻、成本低等优点, 可以设计成过流保护元件或是限流元件来代替原来使用的金属元件^[7-8]. 因此, 研究导电复合材料在电场作用下的电击穿行为, 不仅能更好了解导电复合材料的电性能, 而且为导电复合材料在电子领域限流技术的应用提供理论的依据.

1 电击穿特性

导电复合材料一般由能导电的导体填料与绝缘基体, 通过各种方法复合而成的两相或两相以上的材料. 由于导电填料与基体各性能的差异, 整个复合材料体系是不均匀的, 或者说是处于混乱的、无序的状态, 这种不均匀性造成了材料在外场作用下的非线性行为^[9]. 在电场作用下非线性行为的基本特征是材料的电阻不再是一个常数. 一般来说, 导电复合材料在电场作用下的行为分为如下 3 个阶段^[10].

- (1) 在很低的电场时, 电导(或电阻)始终是一个常数, 此时称为的线性导电区.
- (2) 随着电场的逐步增强, 电阻发生连续变化, 此时为可逆的非线性导电区.
- (3) 当场强增大到一定值, 电阻会出现不连续, 或者电阻无限变大, 发生电击穿现象, 此时称为不可逆的非线性.

电击穿行为是复合材料在较强电场作用下的一种非线性响应, 近年来对于导电复合材料电击穿特性的研究主要集中在以下 6 个方面.

1.1 临界击穿电流比例模型

Yagil 等^[11]最早研究了 Ag 和 Au 金属膜等实际材料在电流作用下的击穿行为, 发现当外加电流很

收稿日期: 2008-03-05

作者简介: 周丽春(1978-), 女; 通信作者: 陈国华(1964-), 男, 教授, 主要从事聚合物纳米复合功能材料的研究. E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20574025)

小时,金属膜的电阻呈现欧姆特性,当电流逐渐增大到在某一特定的电流值 I_b 时,样品的 $\frac{dR}{dI}$ 值出现许多不连续,最终样品变为绝缘体或者样品的电阻经历了很大的变化,并把此时的电流称为临界击穿电流 I_b . 它是研究导电复合材料电击穿行为的一个很重要的参数. 在 Ag 和 Au 金属膜中,发现临界击穿电流 I_b 与 B 成指数关系,即 $I_b \sim B^{-x}$,其中 $B = \frac{V_{3f}}{I_0^3}$ 为由焦耳热效应产生的第三谐波函数系数^[12],对于 Ag 和 Au 金属膜, x 的值分别取为 0.48 ± 0.05 和 0.41 ± 0.01 .

Yagil 等还推导出指数 x 的理论界限: $0.5[1 - \frac{1}{t(2+w_J)}] \leq x \leq 0.5$, 其中, t 为电导率指数 ($\sim (p - p_c)^t$), $w_J = \frac{k}{t}$, k 为噪音指数. 对于在电流作用下第三谐波函数系数的测量,是研究材料临界电击穿行为为一个很好的工具,不会破坏材料的导电网络,而且能达到预测材料电击穿行为的效果. 临界击穿电流 I_b 受很多物理条件的影响,例如焦耳热的传播速度及电极的冷却速率等,也就是说,金属半导体薄膜的临界击穿电流 I_b 与其测试所处的外部条件有关.

1.2 电阻热松弛行为

随着外加电流的逐步增强 ($I < I_b$),流经导电复合材料导电网络的电流会产生局部的焦耳热效应,产生的焦耳热会在整个网络和向周围传递. 随着时间的延长,由电流作用产生的焦耳热效应与热量的散失会达到一个动态平衡状态,整个过程称为导电复合材料的电阻热松弛行为^[13],如图 1 所示. 图 1 中的实线为拟合曲线,拟合的公式为

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1.397 - 0.397 \exp\left(-\frac{t}{t_h}\right).$$

从图中直线的斜率可得到松弛时间的负倒数,其中 t 为时间, $t_h = 348$ s.

这种电阻热松弛过程能够用一个简单的指数方程来描述,即 $\frac{\rho}{\rho_0} \sim \exp\left(-\frac{t}{t_h}\right)$,随着电流强度的逐步增加, t_h 逐渐增大. 对于不同导电成分质量分数及样品尺寸的碳黑/石蜡导电复合材料, t_h 与外加电流的关系为 $t_h = t_{h,0} |I|^{-z}$,其中 $t_{h,0}$ 为指前因子,是电流接近零时的电阻松弛时间, $z = (I^2 / I_b^2 - 1) < 0$, z 是一个动态的指数,与材料中导电成分的量有关. 当外加电流趋近于 I_b 时, t_h 的值会逐渐发散,即有 $t_h \rightarrow \infty$ ($I \rightarrow I_b$).

1.3 临界击穿电阻与线性电阻的比值关系

Mukherjee 等^[6]研究了碳黑高密度聚乙烯导电复合材料临界击穿电阻 R_b 与线性电阻 R_0 的比值关系. 当外加电流 $I < I_b$ 时,导电复合材料最终会达到动态平衡状态,取此时的电阻值为导电复合材料在此电流作用下平衡态的电阻值,如图 2 所示. 随着电流增大, R/R_0 缓慢地增至某一限定值 $Y = R_b/R_0$

1.37,对于导电成分质量分数大于 w_J 不同的复合材料样品 (w_J 为复合材料在电场作用下电阻比值 $R/R_0 = 1$ 所对应的导电成分的一个特定的质量分数值,图 2 中, w_J 为 21%), Y 都接近于一个恒定值 1.37,而且 Y 与测试样品的导电成分的质量分数、样品的外观大小和测试的次数无关,只与导电成分的性质

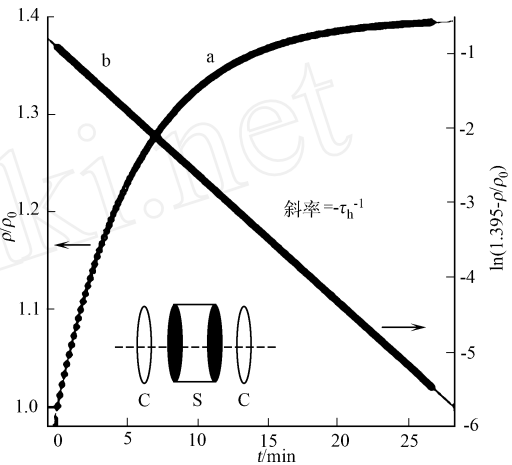


图 1 在电流焦耳热效应作用下的电阻松弛曲线

Fig. 1 A typical resistance relaxation curve of a sample heated by passing a constant current

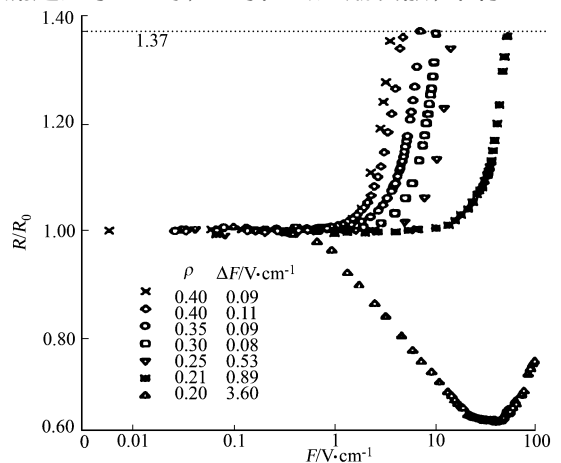


图 2 R/R_0 与 F 的关系半对数图

Fig. 2 Semi-log plot of R/R_0 and F

有关.

这一理论的提出对于实际材料的电击穿行为的预测有重要的意义. Nandi 等^[14]研究了碳黑/石蜡导电复合材料电击穿行为,所研究的复合材料中碳黑的质量分数都小于或等于体系的 w_J ,也就是说样品在电场作用下存在隧道效应机制. 当外加电场逐渐增加时,隧道效应会使材料的电导增加(或者说电阻变小)会抵消部分电流的焦耳热效应,两种机制的相互竞争产生了样品的最小电阻值 R_{\min} ,比值为

$$= R_b / (R_{\min} R_{\min} / R_0) = R_b R_0 / R_{\min}^2.$$

对于 $w < w_J$ 复合材料样品, 会不同程度的发散,均大于碳黑高密度聚乙烯体系的比值 $Y = 1.37$.

1.4 临界击穿电场与线性电阻的比例关系

Mukherjee 等^[6]研究了碳黑高密度聚乙烯导电复合材料电击穿行为. 在外加电流的作用下,流经复合材料发生焦耳热效应的起始电流为 I_0 ,对应的场强为 $F_0 = I_0 R_0$,如图 3 中曲线 b 所示;复合材料发生电击穿的临界场强为 $F_b = I_b R_b$,如图 3 中曲线 c 所示. 图 3 中, R 为由于电场增加材料电阻的变化量. 可以得出 F_0 和 F_b 与样品的线性电阻 R_0 成比例关系,即 $F_0 \sim R_0^{y_0}$, $F_b \sim R_0^{y_b}$,如图 4 所示,相应的指数分别为 $y_0 = 0.45 \pm 0.01$, $y_b = 0.44 \pm 0.01$,即 $y_0 \sim y_b$.

研究者从平均场理论对实验结果进行解释,整个网络电阻的增加量为

$$R = {}_M R_0 \quad T = {}_M R_0 h_M I^2 R_0,$$

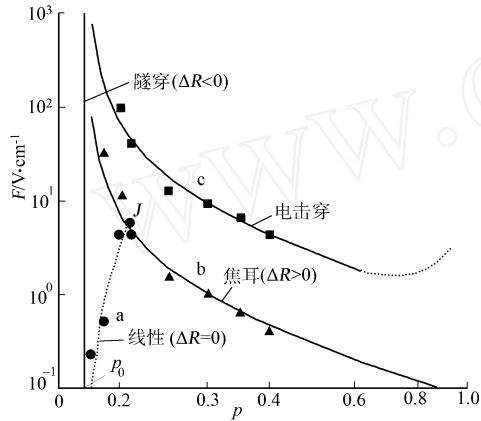


图 3 复合体系电场与导电成分的导电相图
Fig.3 Conduction phase diagram in the field-fraction plane of the carbon-HDPE composite

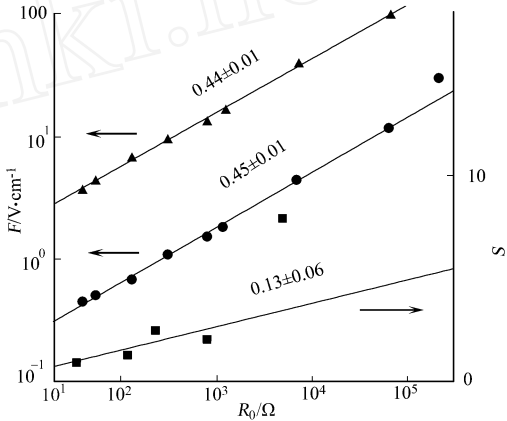


图 4 F_0 和 F_b 与 R_0 的函数对数图
Fig.4 The log-log plots of $F_0 \sim R_0$ and $F_b \sim R_0$

其中, ${}_M = (1/R) \cdot R/T$ 为宏观的温度电阻系数, h_M 为温度变化量与在电流作用下产生的焦耳能量的比值 ($I^2 R_0$), R 与 R_0 存在比例关系,有

$$R \sim R_0, \quad I_0 \sim R_0^{-1/2}.$$

因此,可得到 $F_0 \sim I_0 R_0$, $y_0 = 0.5$. 此时,导电复合材料的电击穿为 T ,它必须高于复合材料任一组分的熔融温度 T_M . 当复合材料击穿发生时, $T_M = h_M I_b^2 R_0$,因而得到

$$R = {}_M R_0 \quad T = {}_M R_0 h_M I_b^2 R_0.$$

结合 $R \sim R_0$,可得到比例关系

$${}_M R_0 h_M I_b^2 \sim 1,$$

同时 I_b 与 R_0 的比例关系为 $I_b \sim R_0^{-1/2}$,结合比例关系 $F_b \sim I_b R_0$,同理得到 $F_b \sim R_0^{1/2}$,可推出 $y_b = 0.5$.

如果从随机电阻网络(RRN)出发,则得到 $y_0 = (1 - w_J)/2 = 0.44$,这与实验得到的结果基本一致. 为了得到理论的 I_b 值,把碳黑高密度聚乙烯导电复合材料渗滤网络模型简化为简单主链连接模型(SCBs), I_b 与 R_0 的比例关系为 $I_b \sim R_0^{-(d-1)v/t}$,结合 $F_b \sim I_b R_b \sim I_b R_0$,得到 $y_b = 1 - (d-1)v/t$. 由碳黑高密度聚乙烯体系实际的 v 值和 t 值,得到 $y_b = 0.44$. 由以上理论模型得出的指数值 y_b 和 y_0 与实验结果基本一致.

1.5 电穿过程电阻与时间的依赖关系

Lamagnere 等^[15]研究了环氧树脂碳黑复合材料体系的动态电击穿行为. 当施加在复合材料上的

电流大于 I_b , 体系的电阻随着时间逐渐增大, 到达一定时间后电阻在短时间内急剧增大, 材料发生电击穿行为, 电阻随时间的变化, 如图 5 所示. 移除外加电流, 将样品冷却至室温后, 逐步增加电流值, 复合材料的电阻呈现同样的行为. 所有的动态击穿曲线都能够用下面的指数方程描述: $R \sim (t_b - t)^{-1}$, 对所有的动态击穿曲线拟合得到 ≈ 0.65 .

本质上, 导电复合材料的电击穿行为是一种不可逆行为, 但材料击穿后冷却, 导电粒子重新组合, 材料的导电网络重新恢复, 与原来的电阻值差别不大. 对于整个动态过程, 研究者引用由 Scmette 等^[16]提出的动力学击穿模型来分析动态电击穿现象, 用动力学击穿模型拟合所得到的实验数据. 在实验数据与模型相吻合的基础上, 提出了导电复合材料的电击穿行为要经历两个阶段. 即从短时间来说, 整个导电网络的累进退化过程类似于随机稀释过程; 从长久时间来说, 导电网络中开环接触的有限的导电粒子团簇的熔融起主要作用, 而且最大的导电粒子团簇的尺寸会发散.

1.6 电击穿时间与电流的关系

导电复合材料的电击穿时间与外加电流存在一定的关系. 导电复合材料的击穿时间 (t_b) 是指从外加电流施加到样品的电阻急剧增大的时间, t_b 与所施加的电流的关系, 如图 6 所示, 从图 6 可知, 外加电流越大, 样品达到击穿的时间越短. 对于 t_b 与电流关系模型的研究, 主要考虑到材料在击穿过程中的热量交换. 当电流较小时, 材料达到击穿需要较长的时间, 在此过程中, 材料中焦耳热效应产生的热量向四周的传播不能忽略, 结合热熔丝随机电阻模型^[17-18], 可得到模型 $t_b = \frac{1}{a} \lg(1 - kI^{-b})$. 当外加电流很大, 瞬时产生很多的热量, 样品向周围传播热量可以忽略不计, 则得到的模型为 $t_b \sim I^{-2}$.

2 电击穿机理

导电复合材料在强电场下的电击穿行为, 是由导电复合材料在强电场下导电网络连通性的变化引起的. 当流经复合材料中的电流增大时, 电流流经导电网络主链导致了局部焦耳热效应产生大量的热. 这种热量向周围的导电网络支链和聚合物基体传递, 再由复合材料向周围环境传递. 当材料中热量传递失衡, 或者材料中的热量来不及向周围传递, 复合材料的整体温度升高. 当温度升高到聚合物基体的熔融温度时, 聚合物基体熔融膨胀破坏了形成的导电网络, 使原来导通的导电网络断开, 材料的电阻急剧增大, 这是导电复合材料的整个宏观过程^[15].

导电复合材料的电击穿是复合材料在电流作用下的焦耳热效应与材料电阻的正温度系数效应 (PTCR) 联合作用的结果, 与复合材料在温度场作用下的 PTCR 效应现象有类似之处^[19], 但内在的机制不同. 这种电击穿现象不仅与复合材料组成的物理性质和整个过程热量的产生和传递过程有关, 而且与复合材料形成的导电渗滤网络, 以及电流在网络中的动态分布有关^[20]. 由于导电复合材料是由导电填料和绝缘体复合而成的, 导电填料的形态是不规则的, 形成的导电网络结构复杂, 而且存在现有微观检测手段只能观察渗滤网络局部结构的不足^[21], 对于复合材料电击穿的微观机理研究还不是很深入.

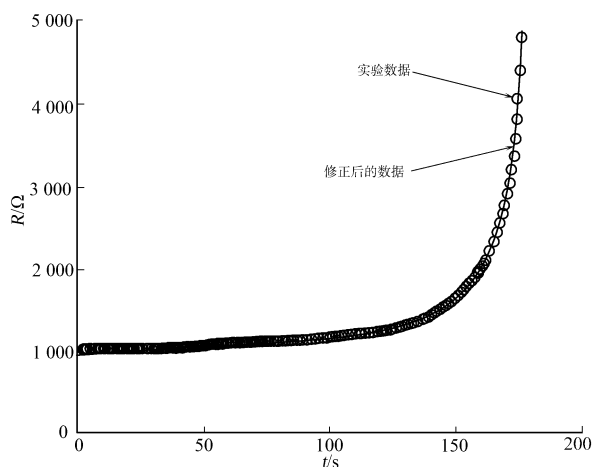


图 5 材料电阻对时间依赖关系

Fig. 5 Plot of the time dependence of the sample

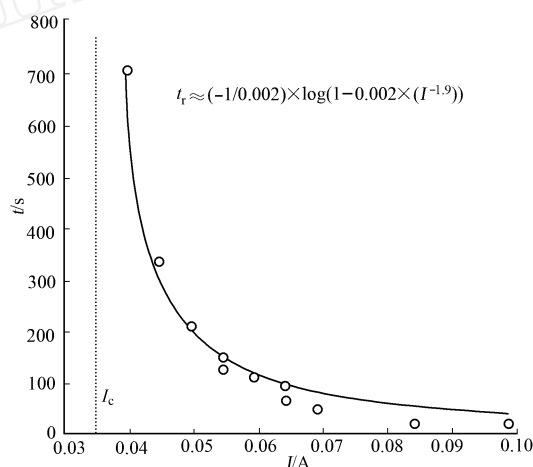


图 6 电击穿时间与电流的函数关系

Fig. 6 The lifetime is shown as a function of applied current

对于复合材料电击穿在材料内部发生的动态过程和微观的过程的研究,主要集中在如下3个方面.

(1) Azulay 等^[22]首次应用导电原子力显微镜(C-AFM),研究在电场作用下复合材料样品表面导电粒子网络微观变化.发现当电流或电场增加到一临界值时,由于局部的焦耳热效应,导电粒子间的聚合物熔融,导致相邻导电粒子之间的电流连通断开,导电复合材料电流图片中的“电流岛”明显减少.

(2) Duxbury 等^[23]应用二维随机热熔丝网络模型,研究了导电网络的击穿过程.将渗滤随机电阻网络中连通的键由热熔丝代替,每个热熔丝的熔限都相同,在外加电流(或电场)的作用下,用蒙特卡罗法模拟并计算出整个网络在电场作用下的变化.当外加电场逐步增强时,其中一条相对薄弱的导电网络断开,流经材料的电流会根据 Kirchhoff 守恒法则立即重新分配到其它的导电链,其它导电链焦耳效应增加达到热熔丝的熔点,因此导电网络相继断开,电流继续重新分配,直到整个网络完全不流通.

(3) Lin 等^[24]应用红外线热成像仪(FLIR),研究了陶瓷变阻粉末/导电复合材料电击穿时材料内部的温度分布.当复合材料击穿时,材料中部的温度最高,然后向周围逐层降低,内部的中心温度高于聚合物基体的熔融温度,导电网络被破坏,导致电阻急剧变大.

3 展望

由于对导电复合材料电击穿特性的研究还不是很成熟,目前研究方法存在一定的局限性,主要体现在以下3个方面.

(1) 对导电复合材料电击穿特性的研究缺乏系统性,研究者对导电复合材料电击穿特性各种模型的研究采用不同的导电复合体系.实际上,复合材料电击穿前后的模型彼此都有一定的联系.

(2) 导电复合材料的电击穿特性主要是由材料内部的焦耳热效应引起的,涉及了热量的产生和传递过程,电击穿前后材料物性各种参数的变化有一定的联系.因此,对于导电复合材料电击穿特性的研究要考虑到能量的关系,才能得到更可靠更精确的模型,对于材料的应用指导意义更大.

(3) 目前对导电复合材料电击穿特性大多集中实验模型的研究,以及利用导电网络模型应用蒙特卡罗法得出统计模型的研究.这些模型往往有很大的局限性,应该应用微观的量子力学理论,得到导电复合材料电击穿整个过程微观的量子隧道理论模型,才能对导电复合材料电击穿行为有更深入的理解,从实验上的研究水平上升到理论的高度.

参考文献:

- [1] CARMONA F, LAMAGNÈRE L. Static and dynamic non-linear behaviors of carbon particle filled polymers with positive thermal coefficient[J]. *Composites Interfaces*, 2001, 8(3): 249-256.
- [2] KNITE M, TETERIS V, KIPLOKA A. The effect of plasticizing agent on strain-induced change of electric resistivity of carbon-polyisoprene nano-composites[J]. *Materials Science and Engineering (C)*, 2003, 23(6): 787-790.
- [3] BARDHAN K K, CHAKRABARTY 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): 1068-1071.
- [4] VOLFF J, HOLYS, VLCEK J. Using of tactile transducer for pressure-distribution measurement on the sole of the foot[J]. *Sensors Actuators A*, 1997, 62: 556-561.
- [5] RAYCHEM C. Circuit protection devices comprising PTC element: USA, 4413301[P]. 1983.
- [6] MUKHERJEE C D, BARDHAN K K, HEANEY M B. Predictable electrical breakdown in composites[J]. *Phys Rev Lett* 1999, 83(6): 1215-1218.
- [7] DUGGAL A R, SUN F G. The initiation of high current density switching in electrically conductive polymer composite materials[J]. *J Appl Phys*, 1998, 83(4): 2046-2051.
- [8] DUGGAL A R, LEVINSON L M. A novel high current density switching effect in electrically conductive polymer composite materials[J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(11): 5532-5539.
- [9] GUPTA A K, SEN A K. Nonlinear dc response in composites: A percolative study[J]. *Phys Rev B*, 1998, 57(6): 3375-3385.
- [10] BARDHAN K K. Nonlinear conduction in composites above percolation threshold beyond the backbone[J]. *Physica A*, 1997, 241: 267-277.

- [11] YAGIL Y, DEUTSCHER G, BERGMAN D J. Electrical breakdown measurements of semicontinuous metal films [J]. Phys Rev Lett, 1992, 69(9): 1423-1426.
- [12] YAGIL Y, DEUTSCHER G. Third-harmonic generation in semicontinuous metal films [J]. Phys Rev B, 1992, 46(24): 16155-16121.
- [13] MUKHERJEE C D, BARDHAN K K. Critical behavior of thermal relaxation near a breakdown point [J]. Phys Rev Lett, 2003, 91(2): 025702(1)-025702(4).
- [14] NANDI U N, MUKHERJEE C D, BARDHAN K K. Transport at large fields in composites [J]. Phys B, 2000, 279: 72-74.
- [15] LAMAGNERE L, CARMONA F, SORMETTE D. Experimental realization of critical thermal fuse rupture [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(13): 2738-2741.
- [16] LAMAGNERE L, CARMONA F, SORMETTE D. Static and dynamic electrical breakdown in conducting filled polymers [J]. Physica A, 1997, 241: 328-333.
- [17] SCORNETTE D, VANNESTE C. Dynamics and memory effects in rupture of thermal fuse networks [J]. Phys Rev Lett, 1992, 68(5): 612-615.
- [18] VANNESTE C, SORMETTE D. The dynamical thermal fuse model [J]. J Phys I, 1992, 2: 1621-1644.
- [19] HEANEY M B. Resistance-expansion-temperature behavior of a disordered conductor-insulator composite [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(17): 2602-2604.
- [20] DUSON M A, HUI Y C, WEISSMAN M B. Measurement of the fourth moment of the current distribution in two-dimensional random resistor networks [J]. Phys Rev B, 1989, 39(10): 6807-6815.
- [21] 林鸿飞, 卢伟, 陈国华. 聚合物复合材料非线性导电行为研究进展 [J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(3): 225-230.
- [22] 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.
- [23] AZULAY D, EYLON M, ESHKENAZI O, et al. Electrical-thermal switching in carbon-black-polymer composites as a local effect [J]. Phys Rev Lett, 2003, 90(23): 236601(1).
- [24] LIN C C, LEE W S, SUN C C, et al. A varistor-polymer composite with nonlinear electrical-thermal switching properties [J]. Ceram Int, 2006, 32(1): 101-108.

Review on Electrical Breakdown Behavior in Conducting Composites

ZHOU Li-chun, CHEN Guo-hua

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

Abstract: The concept and characteristic of electrical breakdown in conducting composites are introduced here. The research approach and achievements on the critical breakdown current scaling functions, the resistance thermal relaxation, the relation between critical breakdown resistance and linear resistance, the scaling function of critical breakdown field, the time dependence of sample resistance under dynamic breakdown process and the relation of breakdown time and current, are specified in this paper. The research overviews on mechanism of breakdown process are showed. Some research and method about the key difficulties existing in breakdown are also discussed and outlooked.

Keywords: conducting composite; nonlinear conduction; electrical breakdown; Joule heating

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)