

РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДВУХФАЗНОГО МАТЕРИАЛА С ПОМОЩЬЮ РЕШЁТЧНОЙ МОДЕЛИ

А.И. Кравченко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: alex@krawa.net

С помощью решёточной модели двухфазного материала с включениями второй фазы в узлах выведены уравнения, позволяющие анализировать зависимость удельного электросопротивления материала от объёмной доли второй фазы, а также от формы и ориентации включений при заданных значениях электропроводности структурных элементов (матрицы, включений, межзеренной границы).

Электропроводность – одно из основных структурно-чувствительных физических свойств материалов. В последнее время интерес к электропроводности материалов проявляется в связи с развитием новых технологий, прежде всего – технологий быстрозакалённых аморфных и нанокристаллических материалов [1-3]. Так, одним из способов получения нанокристаллических материалов является контролируемая кристаллизация аморфного материала, в результате которой в аморфной матрице (с удельным электросопротивлением ρ_a) развиваются частицы кристаллической фазы (с удельным электросопротивлением ρ_c) [4]. Измерение электропроводности получаемого таким образом материала может осуществляться методом косвенного контроля объёмной доли η второй фазы в материале. (Отметим, что в аморфных материалах регистрируются центры кристаллизации в виде мелких кристалликов [3, 5]). Другой класс многофазных материалов, к электропроводности которых проявляется повышенный интерес, составляют керамические высокотемпературные сверхпроводники, содержащие фазы с различными значениями температуры сверхпроводящего перехода [6-9].

В теории конденсированного состояния известно применение различных решёточных моделей (таких как кристаллическая решётка, обратная решётка, модель Изинга и др.) для решения ряда задач. В этих моделях материал рассматривается в идеализированном представлении как имеющий периодическую структуру. Так, 2-мерная решёточная модель композиционного материала со второй фазой в виде непрерывных волокон использовалась для расчёта его электропроводности [10].

В данном исследовании ставилась задача получить аналитический вид зависимости электропроводности двухфазного материала от объёмной доли включений второй фазы, а также от формы и ориентации включений – при заданных значениях электропроводности структурных элементов (матрицы, включений, межзеренной границы).

Для решения этой задачи рассматривалась 3-мерная решёточная модель двухфазного материала с включениями второй фазы в узлах при следующих допущениях:

– включения равномерно размещены в матрице первой фазы в узлах кубической структурной решётки;

– включения имеют форму куба или параллелепипеда, рёбра которого параллельны рёбрам структурной решётки;

– электрический ток течёт в направлении, параллельном ребру решётки.

При таких допущениях материал может быть мысленно разделён на кубические структурные ячейки (рис. 1) и выполнен расчёт сопротивления одной структурной ячейки.

Наиболее простым для рассмотрения является материал с одинаковыми включениями кубической формы (см. рис. 1,а). Структурную ячейку такого материала (рис. 2) можно рассматривать как электрический проводник, части которого соединены последовательно или параллельно, и, используя законы Ома и Кирхгофа, вычислить электросопротивление R ячейки при заданной объёмной доле η второй фазы:

$$R = R_1 + R_2,$$

где R_1 и R_2 – сопротивления последовательно соединённых частей структурной ячейки.

$$R_2 = \rho_a \frac{a-b}{a^2},$$

где a – ребро структурной ячейки; b – ребро включения.

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_{a1}},$$

где R_c и R_{a1} – сопротивления параллельно соединённых частей структурной ячейки.

$$R_c = \rho_c \frac{b}{b^2}, \quad R_{a1} = \rho_a \frac{b}{a^2 - b^2}.$$

В результате

$$R = R_1 + R_2 = \frac{\rho_a}{a} \left[\frac{\frac{b}{a}}{1 + \left(\frac{b}{a}\right)^2 \left(\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1\right)} + \frac{a-b}{a} \right]. \quad (1)$$

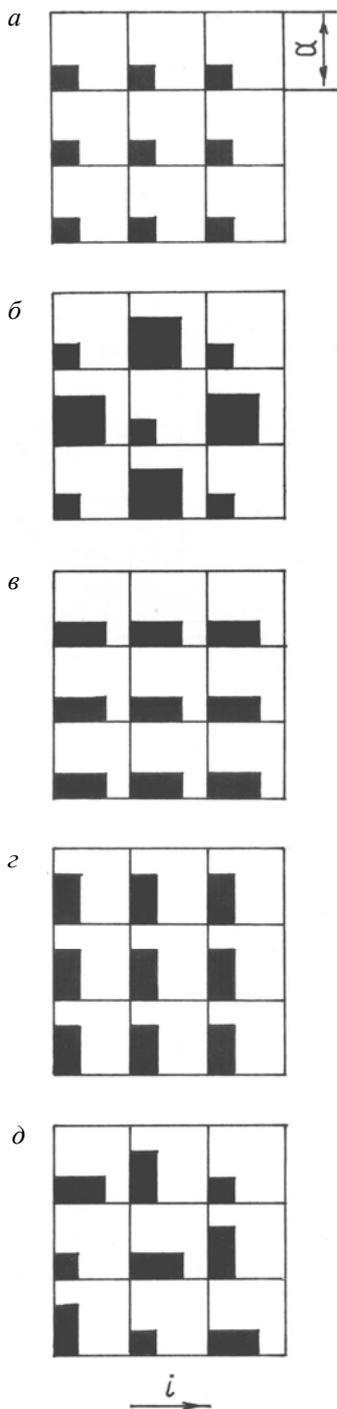


Рис. 1. Схемы модельного материала с различными включениями второй фазы:

а – одинаковые включения кубической формы;
 б – мелкие и крупные включения кубической формы;
 в – одинаковые включения, удлинённые вдоль направления электрического тока; г – одинаковые включения, удлинённые поперёк направления электрического тока; д – одинаковые удлинённые включения с равномерным распределением удлинённости вдоль ортодоксальных направлений. (Тёмные поля – включения; светлые поля – матрица материала; прямыми линиями показано разбиение материала на структурные кубические ячейки с ребром a ; стрелка указывает направление электрического тока)

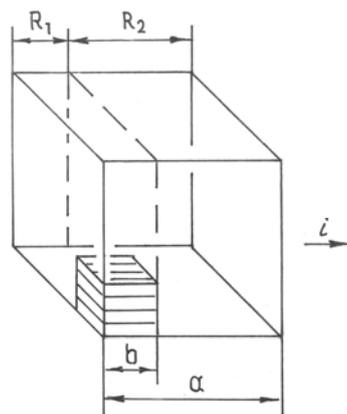


Рис. 2. Структурная ячейка материала с одинаковыми включениями кубической формы

С учётом того, что $\eta = \frac{b^3}{a^3}$ (откуда $b = a\sqrt[3]{\eta}$), а

также того, что $R = \rho \frac{a}{\rho_c}$ (откуда $\rho = aR$), преобразуем (1) к виду:

$$\rho = \rho_a \left[1 - \sqrt[3]{\eta} + \frac{\sqrt[3]{\eta}}{1 + \left(\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1\right)(\sqrt[3]{\eta})^2} \right], \quad (2)$$

где ρ – удельное электросопротивление рассматриваемого материала.

При предельных значениях величины ρ_a/ρ_c уравнение (2) упрощается к виду асимптот, к которым приближается зависимость $\rho(\eta)$ при стремлении ρ_a/ρ_c к нулю (при высоком удельном электросопротивлении включений) или к бесконечности (при высоком удельном электросопротивлении матрицы):

$$\rho = \rho_a \left[1 - \sqrt[3]{\eta} + \frac{\sqrt[3]{\eta}}{1 - (\sqrt[3]{\eta})^2} \right] \text{ при } \rho_a/\rho_c = 0, \quad (2')$$

$$\rho = \rho_a \left(1 - \sqrt[3]{\eta} \right) \text{ при } \rho_a/\rho_c = \infty. \quad (2'')$$

Уравнение (2) позволяет вычислить один из входящих в него параметров по известным значениям других параметров. Оно может быть преобразовано к виду кубического уравнения по отношению к $\sqrt[3]{\eta}$:

$$\left(\sqrt[3]{\eta}\right)^3 + \left(\frac{\rho}{\rho_a} - 1\right)\left(\sqrt[3]{\eta}\right)^2 + \frac{\frac{\rho}{\rho_a} - 1}{\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1} = 0. \quad (2''')$$

Уравнение (2''') может быть решено численными методами с нахождением η по заданным параметрам: ρ , ρ_a и ρ_c .

Подобным образом выводились уравнения электропроводности и других материалов (см. рис. 1, б-д), структурные ячейки которых показаны на рис. 3 и 4. (K и k – коэффициенты, смысл которых ясен из рисунков, $K > 1$ и $k > 1$).

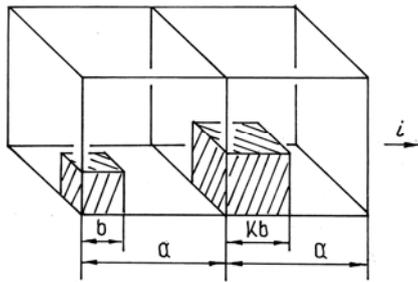


Рис. 3. Две соседние структурные ячейки материала с неодинаковыми размерами включений кубической формы

Для материала с неодинаковыми размерами включений кубической формы $\eta = \frac{b^3 + Kb^3}{2a^3}$,

откуда $b = a \sqrt[3]{2} \frac{\sqrt[3]{\eta}}{\sqrt[3]{1+K^3}}$, найдём

электросопротивление двух соседних последовательно соединённых структурных ячеек. Разделив результат на 2, получим усреднённое значение электросопротивления одной структурной ячейки, после чего найдём удельное электросопротивление ρ_2 рассматриваемого материала:

$$\rho_2 = \rho_a \left[1 - \frac{\sqrt[3]{2}}{2} (1+K) \frac{\sqrt[3]{\eta}}{\sqrt[3]{1+K^3}} + \frac{\sqrt[3]{2}}{2} \frac{\sqrt[3]{\eta}}{\sqrt[3]{1+K^3}} + \frac{1 + (\sqrt[3]{2})^2 \left(\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1\right) \left(\frac{\sqrt[3]{\eta}}{\sqrt[3]{1+K^3}}\right)^2}{1 + K^2 (\sqrt[3]{2})^2 \left(\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1\right) \left(\frac{\sqrt[3]{\eta}}{\sqrt[3]{1+K^3}}\right)^2} \right]. \quad (3)$$

Отметим, что в этом случае $Kb \leq a$ и η имеет критическое значение η_k , при превышении которого рост второй фазы происходит только за счёт роста меньших включений (при этом K уменьшается к единице, а значения ρ_2 приближаются к значению ρ материала с одинаковыми включениями кубической формы при том же η): $\eta = \frac{b^3 + Kb^3}{2a^3} \leq \frac{1+K}{2K^3} = \eta_k$.

Например, при $K = 1,2$ $\eta_k = 0,64$; при $K = 1,5$ $\eta_k = 0,37$; при $K = 2$ $\eta_k = 0,19$.

Для материала с включениями удлинённой формы, учитывая, что $\eta = \frac{kb^3}{a^3}$, получим выражения для удельных электросопротивлений ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} структурных ячеек с продольным и поперечным расположением включений соответственно:

$$\rho_{\parallel} = \rho_a \left[1 - \frac{k}{\sqrt[3]{k}} \sqrt[3]{\eta} + \frac{\frac{k}{\sqrt[3]{k}} \sqrt[3]{\eta}}{1 + \frac{1}{(\sqrt[3]{k})^2} \left(\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1\right) (\sqrt[3]{\eta})^2} \right], \quad (4)$$

$$\rho_{\perp} = \rho_a \left[1 - \frac{1}{\sqrt[3]{k}} \sqrt[3]{\eta} + \frac{\frac{1}{\sqrt[3]{k}} \sqrt[3]{\eta}}{1 + \frac{k}{(\sqrt[3]{k})^2} \left(\frac{\rho_a}{\rho_c} - 1\right) (\sqrt[3]{\eta})^2} \right]. \quad (5)$$

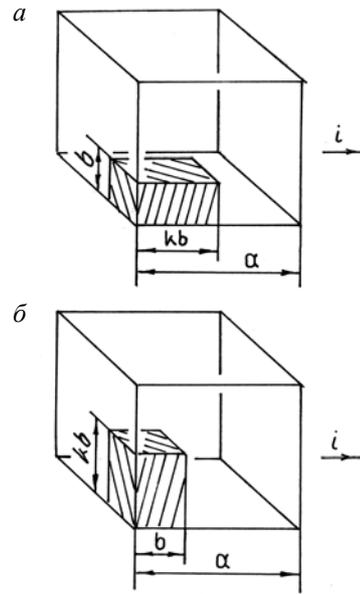


Рис. 4. Структурные ячейки материала с включениями удлинённой формы: а – удлинение вдоль направления электрического тока; б – удлинение поперёк направления электрического тока

Как и при вычислении ρ_2 , при вычислении ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} величина η имеет критическое значение η_k , при превышении которого форма частиц второй фазы начинает приближаться к кубической, при этом k уменьшается к единице, а значения ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} приближаются к значению ρ материала с одинаковыми включениями кубической формы при том же η . Так как $kb \leq a$, то $\eta = \frac{kb^3}{a^3} \leq \frac{1}{k^2} = \eta_k$.

Например, при $k = 1,2$ $\eta_k = 0,69$; при $k = 1,5$ $\eta_k = 0,44$; при $k = 2$ $\eta_k = 0,25$.

При равномерном распределении направления включений второй фазы удлинённой формы по направлениям трёх ортогональных рёбер структурной ячейки (см. рис. 1,д) удельное электросопротивление материала вычисляется как усреднённое значение: $(\rho_{\parallel} + \rho_{\perp} + \rho_{\perp})/3$.

Отдельно была рассмотрена электропроводность зернистого материала с межзёрнными границами заданной толщины d (рис. 5).

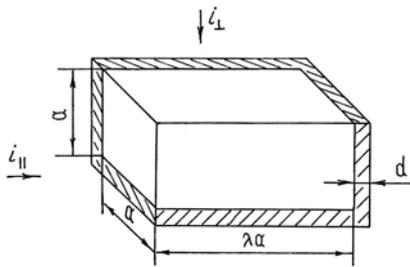


Рис. 5. Структурная ячейка зернистого материала

В предположении изотропности материалов обеих фаз (зерна и межзёренной границы) могут быть вычислены электросопротивления $R_{\lambda\parallel}$ и $R_{\lambda\perp}$ структурной ячейки зернистого материала в направлениях, параллельных и перпендикулярных ребру λa соответственно (λ – коэффициент, смысл которого понятен из рисунка).

$$R_{\lambda\parallel} = \frac{\rho_c}{a} \left[\frac{\lambda}{1 + \left(\frac{\rho_a}{\rho_c}\right)^{-1} \left(2 + \frac{d}{a}\right) \frac{d}{a}} + \left(\frac{\rho_a}{\rho_c}\right) \frac{\frac{d}{a}}{\left(1 + \frac{d}{a}\right)^2} \right], \quad (6)$$

$$R_{\lambda\perp} = \frac{\rho_c}{a} \left[\frac{1}{\lambda + \left(\frac{\rho_a}{\rho_c}\right)^{-1} \left(\lambda + 1 + \frac{d}{a}\right) \frac{d}{a} + \left(\frac{\rho_a}{\rho_c}\right) \frac{\frac{d}{a}}{\left(1 + \frac{d}{a}\right) \left(\lambda + \frac{d}{a}\right)}} \right], \quad (7)$$

где ρ_c и ρ_a – удельные электросопротивления зерна и межзёренной границы соответственно (при $\lambda=1$ уравнения (6) и (7) совпадают).

Используя выражения (6) и (7), можно сравнить удельные электросопротивления рассматриваемого материала $\rho_{\lambda\parallel}$ и $\rho_{\lambda\perp}$ в направлениях, параллельных и перпендикулярных ребру $c = \lambda a$ (см. рис. 5). Учитывая то, что $R_{\lambda\parallel}$ и $R_{\lambda\perp}$ вычислены для структурных ячеек, которые имеют разное сечение перпендикулярно направлению течения тока и разную длину по направлению течения тока, запишем:

$$\rho_{\lambda\parallel}/\rho_{\lambda\perp} = (R_{\lambda\parallel}/\frac{\lambda a + d}{a + d}) / (R_{\lambda\perp}/\frac{\lambda a + d}{a + d}) = (R_{\lambda\parallel}/R_{\lambda\perp}) \left(\frac{\lambda + \frac{d}{a}}{1 + \frac{d}{a}} \right)^2. \quad (8)$$

Если $d \ll a$, то

$$\rho_{\lambda\parallel}/\rho_{\lambda\perp} = (R_{\lambda\parallel}/R_{\lambda\perp})/\lambda^2. \quad (9)$$

При увеличении d/a значение делителя в (8) стремится к единице.

Выражения (8) и (9) являются показателями анизотропии удельного электросопротивления рассматриваемого материала в указанных направлениях. Они позволяют вычислять один из параметров (например d/a , с последующим вычислением объёмной доли границ зёрен) по значениям других параметров.

В качестве примеров, с помощью уравнений (2), (2') и (2''), а также (3)-(9) были сделаны вычисления электропроводности рассматриваемых материалов при некоторых значениях геометрических и электрических параметров (рис. 6 и табл. 1-3). Графики зависимости электропроводности от объёмной доли второй фазы для материала с включениями (см. рис. 6) имеют тот же характер, что и графики этой зависимости для материала со второй фазой в виде непрерывных волокон [10]. В табл. 1 выделяются значения отношения ρ_{\parallel}/ρ (с отклонением от единицы до 8% при $k=1,5$), меньше отличаются от единицы отношения $(\rho_{\parallel} + \rho_{\perp} + \rho_{\perp})/3\rho$, ρ_{\perp}/ρ и ρ_2/ρ – перечислены в порядке приближения к единице. Отметим, при выполнении сравнительных вычислений (см. табл. 1-3) параметры ρ_a и ρ_c входят в расчёты только в виде отношения ρ_a/ρ_c , что упрощает анализ результатов.

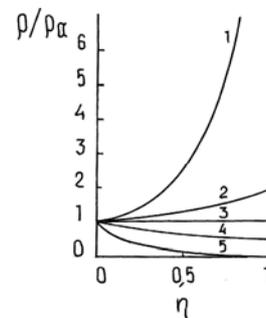


Рис. 6. Удельное электросопротивление ρ материала с одинаковыми включениями кубической формы по отношению к удельному электросопротивлению ρ_a матрицы в зависимости от объёмной доли η включений при различных значениях ρ_a/ρ_c : 1 – асимптота при $\rho_a/\rho_c=0$ (при $\eta=1$ $\rho/\rho_a=\infty$); 2 – $\rho_a/\rho_c=0,5$ (при $\eta=1$ $\rho/\rho_a=\rho_c/\rho_a=2$); 3 – $\rho_a/\rho_c=1$ ($\rho/\rho_a=1$); 4 – $\rho_a/\rho_c=2$ (при $\eta=1$ $\rho/\rho_a=\rho_c/\rho_a=0,5$); 5 – асимптота при $\rho_a/\rho_c=\infty$ (при $\eta=1$ $\rho/\rho_a=0$). (По уравнениям (2), (2') и (2''))

Таблица 1

Удельное электросопротивление материалов со структурными особенностями по отношению к электросопротивлению материала с одинаковыми включениями в зависимости от объёмной доли η включений ($\rho_a/\rho_c = 2$, $K = k = 1,5$)

η	ρ_2/ρ	ρ_{\parallel}/ρ	ρ_{\perp}/ρ	$(\rho_{\parallel} + \rho_{\perp} + \rho_{\perp})/3\rho$
0	1	1	1	1
0,2	1,01	1,04	1,01	1,02
0,37 = η_K	1,01	1,07	1,03	1,04
0,44 = η_k	-	1,08	1,03	1,04

Таблица 2

Анизотропия удельного электросопротивления $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ материала с включениями удлиненной формы в зависимости от объёмной доли η включений ($\rho_a/\rho_c = 2$, $K = k = 1,5$) при изотропности материалов фаз

η	$\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$
0	1
0,2	1,02
0,4	1,05

Таблица 3

Анизотропия $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ удельного электросопротивления зернистого материала по направлениям, указанным на рис. 5, в зависимости от относительной толщины d/a межзёрненной границы при различных значениях ρ_a/ρ_c и λ (при изотропности материалов фаз)

d/a	$\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$			
	$\rho_a/\rho_c = 2$		$\rho_a/\rho_c = 10$	
	$\lambda = 2$	$\lambda = 10$	$\lambda = 2$	$\lambda = 10$
0,01	0,99	0,96	0,99	0,92
0,1	0,90	0,75	0,82	0,56

Итак, с помощью решёточной модели двухфазного материала (с включениями второй фазы в узлах) выведены уравнения, позволяющие анализировать зависимость удельного электросопротивления двухфазного материала от объёмной доли второй фазы, а также от формы и ориентации включений при заданных значениях электропроводности структурных элементов (матрицы, включений, межзёрненной границы). При подстановке в эти уравнения температурных зависимостей $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ они дают зависимость электропроводности материала и от температуры. Уравнения могут использоваться для нахождения объёмной доли η включений второй фазы по заданным значениям удельного электросопротивления фаз (ρ_a и ρ_c) и материала (ρ).

Используемая модель может быть полезна для расчёта протекания и других потоков через материалы со сложной структурой (например, для расчёта теплопроводности или магнитной проводимости материала; для расчёта проводимости фильтра, через который протекает газ или жидкость).

Автор благодарит доктора физ.-мат. наук Финкеля В.А., кандидата физ.-мат. наук Тихоновского М.А. и доктора техн. наук Лавриненко С.Д. за полезное обсуждение работы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Б.П. Яцишин, А.Г. Миколайчук, Д.М. Фреик, А.С. Байцар, Ю.К. Гореленко. Структура, электрические и магнитные свойства плёнок систем

РЗМ (Y, La, Sc)–Fe–Ge // *Неорганические материалы*. 2009, т. 45, №4, с. 434-439.

2. Л.П. Ляшенко, Л.Г. Щербакова, Д.А. Белов, А.В. Кнотко. Электропроводность наноструктурированного флюороподобного $\text{Sc}_4\text{Ni}_3\text{O}_{12}$ // *Неорганические материалы*. 2009, т. 45, №5, с. 598-603.

3. В.И. Графутин, Ю.В. Фунтиков, Н.О. Хмелевский. Исследование электронных свойств аморфных сплавов на основе железа при их кристаллизации // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (95)*. 2010, №1, с. 108-111.

4. И.В. Золотухин. Нанокристаллические материалы // *Соросовский образовательный журнал*. 1998, №1, с. 103-106.

5. Л.Е. Власенко, Г.М. Зелинский, А.П. Бровко, А.В. Романов. Контроль структурного состояния быстрозакалённых из расплава аморфных металлических сплавов // *Металлофизика и новые технологии*. 1996, т. 18, №12, с. 55-60.

6. T. Itoh, H. Uchikawa. Effects of coexisting non-superconducting phase on superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *J. Appl. Phys.* 1989, v. 66, №10, p. 4900-4902.

7. D.S. Smith, S. Suasmoro, C. Gault, F. Cailland, A. Smilt. Influence of grain size and stoichiometry on the electrical behaviour of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // *Rev. Phys. Appl.* 1990, №25, p. 61-66.

8. Т.Ю. Бильгильдеева, В.Ф. Мастеров, С.Э. Хабаров, А.Н. Чурсинов. Электрофизические свойства ВТСП-композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}/\text{ZrO}_2$ // *Сверхпроводимость: физика, химия, технология*. 1990, т. 3, №9, с. 2117-2120.

9. В.Э. Гасумянц, С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, С.А. Лыков, В.А. Поляков, С.Э. Хабаров. О возможности определения особенностей гранулярной структуры висмутовых ВТСП-керамик по их электрическим и магнитным свойствам // *Сверхпроводимость: физика, химия, технология*. 1991, т. 4, №3, с. 586-593.

10. А.И. Сомов, М.А. Тихоновский. *Этектические композиции*. М.: «Металлургия», 1975, 304 с.

Статья поступила в редакцию 05.07.2013 г.

РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДВОФАЗНОГО МАТЕРІАЛУ ЗА ДОПОМОГОЮ ГРАТОВОЇ МОДЕЛІ

О.І. Кравченко

За допомогою ґратової моделі двофазного матеріалу (з включеннями другої фази у вузлах) виведено рівняння, які дозволяють аналізувати залежність питомого електроопору матеріалу від об'ємної частки включень другої фази, а також від форми та орієнтації включень при заданих значеннях електропровідності структурних елементів (матриці, включень, міжзеренної межі).

CALCULATION OF TWO-PHASE MATERIAL RESISTIVITY USING SCREEN MODEL

A.I. Kravchenko

Using screen model of two-phase material (with inclusions of second phase in sites) equations for analysis of dependence of two-phase material resistivity from volume part of second phase and from shape and orientation of inclusions are concluded (when resistivity of structure elements such as matrix, inclusions, crystal boundary are given).