

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ

НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС «ФАН ВА ТАРАҚЏИЁТ»

на правах рукописи

УДК 621.315, 621.316.86

УМАРОВ АБДУСАЛАМ ВАХИТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ РЕЗИСТИВНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.**

02.00.16 – Химия и технология композиционных материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Ташкент – 2007

Работа выполнена в научно-технологическом комплексе «Фан ва тара==иёт» Ташкентского Государственного Технического Университета им. Абу Райхана Беруни и Национальном Университете Узбекистана им. М. Улугбека.

Научный консультант

**Доктор технических наук,
профессор, академик АН РУз
Сойибжон Садикович Негматов**

Официальные оппоненты:

**Доктор химических наук,
профессор, академик АН РУз
Мирходжи Аскарлович Аскарров**

**Доктор химических наук,
профессор
Комил Холикович Розиков**

**Доктор технических наук,
доцент
Ахмаджан Ибадуллаев**

Ведущая организация

**Научно-исследовательский институт
«Микроэлектроники»
ассоциации «Узэлтехсаноат» РУз**

Защита диссертации состоится «___» _____ 2007 г. в ____ час. на заседании специализированного совета Д.067.50.01 по присуждению ученой степени доктора наук при научно-технологическом комплексе «Фан ва тара==иёт» по адресу: 100174, г. Ташкент, ул. Мирза /олиб, 7^а.
E-mail: polycom@osiyo.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке научно-технологического комплекса «Фан ва тара==иёт»

Автореферат разослан «___» _____ 2007 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

М.Г. Бабаханова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Основные направления экономического и технического развития Республики Узбекистан предусматривают развития производства новых полимерных и композиционных материалов и изделий из них с комплексом заданных свойств. Это связано с тем, что в ряде отраслей современной техники на сегодняшний день возникла потребность в материалах, сочетающих в себе электрические свойства металлов и физико-механические, технологические свойства полимеров. В этом аспекте крайне **актуальным** становится разработка принципиально нового подхода к созданию резистивных композиционных материалов и изделий с использованием различных по природе и структуре как связующих, так и наполнителей. Для вышеуказанных целей рациональное и эффективное использование местных и вторичных сырьевых ресурсов Республики Узбекистан открывает широкие перспективы создания полупроводниковых материалов со специальными свойствами, способными эксплуатироваться в условиях Центральной Азии. Изучение закономерностей формирования структуры резистивных композиционных материалов позволяет перейти от эмпирического к научно обоснованному подбору компонентов.

Степень изученности проблемы. Как показывает обзор литературы, в последних отсутствовали обоснованные представления о зонной структуре резистивных композиционных материалов, не существовало взаимосвязь между структурой и свойствами последних. Нет адекватного механизма проводимости. Все это, сдерживало разработку толсто пленочных резистивных композиций с требуемыми свойствами и низкой температурой спекания.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа проводилась в рамках исследований по теме «Исследование физических свойств гетерогенных полимерных полупроводников» (гос. регистрационный номер № 81018012) (1985-1990 гг.), «Разработка и исследование полимерных материалов с комплексом заданных свойств» (гос. регистрационный номер № 01870044) (1990-1999 гг.), программы ГНТП 3.4.10. «Комплексные исследования и разработка высокоэффективных технологий электроизоляционных материалов и изделий для машиностроительного и электротехнического комплекса» (2000-2002 гг.), 3Ф.19. «Создание физико-химических свойств энергосберегающей технологии получения конкурентоспособных электрокерамических материалов машиностроительного и электротехнического назначения на основе механоактивированного местного сырья и вторичных ресурсов» (2002-2007гг).

Цель и задачи работы. Разработка научных основ создания резистивных композиционных материалов с использованием местных сырьевых ресурсов, установление закономерностей физико-химических и электрических свойств в зависимости от их состава, структуры компонентов и разработка на их основе эффективной технологии получения нового поколения резистивных изделий для электронной промышленности.

Поставленная цель была достигнута путем решения следующих **задач**:

- разработка научно-методических принципов получения резистивных композиционных материалов заданной структурой и свойств;
- исследование физико-химических свойств разрабатываемых композиционных материалов и создаваемых на их основе толсто пленочных резисторов;
- установление закономерностей изменения электрических свойств резистивных материалов в зависимости от состава и условий получения;
- определение термодинамических параметров получения резистивных композиционных материалов;
- разработка эффективной технологии получения резистивных материалов со специальными свойствами;
- определение практических и экономических аспектов технологии получения резистивных материалов и изделий.

Объект и предмет исследования. Неорганическая полимерная резистивная композиция с использованием местного сырья на основе $\text{СЦНК}+\text{RuO}_2$, $\text{СЦНК}+\text{CdO}$, $\text{СЦНК}+\text{SnO}_2$ и с добавлением других оксидов. Толсто пленочные резисторы, изготовленные на основе разработанных паст. Полимерная композиция на основе фторопласта $\text{Ф-42}+\text{RuO}_2$, $\text{Ф-42}+\text{CdO}$, $\text{Ф-42}+\text{SnO}_2$. Модифицированный минеральный наполнитель на основе каолина и термообработанного полиакрилонитрила. Научно-методические принципы поиска компонентов толсто пленочных резистивных композиций. Механизм электропроводности композиционных материалов. Разработка эффективной технологии получения резистивных материалов.

Основные положения, выносимое на защиту: путем экспериментальных исследований, обобщения и интерпретации их результатов решена научная проблема обоснования новой технологии создания композиционных резистивных материалов с управляемыми термодинамическими условиями и комплексом заданных физико-химических свойств. Новым научным направлением является методология подбора модифицированных полупроводниковыми пирополимерами минеральных наполнителей, что позволяет создать новый класс композиционных материалов и изделий из них.

Научная новизна заключается в следующем:

- впервые разработаны новые составы и технологии низкотемпературного спекания для получения резистивных композиций на основе местных и вторичных сырьевых ресурсов;
- на основе физико-химических исследований выяснено, что в процессе спекания резистивной композиции происходит физическое взаимодействие между токопроводящей и связующей фазой;
- установлены закономерности изменения электрических свойств резистивных композиций в зависимости от их состава и структуры, предложен предположительный механизм проводимости;
- впервые обнаружен обратимый эффект переключения в температурной зависимости электропроводности и теплопроводности полимерных композиций с металлооксидными наполнителями (выше критической концентрации

наполнителя и высоких температурах измерения). Данный эффект объяснен тепловым расширением полимера и обрывом скелета бесконечного кластера, образующегося из частиц наполнителя;

- впервые получены модифицированные минеральные наполнители привитой полимеризацией акрилонитрила на поверхности частиц минерального наполнителя с последующей термообработкой. На основе полученных модифицированных минеральных наполнителей разработаны полимерные композиции с заданными функциональными свойствами. Определена оптимальная концентрация минерала в модифицированном минеральном наполнителе, при которой весь полимер на поверхности его частиц переходит в межфазный слой;

- впервые показана возможность получения нового класса резистивных композиционных материалов на основе стеклоцемента СЦНК-77-2 и модифицированных минеральных наполнителей.

В диссертации решена важная задача – разработка технологии создания нового поколения резистивных композиционных материалов, а на их основе – нового класса современных резистивных изделий для электронной промышленности с рациональным и эффективным использованием местных и вторичных сырьевых ресурсов Республики.

Практическая значимость работы.

Разработаны состав композиции и технология получения резисторов при 450 °С (против 850°С) на основе стеклоцемента СЦНК-77-2+оксид кадмия, СЦНК-77-2+двуокиси рутения, разработан опытно-производственный технологический регламент (ОПТР-2007-ЛМХТ-95-07).

- Разработана полимерная резистивная композиция на основе фторопласта Ф-42+оксид кадмия, Ф-42+двуокиси рутения, Ф-42+оксида сурьмы, Ф-42+оксида марганца.

- Разработана технология изготовления бинарных и модифицированных наполнителей, которые могут быть использованы в качестве рабочего тела (наполнителей) для низкотемпературных нагревательных элементов и резисторов.

Проведенные исследования по выпуску опытно-промышленных партий резисторов и анализ их результатов дали возможность разработать опытно-производственные технические условия (ОПТУ-06-2007) на изготовление, поставку и приемку толстопленочных композиционных резисторов.

В работе использованы методы математического моделирования и планирования экспериментов, обеспечивающие возможности выбора оптимального состава композиций и основных параметров технологического процесса получения из них резисторов.

Реализация результатов исследования. В результате производственного апробирования получены толстопленочные резисторы на основе разработанных композиций. Свойства полученных их основе изделий соответствуют требованиям ОПТУ-06-2007.

Результаты научных разработок и опытно-промышленных испытаний были апробированы на NTTS «Композит» и в НИИ «Микроэлектроника» Элтехпрома

Республики, выпущены опытные партии резистивных композиций. Ожидаемый экономический эффект составляет 132 млн. сум в год (по тарифным ставкам на сырье и продукты на январь 2006 г.).

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были доложены и обсуждены на: XII Всесоюзном совещании по теории полупроводников, (Киев, 1985), Всесоюзной научно-технической конференции «Перспективы развития исследований в области свойств углерода и материалов на его основе» (г.Киржач, 1985), Международной конференции «Органические материалы для электроники и приборостроения» (Ташкент, 1987), Научной конференции «Приборы и средства автоматизации научных исследований и народного хозяйства» (Москва, 1990), Международной конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП-92» (Москва, 1992), Научно-технической конференции «Актуальные проблемы полупроводниковых структурных элементов» (Фергана, 1992), Международной конференции «Макро-92» (Ташкент, 1992), 1-й Международной научной конференции «Новые материалы и приборы» (Ташкент, 1994), Международном совещании по проблеме «Новые перспективные материалы и технологии» (Ташкент, 1994), научной конференции по проблемам полимеров (Ташкент, 1995), Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Ташкент, 2002), Республиканской научно-технической конференции «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве» (Ташкент, 2005), Международной конференции «Неравновесные процессы в полупроводниках и полупроводниковых структурах» (Ташкент, 2007 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 67 печатных работах, в том числе получено одно авторское свидетельство.

Личный вклад автора состоит в постановке исследований, непосредственном участии в их проведении, анализе, интерпретации и обобщении полученных экспериментальных результатов. Автору также принадлежит решающая роль в выборе направления исследований, разработке экспериментальных подходов и обобщении полученных научно-практических результатов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, общих выводов и приложения. Работа изложена на 302стр. компьютерного текста, включая 146 рисунков, 38 таблиц и списка использованной литературы из 296 наименований.

Автор выражает глубокую признательность покойному доктору физико-математических наук, профессору Магруппову М.А. и доктору физико-математических наук, профессору Абдурахманову У. за ценные советы и замечания в процессе выполнения данной диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ диссертации, на основе критического анализа литературных материалов обосновано направление поиска разработки научных основ создания композиционных материалов для получения толсто пленочных резисторов.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена выбору и обоснованию объектов для исследований и методики исследования.

В качестве основных компонентов резистивной композиции были выбраны различные стекла. Стекла 279-2, С82-3, Б-17, Б-31, Б-32 и С82-К были выбраны нами для испытаний по содержанию стеклообразующих (SiO_2 и B_2O_3) и по содержанию добавок, влияющих на тип и величину проводимости (CuO , MnO , Fe_2O_3) . (см. табл. 1). Приведенные здесь величины характеризуют процентный состав шихты по весу. Среди этих стекол

Таблица 1

Процентное соотношение окислов в различных стеклах

Окислы	Стекла					
	279-2	С82-3	Б-17	Б-31	Б-32	С82-К
SiO	30,7	10,73	33,0	25,0	25	4,5
B_2O_3	5,2	15,1	—	—	—	16,5
PbO	26,3	72,3	67,0	68,0	68,0	54,9
Al_2O_3	0,6	1,63	—	—	—	—
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	18,0
CuO	—	—	—	2,0	—	—
MnO	—	—	—	—	2,0	—
BaO	24,2	—	—	5,0	5,0	5,0
CdO	—	—	—	—	—	1,0
CaO	5,8	—	—	—	—	—
MgO	1,3	—	—	—	—	—
ZnO_2	2,8	—	—	—	—	—
SrO	3,1	—	—	—	—	—
WO_3	—	—	—	—	—	1,0
Стеклообра зующее	35,9	25,83	33,0	25,0	25,0	21,0

наиболее простым по составу является стекло Б-17, разработанное для резистивных композиций с высоким электрическим сопротивлением, а стекло С82-К - для композиций с низким температурным коэффициентом сопротивления. В таблице 2 приведены измеренные нами в лаборатории параметры этих стекол. Было также рассмотрено влияние длительности обжига на сопротивление и температурный коэффициент сопротивления резистивных композиций при фиксированной $T_{\text{вж}} = 850^\circ\text{C}$. Показано, что при

длительности вжигания более 20 минут параметры резистивного слоя практически не меняются, что согласуется с оценкой времени слияния двух капель стекла по радиусу, вязкости и поверхностному натяжению. Поэтому дальнейшие процессы вжигания проводились в течение 20 минут при температуре 850⁰С для стекол 279-2, С82-3 и С82-К и при 700⁰С для Б-17, Б-31 и Б-32.

Таблица 2

Основные параметры выбранных стекол

Параметры	Стекла					
	279-2	С82-3	Б-17	Б-31	Б-32	С82-К
$T_{разм}, ^0C$	630	470	650	510	520	480
$КТЛР \cdot 10^7 \cdot ^0C$	72	82	71	87	82	82
Плотность, $г/см^3$	3,9 ÷ 4,3	5,35	4,91	5,58	5,48	4,05

где $T_{разм}, ^0C$ - температура размягчения стекла, $КТЛР \cdot 10^7 \cdot ^0C$ - коэффициент температурного линейного расширения.

Как было сказано выше, одной из задач диссертации была разработка резистивной композиции с более низкой ($\approx 450^0C$) температурой спекания, с широким диапазоном сопротивлений и температурным коэффициентом сопротивления не выше $1300 \cdot 10^{-6} \text{ } гpaд^{-1}$, произведенной на основе местного сырья. В ходе нашего исследования было установлено, что ни один из ранее известных и используемых компонентов резистивных композиций не подходит для создания толстопленочной резистивной композиции с требуемыми характеристиками.

Экспериментальная работа показала, что температура кристаллизации композиции может быть снижена до 450⁰С путем добавления концентрата циркона (КЦН) (24 ÷ 30 вес,%) в стеклоцемент СЦНК-99-1, состоящий из (вес, %): окись свинца PbO - 78 ÷ 80%; окись бора B_2O_3 - 7 ÷ 8%; двуокись кремния SiO_2 - 1 ÷ 3%; окись алюминия Al_2O_3 - 0,5 ÷ 1%; окись марганца MgO - 0,3 ÷ 1%; двуокись церия CeO_2 - 0,5 ÷ 1%; окись цинка ZnO - 8 ÷ 10%, среди которых кристаллизатором является окись цинка. Эту позволило использовать данную основу в качестве связующего.

В соответствии с вышеуказанным в качестве основной компоненты резистивной композиции в экспериментах была использована неорганическая полимерная композиция СЦНК-77-2.

Проведенные исследования электрических характеристик, таких как влияние на электропроводность температуры, частоты и приложенного напряжения, времени, частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости показывают возможность использования стеклоцемента СЦНК-77-2 в качестве связующего для резистивных композиций. Рассмотрены структурные характеристики стеклоцемента СЦНК-77-2. Рентгеновские дифрактограммы стеклоцемента

СЦНК-77-2 до спекания и после спекания выявили аморфное гало в области углов меньше 35° и набор дифракционных пиков с $d = 4,40; 3,27; 2,63; 2,51; 2,05; 1,71 \text{ \AA}$ и др. Малая интенсивность этих пиков указывает на небольшое количество кристаллической фазы.

Для изучения фазовых превращений и потери массы в процессе спекания проводилось исследование стекол СЦНК-77-2 на дериватографе (Derivatigraf-1500). Изучали зависимость потери массы образца от температуры в сочетании с характером изменения кривых дифференциально-термического анализа (ДТА). Установлено, что при нагреве образца до 1000°C наблюдается очень маленькая потеря веса. Это свидетельствует о том, что в процессе, происходящем в этом интервале масса почти не изменяется. Незначительная потеря веса наблюдается после 400°C . Как видно из кривой ДТА, при температуре $360\text{--}380^\circ\text{C}$ появляется эндотермический эффект, обусловленный началом размягчения стекла. Второй эндотермический процесс, происходящий при температуре 430°C , видимо связан с образованием кристаллических фаз.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что все материалообразующие процессы происходят до температуры 450°C , поэтому данное стекло можно использовать в качестве связующего резистивных композиций с температурой спекания 450°C . На электронно-микроскопических снимках спеченных образцов стеклоцемента СЦНК-77-2 видно однородное в основном аморфное тело, а также нитеобразные комки. Эти снимки свидетельствуют о мелкодисперсности частиц стеклоцемента. Для определения дисперсности частиц порошка стеклоцемента была построена гистограмма распределения частиц порошка по размерам. Оказалось, что более 60% частиц имеет размер от 0,3 до 1,0 мкм и около 25% от 1,0 до 2,4 мкм. Это свидетельствует о том, что частицы стекол немного больше по размерам, чем частицы порошков двуокиси рутения и оксида кадмия.

Так как в резистивных композициях необходим токопроводящий наполнитель, то в качестве последнего наиболее подходящими являются оксиды переходных металлов: двуокись рутения, окись кадмия и т.д.

Хорошее расщепление $K\alpha$ дублетов на рентгенограммах образцов, полученных при термообработке $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ при 800°C , свидетельствует об их равновесности. Напротив, линии рентгенограмм порошков, полученных при термообработке $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ при 500°C , сильно размыты, что свидетельствует о неомогенности, искажении кристаллической решетки и неравновесности состава. Все рентгенограммы соответствуют структуре типа рутил. Как видно из дифрактограмм, линии двуокиси рутения для образцов, спеченных при 500°C , шире, чем для образцов, спеченных при 800°C . Это является еще одним доказательством большей дисперсности частиц RuO_2 - 500°C , чем частиц RuO_2 - 800°C . Структура синтезированных порошков, определенная по рентгенограммам, меняется с изменением температуры синтеза. С ростом температуры возрастает степень кристалличности, а размеры кристаллитов увеличиваются от $130 \text{ \AA}$ при 500°C до $290 \text{ \AA}$ при 800°C . Кроме того, в порошках, синтезированных при 800°C , существуют дифракционные линии с

$2\theta = 83^{\circ}50', 88^{\circ}15'$ и $97^{\circ}30'$, которые почти незаметны в рентгенограммах порошков, синтезированных при 500°C , а остальные линии сдвинуты на $\Delta 2\theta = 50^{\circ}$ в области больших углов. Исследования показали, что по свойствам RuO_2 - 500°C более устойчив к внешним воздействиям, чем RuO_2 - 800°C . Слабая температурная зависимость проводимости резистивной композиции при использовании RuO_2 - 500°C в качестве проводящей фазы позволяет получать из него более термостабильные резистивные элементы.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ рассмотрены вопросы **исследования физико-химических свойств вновь разработанных толсто пленочных неорганических композиционных резисторов.**

Известно, что в технологии изготовления резисторов имеется две разновидности, т.е. тонко – и толсто пленочные виды резисторов. В связи с тем, что тонко пленочным резисторам были посвящены многие самостоятельные исследования, в нашей работе тонко пленочные резисторы не рассматриваются. Поэтому наши исследования проводились в основном в рамках технологии толсто пленочных резисторов.

При разработке новых толсто пленочных материалов мы стремились учитывать следующие требования к технологическим процессам: максимальная производительность, низкая себестоимость и устойчивость заданных технических параметров на выходе, которые имели значение на всех этапах производства от трафаретной печати до монтажа и испытания.

Установлено, что при использовании трафарета 12,5 см величина зазора должна составлять 0,6 мм. Если длина трафарета увеличится до 30 см, то величина зазора должна быть увеличена до 1,5 мм. Чтобы сохранить неизменными условия отрыва трафарета, при длине трафарета 60 см величина зазора должна выдерживаться равной 3 мм. Что касается предложенного обжига (в воздушной среде), то здесь следует обратить внимание на два новшества: первое - это снижение температуры обжигания композиции до 450°C , второе - это ускоренный обжиг («быстрый» профиль). Взаимодействие (химическое) стеклосвязки и токопроводящей фазы сильно влияет на электрические и механические свойства резисторов. Для детального анализа происходящих изменений, для изучения влияния размера частиц и их расположения на электрические свойства резисторов были проведены нами рентгенофазные, дифференциально термические, электронномикроскопические и другие исследования.

Для установления этого вопроса мы исследовали вышеуказанными методами резистивную композицию на основе двуокиси рутения, а также на основе оксида кадмия и стеклоцемента СЦНК-77-2. Для получения качественной картины мы применяли дифракцию рентгеновских лучей. Результаты показали, что эти пасты после обжига содержат в основном проводящую окисную и стеклянную фазу. Сравнение дифрактограмм образцов с различным количеством проводящей фазы (двуокиси рутения) показывает следующее:

- Линии двуокиси рутения становятся заметными на дифрактограммах с композитов, начиная с концентрации 15 вес.% . Эти линии довольно широкие, что говорит о ее дисперсности.

- Большинство линий на дифрактограммах совпадает с линиями двуокиси рутения и стеклоцемента СЦНК-77-2, меняется лишь их интенсивность. Это говорит о том, что химический состав приблизительно один и тот же, меняется только процентное соотношение компонентов.

Физико-химические изменения (экзотермические и эндотермические реакции, выделение скрытой теплоты и т.д.), происходящие в смеси проводящей фазы и стеклоцемента, проявляются в изменениях массы (испарение компонентов или присоединение, поглощение газов и влаги из воздуха), температуры тела в зависимости от температуры печи. Изменение массы и температуры взаимодействующих тел в процессе теплового воздействия регистрируются в виде дериватограмм.

Были исследованы дериватограммы смеси резистивных композиций на основе стеклоцемента и двуокиси рутения с различными процентными соотношениями. Как видно из эксперимента, с увеличением весового содержания токопроводящей фазы температура кристаллизации резистивной фазы снижается от 250°C до 195°C . При увеличении температуры выше температуры кристаллизации вплоть до 780°C в образцах с 2 %, 5 % 15 % весовым содержанием RuO_2 никакие химические процессы не происходят. И только для образца с содержанием 30 % двуокиси рутения при температуре 535°C наблюдается экзотермический эффект, причем данный эффект сопровождается заметной потерей массы. Экзотермические эффекты, наблюдающиеся при температурах $195^{\circ}\text{--}250^{\circ}\text{C}$, протекают без заметного изменения массы и являются процессом кристаллизации образовавшейся массы. В интервале температур $350^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{C}$ заметных изменений массы и тепловых эффектов не наблюдается. Это дает основание полагать, что при выбранном режиме термообработки резистивной композиции (450°C , 1 час, скорость подъема температуры не более 3 град./мин.) физико-химические процессы, обеспечивающие необходимые электрические свойства композита, успевают завершиться.

Чтобы разобраться в микроструктуре резисторов с помощью электронного растрового микроскопа исследовали структуру спеченных резисторов. На фотографиях видны значительная неоднородность и довольно большие пустоты в резисторах. Методом просвечивающей электронной микроскопии удалось выделить по крайней мере четыре характерные морфологические конфигурации частиц: 1 – отдельные бездефектные микрокристаллы размером 0,05–0,25 мкм или их агрегаты, состоящие из двух - трех зерен; 2 – произвольно изогнутые цепочки сросшихся микрокристаллов; 3 – объемные агрегаты в виде сложных дендритоподобных образований, ветвями которых является сrostки полиэдрических зерен крупностью 0,05–0,25 мкм; 4 – компактные образования с непрозрачной для электронов центральной частью (темные участки, не несущие информации), в которой просматривается небольшое количество отростков незначительных размеров.

Были измерены зависимости электросопротивления от размера зерен проводящей фазы и температуры для всех резисторов. В таблице 3 приведены значения холодного и горячего ТКС для исследованных композиционных толсто пленочных резисторов. Можно заметить, что при увеличении размера проводящих частиц величина холодного температурного коэффициента сопротивления уменьшается.

Таблица 3

Влияние дисперсности на холодный и горячий ТКС резистивных композиций на основе СЦНК-77-2, наполненного оксидом кадмия

D	Холодный ТКС	Горячий ТКС
A^0	$10^{-6}, ^\circ C^{-1}$	$10^{-6}, ^\circ C^{-1}$
100	-520	-320
150	-525	-335
200	-550	-350
250	-450	-320
300	-468	-340
500	-400	-345
700	-380	-355
1000	-350	-360

Нами также были исследованы электрофизические свойства и механизмы проводимости резистивных композиций на основе стекла и оксидов металлов.

Обработка данных эксперимента осуществлялась в рамках теории протекания с помощью следующей формулы концентрационной зависимости проводимости резистивных композиций на основе двуокиси рутения (оксида кадмия, оксида меди) и стеклоцемента СЦНК-77-2:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_2 \left[(V_{кр} - V_1) / V_{кр} \right]^{-q} \text{ при } V_1 < V_{кр}, \\ \sigma &= \sigma_0 \left[(V_1 - V_{кр}) / (1 - V_{кр}) \right]^t \text{ при } V_1 > V_{кр} \\ \sigma &= h^s \cdot \sigma_1, \text{ при } V_1 = V_{кр}, \end{aligned} \quad (1)$$

где σ_1 – проводимость наполнителя, σ_2 – проводимость связующего; $h = \sigma_2 / \sigma_1$, V_1 и V_2 – соответственно объемные доли наполнителя и связующего. Показатели степени t, q и s в (1), как и в теории фазовых переходов, названы критическими индексами, и их значения для трехмерных систем, соответственно, равны 1,70; 0,98; 0,62. Эти индексы связаны соотношением

$$q = t \left(\frac{1}{s} - 1 \right) \quad (2)$$

Если экспериментально найденные индексы удовлетворяют этому соотношению, то можно было бы применить теорию перколяции. Для определения их, экспериментальные результаты строились в координатах

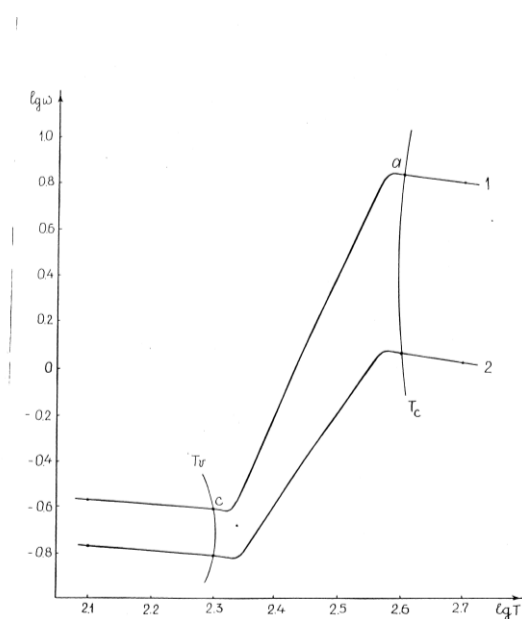
$\lg \sigma - \lg \left[\frac{V_{кр} - V_1}{V_{кр}} \right]$ и $\lg \sigma - \lg \left[\frac{V_1 - V_{кр}}{1 - V_{кр}} \right]$. Значения q и t оказались равным $q = 1,16$ и $t = 2,0$ для композиций с CdO . Методами теории протекания установили топологию сетки сопротивления (топологию бесконечного кластера). Было установлено, что:

во-первых, частицы наполнителя образуют плотноупакованные агломерат. Это вероятно связано с тем, что силы притяжения Ван-дер-Ваальса больше, чем силы отталкивания, обусловленные наличием молекулярных слоев;

во-вторых, малое значение соотношения между размерами проводящих и стеклянных частиц сдвигает порог проводимости по направлению к более низким значениям объемного содержания проводника;

в-третьих, внедрение стекла в промежутки между проводящими частицами приводит к появлению широкого разброса значений контактных сопротивлений. Это, в свою очередь, увеличивает градиент кривой зависимости проводимости от концентрации проводящей фазы.

Температурная зависимость приведенной энергии активации резистивной композиции на основе СЦНК-77-2+RuO₂.



При объемных долях наполнителя: 1 - 0,017; 2 - 0,034.

Рис. 1

Для более детального анализа механизма проводимости мы обработали температурную зависимость проводимости методом приведенной энергии активации, для которой используется следующее соотношение

$$w = \left(\frac{1}{T} \right) \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \equiv - \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg T} \quad (3)$$

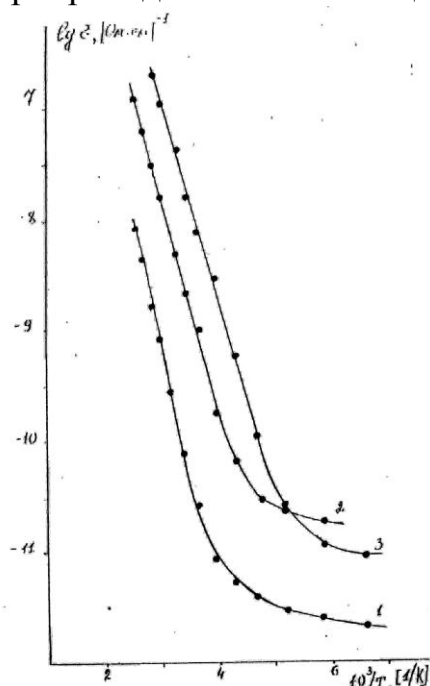
Этот метод был предложен А. Забродским для аморфных неорганических и органических полупроводников. В исследованной области $150^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{K}$ температур наблюдается три области с разным механизмом проводимости (рис.1): I – высокотемпературная, III – низкотемпературная, II – переходная область (находится между ними).

В высокотемпературной области при T выше T_c , наблюдается прямолинейная зависимость, между $\lg T$ и $\lg w$ с наклоном $\chi = 0,95$ соответствующая экспоненциальному закону с постоянной энергией активации. В низкотемпературной области при T ниже T_v также наблюдается прямая зависимость между $\lg T - \lg w$, с наклоном $\chi = 0,05$, где преобладающую роль играет механизм прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Соответственно для этих областей температурная зависимость проводимости описывается формулами:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4), \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\right] \quad (5)$$

Как показывают результаты эксперимента с повышением концентрации наполнителя область температур с механизмом прыжковой проводимости (низкотемпературная область) передвигается в сторону высоких температур.

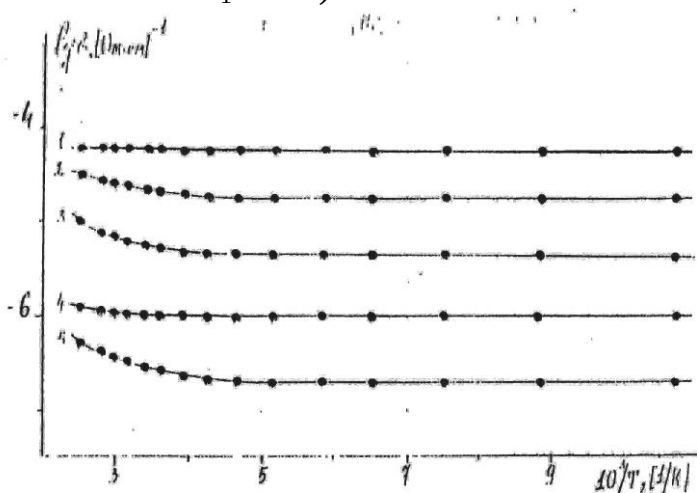
Температурная зависимость электропроводности композиции



при различных объемах наполнителя и типа стекла :
1,2–СЦНК-77-2+CuO
($V_1=0,37; 0,54$); 3–С-78-К+CuO
($V_1=0,54$)

Рис.2

Температурная зависимость электропроводности резистивной композиции СЦНК-77-2 +CdO (при $V_1=0.37$)



с различными добавками оксидов металлов :
1, 2, 5 – CuO, 3 – Sb₂O₃, 4 – MgO₂

Рис. 3

Разработана несколько композиций на основе трех компонентов, в которых в качестве добавки использовались оксиды меди, магния, сурьмы и др. Температурная зависимость этих резистивных композиций приведена на рис. 2, 3. Как видно из рис. 2 с добавлением добавок типа оксида меди уменьшается температурная зависимость электропроводности. При добавлении добавок типа оксида сурьмы (Sb_2O_3) и двуокиси магния улучшаются другие физико-химические характеристики. Например при добавлении двуокиси магния уменьшаются коэффициент напряжения и температурный коэффициент сопротивления, а при добавлении оксида сурьмы – сглаживаются частотные характеристики. Таким образом, как показывают (рис. 3) исследования, трехкомпонентные резистивные композиции являются лучшими, чем композиции на основе $\text{СЦНК-77-2} + \text{CdO}$, SnO_2 , MgO_2 , Sb_2O_3 и CuO . По проведенным исследованиям можно сделать вывод, что одновременное введение оксида меди и двуокиси марганца повышает стабильность резистивных слоев. При необходимости уменьшить положительный температурный коэффициент сопротивления рекомендуется вводить окись марганца в количестве достаточном для такой компенсации. При необходимости сместить температурный коэффициент сопротивления в область отрицательных значений вводится необходимое количество окиси меди. Целесообразность введение таких окислов как окись свинца, сурьмы кадмия, меди объясняется их большей легкоплавкостью и способностью растворять наибольшее количество электропроводящих окислов железа и сурьмы (окись ванадия сам по себе является легкоплавким и хорошо растворяется в фосфатном стекле).

Регулирование величины температурного коэффициента сопротивления можно осуществлять и другими способами. Например, в состав композиции или стекла, используемого для композиции, в зависимости от знака температурного коэффициента сопротивления композиции могут быть введены такие окислы, как двуокись марганца или меди. Двуокись марганца увеличивает отрицательный температурный коэффициент сопротивления и вводится для компенсации больших положительных температурных коэффициентов сопротивления. Окись меди смещает температурный коэффициент сопротивления в область положительных значений. Следовательно окись меди может использоваться для получения высокоомных составов, а двуокись марганца – низкоомных.

Высокая электропроводность порошков окиси кадмия (для плотноспеченных образцов $\sigma = 100 \div 150 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) и малая зависимость её от температуры позволяет использовать окись кадмия в качестве проводящего компонента для композиционных толстопленочных резисторов.

Далее в диссертации рассмотрены вопросы «Влияние внешних факторов на электрофизические свойства резистивных материалов». Исследования показали, что частота переменного поля влияет на сопротивление образца не меньше, чем температура, особенно при высоких частотах. Кроме того, на основе исследования частотной зависимости проводимости резистивной

композиции можно получить дополнительную информацию о механизме проводимости в переменном электрическом поле резистивных композиций.

Показано, что с повышением частоты переменного поля (f) от 10^2 до 10^7 Гц значение электропроводности композиции СЦНК+CdO растет, подчиняясь формуле

$$\sigma \propto f^S \quad (6)$$

Аналогичная зависимость проводимости от частоты электрического поля наблюдается и для других неупорядоченных систем. Значение степени S в (6) для резистивных композиций различной концентрации наполнителя определены дифференцированием кривых зависимости $\lg \sigma$ от $\lg f$. Как видно из рис. 4 в исследованном интервале частот в зависимости S от $\lg f$ имеются три области с разной частотной зависимостью: I – область слева от кривой «а», II – область частот, ограниченная кривыми «а» и «b», III – область справа от кривой «b». При частоте $f < f_a$ (слева от кривой «а») для образцов с $V_1 < V_c$ имеет место область линейной зависимости S от $\lg f$. Причем с увеличением объемной доли наполнителя значение S уменьшается и граница области смещается в сторону высоких частот. А для образцов с $V_1 > V_c$ в этой области $S = 0$, т.е. проводимость почти не изменяется с изменением частоты. При высоких частотах (справа от кривой «b») возникает область, где значения S порядка 2 и не зависят от частоты. Между этими областями находится область частот, которая является переходной областью.

Проведенный анализ зависимости S от $\lg f$ в рамках теории частотной зависимости проводимости неупорядоченных систем показывает, что при низких частотах $f < f_a$ в низконаполненных образцах характер зависимости электропроводности от частоты может быть описан мультиплетной моделью, согласно которой электрон за время полупериода колебания внешнего поля успевает совершить множество прыжков между локализованными состояниями. Характерной особенностью начала режима мультиплетных прыжков является рост показателя S с частотой. Частотная зависимость проводимости в этой области частот задается соотношением:

$$\sigma_N = \sigma_N' \frac{\pi}{2} \Omega \left\{ \ln \left(\frac{\pi}{2} \Omega \right) \right\}^{-2}, \quad (7)$$

где Ω - безразмерная величина. Параметр S в этой области монотонно растет с ростом частоты, стремясь к 1 по формуле

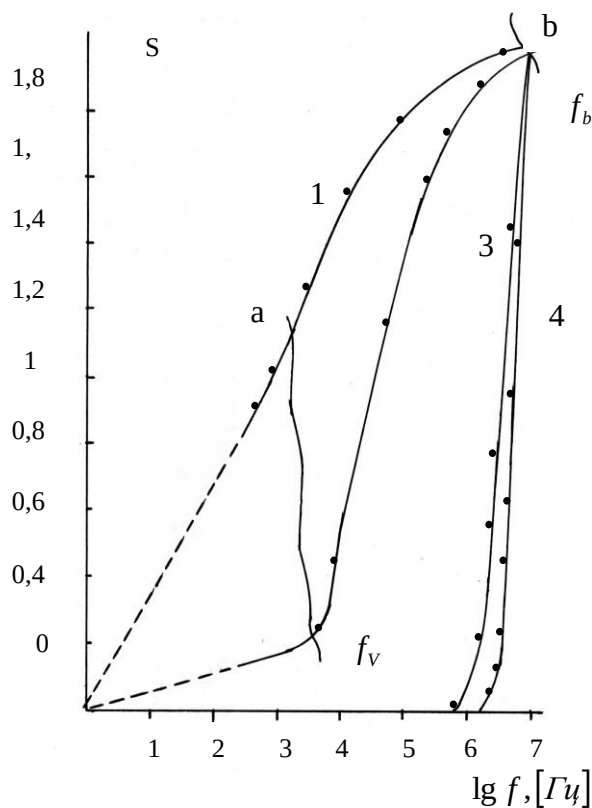
$$S = 1 - \frac{2}{\ln \Omega}, \quad (8)$$

Величина σ' , которая по (7) характеризует значение проводимости образца при критической частоте, в мультиплетной области может быть определена следующим образом. При $S = 0$ в уравнении (8) $\Omega = e^2$, тогда из формулы (7) получим

$$\sigma_{f_0} = \sigma \frac{\pi}{2} e^2 \left[\ln \left(\frac{\pi}{2} e^2 \right) \right]^{-2}, \quad (9)$$

где σ_{f_0} - величина проводимости образца при частоте f_0 , соответствующая значению $S=0$, при котором доминирует механизм проводимости мультиплетной модели. Значение f_0 определено экстраполяцией прямолинейной части зависимости S от f при $S \rightarrow 0$, σ_{f_0} – экстраполяцией к частоте f_0 . Близость экспериментальных результатов проводимости с расчетными при $f < f_a$ подтверждает предложенную модель.

Частотная зависимость степени S в (6) композиции СЦНК-77-2+ CdO



при различных объемах наполнителя : 1 – 0,23; 2 – 0,31; 3 – 0,37; 4 – 0,45 %.

Рис. 4

Такие же результаты получены для резистивных композиций на основе СЦНК-77-2 с добавлением оксидов магния, сурьмы, олова (MgO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2) и для 3-х компонентной композиции.

Для образцов с высокой концентрацией токопроводящей фазы до частоты f_c проводимость не зависит от частоты переменного поля. При частоте $f \geq f_c$ начинается высокочастотное пороговое возрастание проводимости за счет

связи активного и емкостного компонента тока. Для наших образцов, например, при $\rho_1 \approx 100 \cdot \text{Ом}, \varepsilon = 20, \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}$

$$f_c = (2\pi \cdot \varepsilon_{22} \varepsilon_0 \rho_1)^{-1} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ Гц} \quad (10)$$

Это хорошо соответствует частоте, при которой начинается резкий рост электропроводности высоконаполненных образцов в эксперименте.

Как видно из эксперимента в области $f > f_b$ (справа от кривой «b»)) значение $S \approx 2,0$. На основе исследований высокочастотной проводимости резистивных композиций можно заключить, что частотная зависимость проводимости резистивных композиций «СЦНК+оксид кадмия» при $f > f_b$ может быть описана парной моделью без участия фонона.

Таким образом, резистивные композиции «СЦНК+оксид кадмия» с концентрацией наполнителя выше порогового без изменения значения сопротивления могут быть использованы в переменном поле с частотой изменения поля $f < f_c (\approx 10^7 \text{ Гц})$.

Весьма необычным оказывается также поведение тангенса угла диэлектрических потерь для резистивных композиций на основе оксидов кадмия и стекла. Из концентрационных зависимостей $\text{tg}\delta$ для различных частот видно, что на любых частотах $\text{tg}\delta$ возрастает при $0 \leq V \leq V_c$, равен единице при $V = V_c$ и стремится к бесконечности при $V \rightarrow 1$. Частотное поведение тангенса угла потерь при различных концентрациях металлооксидной фазы резко меняется в критической точке. Качественно это соответствует преобразованию эквивалентной схемы $C - (R \parallel C)$ при $V < V_c$ (избыток диэлектрика) в эквивалентную схему $R - (C \parallel R)$ при $V = V_c$ (избыток металла с конечным удельным сопротивлением).

Все толстопленочные резистивные композиции обычно подвергаются кратковременным перегрузкам. При этом они могут претерпевать трансформации, приводящие к изменению сопротивления на величину порядка нескольких процентов, что в конечном счете может привести к большим перегрузкам, или даже внезапному отказу.

Изменения сопротивления под воздействием пульсации напряжения могут быть как положительными – в случае композиций с низкими удельными сопротивлениями (10 кОм/кв и менее), так и отрицательными – в случае композиций с высокими удельными сопротивлениями (существенно больше 10 кОм/кв). При каждом испытании резисторы подвергались воздействию 200 импульсов с напряжением пиков 250 В, которые получали с помощью разряда конденсатора емкостью 30 мкф. Величина партии при каждом испытании составляло 50 резисторов. Для резисторов, подвергшихся испытаниям, допускаемые изменения величины сопротивления (после испытаний) составляли менее 0,5%. Результаты испытаний показали важную роль в обеспечении стабильности длины резисторов (табл.4).

Таблица 4

Зависимость изменения сопротивления от пульсации напряжения

Удельное сопротивление	Длина, мм	Среднее изменение	Максимальное изменение	Минимальное изменение
100 кОм/кВ	1,25	-0,1	-0,3	-0,05
100 кОм/кВ	2,00	-0,1	-0,05	-0,05
10 кОм/кВ	1,25	-0,6	-0,90	-0,40
10кОм/кВ	2,00	-0,1	-0,07	-0,05

Исследования механического воздействия на электрические свойства резисторов установили, что:

- сопротивление уменьшается при сжатии и увеличивается при растяжении как в случае продольной, так и поперечной деформации;
- относительное изменение сопротивления линейно во всем интервале приложенных деформаций. Причем линии, проходящие через экспериментальные точки, пересекают нулевую координату, что отличается от результатов экспериментов, проведенных другими исследователями на различных резисторах;
- при деформации 800 ед. относительное изменение сопротивления имеет значение порядка $\pm 1\%$.

Относительное изменение сопротивления при сжатии и растяжении, приложенных нормально и параллельно направлению тока в композиционных резисторах на основе СЦНК-77-2+СdО при комнатной температуре.

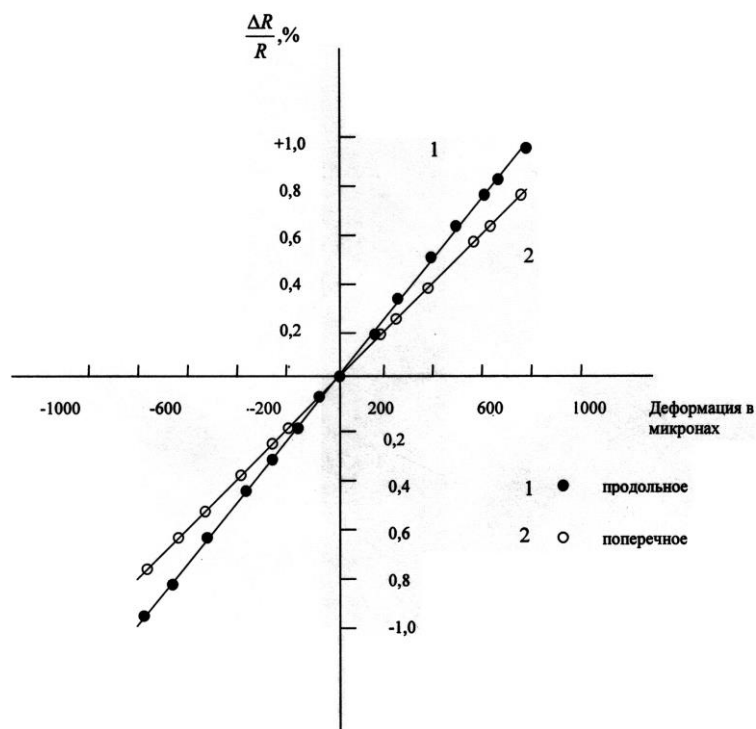


Рис. 5

Из исследований следует, что деформация не изменяет температурные характеристики резисторов. Действительно, форма кривой зависимости сопротивления от температуры и значение температуры, при которой исчезает отрицательное значение температурного коэффициента сопротивления, остаются неизменными при деформации.

Сравнительная оценка показывает, что толсто пленочные резисторы «СЦНК+СdО» обладают характеристиками, которые могут конкурировать с соответствующими характеристиками обычно применяемых тензодатчиков. Несмотря на то, что полупроводниковые тензодатчики превосходят толсто пленочные резисторы по тензочувствительности, последние имеют более низкие температурные коэффициенты сопротивления и температурную зависимость тензочувствительности (ТКТЧ). С другой стороны, при сравнимых значениях температурного коэффициента сопротивления и температурного коэффициента тензочувствительности, толсто пленочные резисторы обладают большей чувствительностью, чем металлические. Кроме того, стабильность толсто пленочных резисторов выше стабильности несплошных металло пленочных, напыленных или распыленных керметных резисторов. Указанные свойства представляют интерес с точки зрения применения толсто пленочных резисторов в качестве тензодатчиков при измерении силы, давления и вращательного момента.

В диссертации рассмотрены также вопросы влияния условий химических процессов, происходящих в ходе производства толсто пленочных резистивных композиций, на стабильность их электрических свойств.

Во время этого исследования толсто пленочные резисторы специально герметизировали пластмассой устаревшего типа, которая уже давно не применяется для герметизации из-за ее нестабильности. Однако в нашем случае она было выбрана для усиления изучаемых эффектов. Герметизированные таким образом резисторы подвергались затем воздействию тепла и влаги под электрической нагрузкой, чтобы вызвать повышенный дрейф сопротивления и аномальное поведение.

Было проведено сравнение характеристик резисторов со стеклянным покрытием и без него, а также характеристик негерметизированных резисторов, что позволило определить нормальный и аномальный дрейф резисторов и выявить эффективность глазирования с точки зрения подавления аномальных эффектов.

Испытательные образцы подвергались воздействию высокой температуры и влажности (табл. 5). в таких условиях, когда резисторы каждого образца находились через один с разностью потенциалов + 100 В и 0 В. После проведения испытаний некоторые образцы вскрывались для проверки, и проводились дополнительные эксперименты для подробного выяснения сферы распространения аномальных эффектов. Преимущества глазирования были очевидны даже при таком малом дрейфе.

В частности, глазирование уменьшало иногда довольно большие изменения, имевшие место при испытаниях в условиях 75⁰С и 85% влажности.

Таблица 5

Изменения номинальных значений сопротивлений после печати и обжига

Обозначение образцов	Поверхностное сопротивление композиции (Ом/кв)	Номинальное значение после печати и обжига	Значение после подгонки (+0,5%)
R _A	10	20	22
R _B	1000	2500	2750
R _C	10000	30000	34500
R _D	500000	1100000	1300000

Герметизация приводила к весьма значительному увеличению дрейфа толсто пленочных резисторов, тогда как негерметизированные образцы оставались стабильными после 500 часов различных испытаний. Таким образом, если требуется высокая надежность при низкой стоимости, правильный выбор состоит в исключении герметизации толстых пленок пластмассой. Вместо этого надежность достигается простым глазурированием толстых пленок.

Резистивная композиция, разработанная нами на основе оксида кадмия и стеклокристаллического цемента СЦНК-77-2, спекается при температуре 450⁰С. Это позволяет использовать её для нанесения на стеклянные узлы оптических приборов ночного видения типа «колибри». Кроме того по таким важнейшим электрическим характеристикам резисторов как температурная и временная стабильность наши высокоомные композиции не уступают существенно более дорогим композициям на основе драгметалла (двуокиси рутения). Однако низкоомные образцы ($\leq 10^5$ Ом/кв.) отличаются худшей механической стойкостью. Коэффициент напряжения у высокоомных образцов также уступает композициям на основе двуокиси рутения.

Таким образом, решая задачи исследования влияния размера частиц проводящей фазы на электросопротивление резистивных композиций, температурную зависимость электропроводности, частотные, вольтамперные характеристики толсто пленочных резистивных композиций; влияния пластмассового капсулирования и глазурирования на электрические характеристики резистивных композиций; влияния химических процессов на стабильность резистивных композиций; влияния механических нагрузок на электрические свойства, т.е. тензочувствительность резистивных композиций, разработана новая композиция «СЦНК+оксида кадмия» со специальными электрофизическими свойствами и технология получения толсто пленочных резисторов на их основе. Резистивная композиция, созданная нами на основе оксида кадмия и стеклоцемента, спекается при температуре гораздо ниже, чем используемые в настоящее время композиции на основе двуокиси рутения. Это позволяет наносить её на стеклянные узлы оптических приборов, а также играет большую роль в энергосбережении. По эксплуатационным свойствам в электротехнической сфере разработанные нами композиции и изделия на их основе (толсто пленочная резистивная композиция с наполнителем на основе оксида кадмия) соответствуют лучшим зарубежным аналогам и обладают высокой конкурентоспособностью.

ГЛАВА 4. Исследования физико-химических свойств и разработка резистивных полимерных композиций с металлооксидными включениями

В работе в начале рассматривается технология изготовления полимерных композиций с металлооксидными наполнителями. Для исследований в качестве полимерного связующего фторсодержащий полимер выбран фторопласт марки Ф-42 ($\rho = 0,18$ г/см³); а в качестве электропроводящих наполнителей – оксиды металлов: двуокись рутения ($\rho = 6,97$ г/см³), двуокись олова ($\rho = 6,95$ г/см³), окись кадмия ($\rho = 6,95$ г/см³). Частицы оксидов металлов имели размер порядка 2–4 мкм. Форма частиц оксида кадмия была близка к сферической, а двуокиси рутения и олова к игольчатой.

Исследование зависимости электропроводности композиции от концентрации наполнителя $V_1(\text{RuO}_2, \text{CdO}, \text{SnO}_2)$ показывает, что σ меняется от значения σ_2 фторопласта до σ_1 наполнителя. В области $V_1 = 0,1\text{--}0,3$ для композиций с двуокисью рутения и двуокисью олова наблюдается резкий рост электропроводности, что связано с образованием так называемого бесконечного кластера из частиц наполнителя. Критическая концентрация $V_{кр}$ (порог протекания), при которой впервые образуется БК, определялась дифференцированием $\lg \sigma$ композитов по V_1 . В результате $V_{кр}$ оказалось равным 0,15 для композиций с двуокисями рутения и олова, 0,35 – композиций с оксидом кадмия, что соответствует теоретическому значению порога протекания для трехмерных систем.

Зависимость электропроводности композиции на основе Ф-42 и двуокиси рутения от концентрации последней удовлетворительно описывается теорией протекания, что позволяет использовать её для косвенного исследования структуры изученных нами композиций.

Использование этой теории позволило нам установить топологию сетки сопротивления (топологию бесконечного кластера).

Исследованием температурной зависимости электропроводности, определен механизм электропроводности полимерных композиций. Из эксперимента видно, что при относительно низких температурах ($T_k > T$) зависимость электропроводности от температуры композитов очень слабая и соответствует полупроводниковому типу проводимости. Для образцов с относительно высоким содержанием наполнителя, т.е. объемными долями $V_1 = 0,3$ и $0,4$ при высоких температурах измерения $T > T_k$, наклон зависимости $\sigma(T)$ постоянно увеличивается с повышением температуры и с увеличением V_1 и при этом сохраняются полупроводниковые свойства. Для образца с $V_1 = 0,5$ электропроводность полимерной композиции Ф-42+RuO₂ почти не зависит от температуры и это, видимо, связано с тем, что здесь из частиц металлооксида хорошо сформировался скелет бесконечного кластера, а проводимость характеризуется природой оксида металла.

При высоких температурах измерения для образцов с $V_1 \geq V_{кр}$ наблюдается интересное явление: с увеличением температуры электропроводность уменьшается, что можно объяснить свойствами связующего.

Исследования зависимости относительного изменения линейного размера (Δl), коэффициента линейного расширения (α) полимерных композиций с металлооксидными наполнителями от температуры показывают, что при низких наполнениях и температурах выше комнатной характер металлической проводимости полимерных композиций ($\sigma(T)$) определяется термическим расширением полимера. Вследствие этого расширения расстояния между частицами наполнителя увеличиваются и ухудшается туннелирование носителей тока между последними. При высоких наполнениях вследствие теплового расширения полимера густообразованный бесконечный кластер в некоторых местах обрывается, но полностью все же не разрушается, т.к. здесь коэффициент теплового расширения композиции из-за вклада наполнителя мал и кластер образован довольно густо.

Для однозначного выяснения природы электропроводности композиции проведен дополнительный эксперимент, в котором испытуемый образец был помещен в ячейку, где объем композиции с увеличением температуры остается постоянным. Было установлено, что температурная зависимость электропроводности полимерных композиций в такой ячейке во всем интервале температур имеет полупроводниковый характер. Это еще раз подтвердило вывод о том, что наблюдаемый металлоподобный характер проводимости связан с термическим расширением полимера.

Был изучен и установлен механизм электропроводности, исследована её частотная зависимость. Согласно результатам эксперимента для композиций на основе Ф-42+CdO со степенью наполнения $V_1 = 0,1$ об.д. в определенной области частот (10^2 – 10^3 Гц) характерная длина прыжка электрона становится соизмеримой со средним расстоянием между центрами локализации, и, поэтому должен наблюдаться режим перескоков по многоузельным кластерам, т.е. мультиплетная проводимость. Наличие многоузельных кластеров в этих образцах возможны за счет интенсивной агломерации частичек оксидов металлов. В композициях на основе Ф-42 со степенью наполнения $V_1 = 0,3$ – $0,4$ об.д. оксида кадмия при частотах 10^6 - 10^7 Гц описывается парной моделью. Между областями мультиплетных и двухузельных перескоков существует промежуточная область, где прыжки происходят по кластерам небольшого размера. Выполнимость условий мультиплетных перескоков (7 условий) подробно рассмотрены в диссертации.

Для образцов с высокой концентрацией токопроводящей фазы до частоты порядка 10^5 Гц проводимость почти не зависит от частоты переменного поля. При частоте порядка 10^5 Гц начинается высокочастотное пороговое возрастание проводимости полимерных композиций с металлооксидными наполнителями. Частотно не зависящий участок проводимости полимерных композиций связан с взаимной компенсацией индуктивной и емкостной компонент тока. Для наших образцов:

$$f_{кр} = (21\pi \cdot \varepsilon_{\tau_0} \varepsilon_0 f_1)^{-1} \approx 10^5 \text{ Гц}, \quad (11)$$

что соответствует частоте, при которой начинается резкий рост электропроводности для высоконаполненных образцов. Далее исследовалась частотная зависимость проводимости при низкой температуре, где как следует из температурной зависимости проводимости, действует механизм проводимости с переменной длиной прыжка. Это позволяло использовать предложенное Рудько Е. и Фищук И. выражение:

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\alpha e^2}{kT} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1+(\eta-3)p} \exp \left[-p \left(\frac{T_0}{T} \right)^p \right] \omega h \left\{ \omega \tau \left(\frac{T_0}{T} \right)^{(1+\zeta)p_x} \exp \left[\left(-\frac{T_0}{T} \right)^p \right] \right\}, \quad (12)$$

которое хорошо согласовалось с экспериментом и еще раз подтвердило правильность определенного механизма проводимости при низких температурах. Такие же результаты получены для резистивной композиции с добавлением других оксидов (двуокисей олова и рутения).

Далее исследованы теплофизические свойства полимерных резистивных материалов с металлооксидными наполнителями.

Исследована зависимость коэффициента теплопроводности от V_1 полимерных композиций на основе фторопласта Ф-42. Показано, что с увеличением объемной доли наполнителя теплопроводность композиции растет. Если наиболее чувствительный рост теплопроводности для композиций с двуокисью рутения наблюдается при объеме наполнения 0,1-0,3, то для композиций с оксидом кадмия – при объеме порядка 0,4-0,5. Сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными дает возможность получить представление о структурообразовании полученных полимерных композиций.

Для объяснения экспериментальной зависимости теплопроводности аморфных полимеров от температуры был проведен теоретический анализ структурной модели. Полученные экспериментальные данные для композиций на основе фторопласта можно интерпретировать так, что рассеяние фононов в более плотно упакованной композиции с сильно межмолекулярным взаимодействием происходит на более длинных и, как следствие, перенос энергии осуществляется интенсивнее. Характер температурной зависимости теплопроводности, а именно возрастание с температурой, объясняется как интенсивностью теплового движения, так и изменением межмолекулярного взаимодействия.

Как известно, теплопроводность металлооксидов больше, чем теплопроводность полимера, кроме того с введением металлооксидных включений в полимерную композицию степень кристалличности полимерной композиции растет. Поэтому при увеличении концентрации оксидов металлов рост теплопроводности композиции в интервале температур 200-300 К более значителен.

Одной из важнейших тепловых характеристик полимерных композиций является теплоемкость (C_p), которая очень чувствительна к изменениям интенсивности молекулярного движения. В исследованном диапазоне

температур 273–373⁰К наблюдается линейный рост температурной зависимости для всех полученных композиций. В диапазоне 100–450⁰К для полимерных композиций на линейный ход зависимости температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ накладываются лямбдаобразные пики. Отметим, что наполнение исходных соединений фторопласта различными концентрациями оксидов металлов, приводит к росту электропроводности на 5 порядков и оказывает значительное влияние на абсолютные значения теплоемкости.

Наблюдаемая линейность температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ в диапазоне температур 173 - 473⁰К, за исключением 200 и 425⁰К, не может быть результатом случайного наложения оптических и акустических колебательных мод. Такое поведение температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ – закономерность, связанная со структурными особенностями полимерных композиций, а именно наличием сильного взаимодействия вдоль полимерной цепи вследствие внутренней химической связи и слабого Ван-дер-ваальсового взаимодействия между соседними цепями, а также образованием кластерных соединений металлоксидных включений.

Исследована температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ фторопласта и композиций с оксидом олова и кадмия. Из результатов эксперимента видно, что на кривой температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ в области температур 100 - 225⁰К имеется пик, который с увеличением концентрации наполнителя почти вырождается. Уменьшение пика в зависимости от степени наполнения можно объяснить тем, что с увеличением степени наполнения оксидами, кристалличность полимерной композиции возрастает в несколько раз, что увеличивает вероятность взаимодействия между молекулярными цепочками и частицами металлооксидов.

Таким образом, в работе измерениями температурной зависимости теплопроводности и теплоемкости обнаружено наличие обратимых структурных перестроек в полимерных композициях с металлоксидными наполнителями. Причем, различные методы в пределах ошибок фиксируют постоянную температуру перехода электропроводности, теплопроводности и теплоемкости, что свидетельствует в пользу того, что основой всех обнаруженных аномалий является единый механизм, т.е. структурная перестройка дефектных состояний полимерных композиций фторопласт+металлооксид. Установлено, что температура перехода зависит от степени наполнения и кристалличности образцов.

Следует отметить, что проведенные исследования теплофизических свойств при наполнении различными наполнителями (оксид кадмия, двуокись олова, двуокись рутения) показывают, что в присутствии оксида кадмия образуется более мелкая и однородная чем в исходном фторопласте Ф-42 сферолитная структура, в которой частицы окиси кадмия является эффективными зародышами структурообразования. В присутствии двуокиси олова формируется неравномерная, дефектная структура, образованная иглообразными сферолитами.

ГЛАВА 5. Разработка композиционных неорганических полимерных материалов и технология получения резисторов на их основе и их эффективность.

Технология получения толсто пленочных резистивных композиционных материалов включает в себя ряд операций:

- подготовка сырья;
- гомогенизация в агатовом барабане;
- добавление органического связующего материала;
- перемешивание неорганической резистивной композиции в ультразвуковом диспергаторе;
- нанесение электродов (серебряных паст) методом трафаретной печати;
- сушка электродов;
- нанесение резистивных композиций;
- сушка пасты;
- выжигание резистивных образцов;
- пайка выводов;
- глазирование резисторов.

На основе проведенных исследований была разработана резистивная композиционная паста, которая отвечает всем требованиям современной радиоэлектронной технологии и является импортозамещающей. Подготовка резистивных композиций для толсто пленочных резисторов (керметных слоев) должна вестись по однотипной технологической схеме, которая включает измельчение токопроводящего материала и стекла, перемешивание их, смешивание с органической временной связкой. Нами был выбран именно этот метод, т.е. механическое смешивание порошков оксида кадмия и стеклоцемента в агатовых барабанах в течение 8 часов. Механические методы смешивания позволяют совместить операции размолла и смешивания, что в некоторых случаях, например, в производстве, является определенным преимуществом данного метода.

Для смешивания порошков применяли полые агатовые смесительные барабаны с эксцентричной осью вращения. Перемешивание шихты достигается путем встряхивания ее при вращении барабана. Барабан заполнялся шихтой примерно на 1/3 объема. Скорость вращения барабана 40-50 оборотов/минуту. Длительность смешивания обычно составляет около 8 часов. Выбор временной органической связки определялся способом нанесения резистивных материалов, особенностями и свойствами минеральных компонентов резистивных композиций. Нами была выбрана эта система в составе: ланолин 0,25 частей и циклогексанол - 0,75 частей. Общая масса временной органической связки составляет 0.25 частей основной массы шихта.

Оценка вязкости пасты производится по диаметру пятна, получающемуся при растекании пасты под грузом. Для постоянных резисторов вязкость паст нормируется 16-19 мм (по диаметру пятна).

В разработанной нами технологии из указанных методов использовался - сеткотрафаретный метод, с толщиной резисторов $\approx 20 \div 25 \text{ мкм}$. Затем нанесенные на подложку резистивную пасту высушивали при температуре

60 ÷ 80⁰С в сушильных шкафах марки СЭШ-3М. Высушенные образцы помещали в холодную печь для вжигания. Для разработанной нами технологии резистивных паст пиковая температура спекания равняется 450⁰С, что намного ниже ранее известных. Низкая температура спекания также позволяет вжигать резистивные композиции, наносимые на поверхность стеклянных изделий. Скорость нагрева печи и охлаждения достигается 3 ÷ 5⁰С в минуту. В пиковой температуре, т.е. при температуре 450⁰С выдерживается в течении 1 часа.

Резистивная композиция, разработанная нами на основе оксида кадмия и стеклоцемента спекается при температуре гораздо ниже, чем используемые в настоящее время композиции на основе двуокиси рутения, что позволяет использовать ее для нанесения на стеклянные узлы оптических приборов, а также играет большую роль в энергосбережении. Многие характеристики не уступают характеристикам композиций на основе драгоценного металла, т.е. двуокиси рутения, это такие как температурный коэффициент сопротивления, временная стабильность, коэффициент напряжения, влияние влаги и других природных воздействий и т.д (табл.6).

Таблица 6

Сравнительные характеристики основных свойств композиционных толсто пленочных резисторов на основе двуокиси рутения и оксида кадмия

Резистивная композиция на основе двуокиси рутения				Разработанная, в данной работе, резистивная композиция на основе стеклоцемента и оксида кадмия			
Объемная доля	Сопротивление, Ом/кв	ТКС, ·10 ⁻⁶ °C ⁻¹	КН, %	Объем. доля	Сопротив., Ом/кв	ТКС, ·10 ⁻⁶ °C ⁻¹	КН, %
0,017	(1 ÷ 5) · 10 ¹⁰	-1300	10,0	0,210	(7 ÷ 9) · 10 ¹⁰	-850	15,0
0,034	(6 ÷ 9) · 10 ⁷	-1000	8,8	0,280	(4 ÷ 6) · 10 ¹⁰	-800	14,0
0,070	(1,5 ÷ 4) · 10 ⁴	-600	5,1	0,350	(1 ÷ 3) · 10 ⁸	-500	13,0
0,114	(6 ÷ 8) · 10 ³	-440	4,9	0,420	(1,5 ÷ 3) · 10 ⁷	-380	12,0
0,14	(2 ÷ 4) · 10 ³	-300	3,5	0,490	(4 ÷ 6) · 10 ⁵	-290	10,5
0,184	(7 ÷ 9) · 10 ²	-150	3,0	0,560	(3 ÷ 5) · 10 ⁴	-120	9,0
0,210	(3,5 ÷ 4) · 10 ²	+20	2,6	0,630	(2 ÷ 3) · 10 ³	-60	8,5
0,244	(1 ÷ 2) · 10 ²	+100	2,2				

На основе разработанной технологии производства новой резистивной пасты на базе ННТК «Композит» и НИИ «Микроэлектроника» ассоциации «Узэлтехсаноат» были созданы опытно-производственные образцы толсто пленочных резисторов.

ГЛАВА 6. Разработка новых типов электропроводящих наполнителей для изготовления резисторов и других электроприборов.

В качестве объекта исследования был использован полиакрилонитрил (ПАН) в виде порошка, синтезированного окислительно-восстановительным иницированием с молекулярной массой 170000. Исходный полимер сушили при 150°C до постоянного веса. Термообработку полиакрилонитрила проводили при 200°C – 1100°C в течение трех часов, пошагово повышая температура на 50°C , и, удаляя летучих веществ. Образцы после термообработки были измельчены до порошкообразного состояния. Кроме того, применялись пленки термообработанного полиакрилонитрила, которые получали из раствора в диметилформамиде. Толщина пленок посредством изменение концентрации раствора варьировалась от нескольких микрон до десятков микрон. Для полного удаления растворителя полимерные пленки выдерживались в течение 3-4 часов в вакууме порядка 1,33 ПА при 150°C . После термической обработки в вакууме на ровные участки пленки напылялись электроды из серебра.

Для исследования зависимости проводимости от температуры и давления при постоянном токе, а также от частоты переменного тока использовались порошкообразные образцы термообработанных продуктов полиакрилонитрила. Вольтамперная характеристика измерялась в пленочных образцах толщиной 10-20 мкм. Измерение порошкообразных образцов производились в специально разработанной нами малогабаритной автономной камере фиксированного давления.

Области полисопряжения в пирополимерах представляют собой более плотные по сравнению с исходным полимером хорошо проводящие образования линейным размером $10\text{-}100\text{\AA}$, в которых носителями заряда является π -электроны. С другой стороны, менее плотные и более широкозонные промежутки между областями сопряжения (полисопряжения) представляют собой для электронов потенциальные барьеры. Благодаря этому, полупроводниковые пирополимеры являются электронно-неоднородными системами. В первом приближении их можно рассматривать как двухкомпонентные, где граница раздела является аналогом гетероперехода.

С физической точки зрения формирование полупроводниковых пирополимеров при температурах термообработки до $T_{\text{ТО}} = 1100^{\circ}\text{C}$ в первом приближении можно рассматривать как следствие внутреннего химического легирования исходного полимерного диэлектрика с плотностью d_1 и проводимостью σ_1 областями с сопряженными связями с плотностью $d_2 > d_1$ и проводимостью $\sigma_2 \gg \sigma_1$. Это означает, что в запрещенной зоне исходного полимера на ранней стадии его термического превращения возникают уровни примесей, роль которых играют блоки и области полисопряжения. Изменение температуры термообработки влияет не только на концентрацию примесей, но и на распределение их по размерам, а также на природу легируемого материала. В связи с этим вместо принятого в физике обычных полупроводников термина «легирование» целесообразно употреблять термин «внутреннее легирование».

Под последним следует понимать образование электронной неоднородности под действием физических факторов (тепла, радиации и т.п.) без внесения примесей извне.

Примеси возникают под действием физических факторов в результате сложных химических превращений в исходном материале и находятся в химически связанном состоянии с последним на ранней стадии формирования полупроводниковых пирополимеров или с другим относительно высокоомным веществом на последующих стадиях.

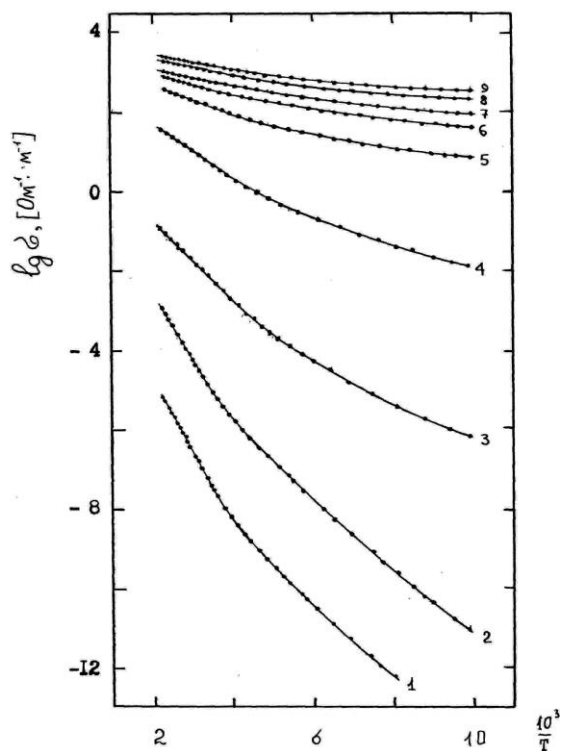
Результаты измерений электропроводности для серии образцов полиакрилонитрила, полученных термообработкой при разных температурах термообработки, приведены на рис.6. Для количественного анализа кривых, в частности, определения величины x в

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^x \right] \quad (13)$$

с $0 < x < 1$,

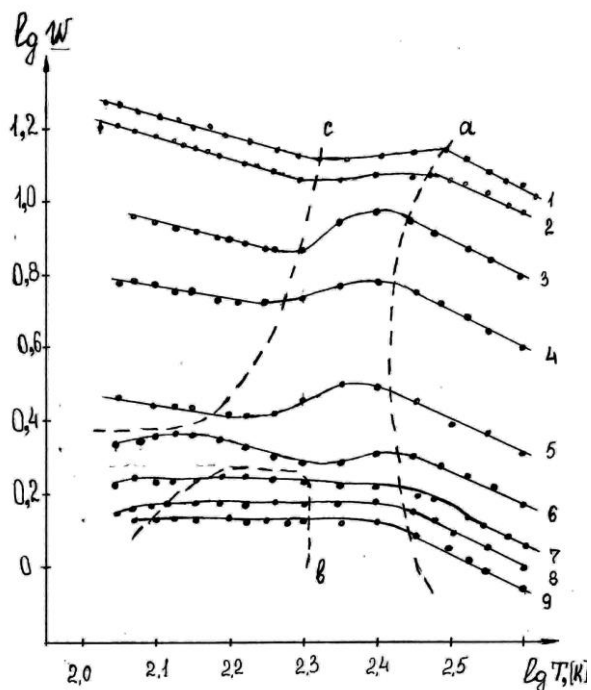
где σ_0 и T_0 - некоторые постоянные, зависящие от свойств образцов, нами использована методика исследования приведенной энергии активации проводимости (3). На рис. 7 приведены температурные зависимости $w(T)$,

Температурная зависимость электропроводности полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН. Приведенная энергия активации проводимости полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН



Термообработанных при
1-350; 2-450; 3- 550; 4 - 650; 5 -
750; 6- 850; 7-900; 8-1000; 9-1100 °C.

Рис.6



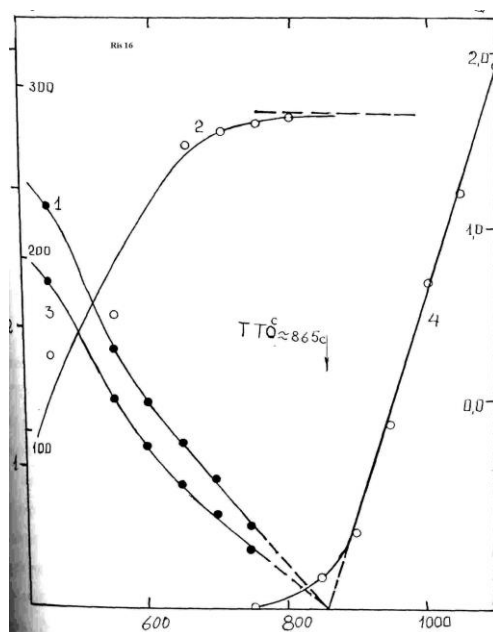
Обозначения как на рис. 6.

Рис. 7

полученные графическим дифференцированием кривых на рис. 6. Видно, что в интервале температур 100-450 °K имеются три характерные области температурной зависимости проводимости: I – высокотемпературная, III – низкотемпературная, II – переходная область.

Чтобы проверить насколько описанный характер температурной зависимости проводимости пиролизованного полиакрилонитрила типичен для полупроводниковых пирополимеров вообще, мы с помощью аналогичного графического анализа обработали данные для пиролизованного шелка, а также данные других исследований (в частности, для полупроводниковых пирополимеров на основе фенолформальдегидной смолы, пленочных образцов полиакрилонитрила, полученных методом напыления и антрацена). Результаты показывают, что во всех указанных пирополимерах все области температурных зависимостей проводимости идентичны. Если вышеописанная модель верна, то в таких соединениях при определенных температурах термообработки в низкотемпературной области проводимости должен проявляться переход, аналогичный переходу металл-диэлектрик (ПМД) в легированных компенсированных неорганических полупроводниках.

Зависимость параметров проводимости полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН от ТТО



1 - ε_3 ; 2 - $\lg \sigma_0$; 3 - $(kT_0)^{1/2}$; 4 - $\sigma(0)$

Рис.8

Как отмечалось выше, в низкотемпературной области полупроводниковых пирополимеров в образцах полиакрилонитрила, термообработанных при $T_{ТО} \leq 850^\circ\text{C}$, наблюдается экспоненциально зависящая от температуры прыжковая проводимость. Она имеет переменную длину прыжка типа (13) по

локализованным состояниям в области параболической квазищели вблизи энергии Ферми. Как видно из рис.8, для образцов полиакрилонитрила,

прошедших термообработку при $T_{\text{ТО}} \geq 850^{\circ}\text{C}$, экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры не наблюдается, а в области температур, ограниченной кривой «в», проводимость степенным образом зависит от температуры в виде:

$$\sigma \propto T^{-m}, \quad (14)$$

Входящая сюда величина показателя степени « m » непрерывно уменьшается от своего значения 1,75 для образцов с $T_{\text{ТО}}=900^{\circ}\text{C}$ до 1,35 для образцов с $T_{\text{ТО}}=1100^{\circ}\text{C}$. Для определения области температуры термообработки образца, в окрестности которой реализуется переход металл-диэлектрик, построена зависимость параметра $(kT_0)^{1/2}$, определяющего энергию активации VRH образцов с $T_{\text{ТО}} < 850^{\circ}\text{C}$, и $\sigma(0)$ от температуры термообработки ($T_{\text{ТО}}$) (рис.8). Величина $\sigma(0)$ найдена экстраполяцией кривой температурной зависимости электропроводности к нулевой температуре. Как видно, линейные участки зависимостей $\sigma(0)$, $(kT_0)^{1/2}$, а также ε_3 из (30) от $T_{\text{ТО}}$ экстраполируются к своим «нулевым» значениям при критическом значении $T_{\text{ТО}c}=865 \pm 10^{\circ}\text{C}$, в окрестности которой и происходит переход металл-диэлектрик (ПМД) в пиро-полиакрилонитрила. Следует заметить, что, критическая для перехода металл-диэлектрик $T_{\text{ТО}c}$ для пиро-полиакрилонитрила зависит от технологии его изготовления. Так, для пленочных образцов полиакрилонитрила, температурная зависимость электропроводности которых приведены в литературе, мы получили $T_{\text{ТО}c}=800^{\circ}\text{C}$. Поскольку для неупорядоченных систем типа сильно легированных компенсированных полупроводников, аморфных полупроводников и т.п. экспериментально доказана непрерывность перехода металл-диэлектрик и возможность его описания в рамках скейлинговой теории, то по аналогии можно предположить возможность описания указанного перехода в рамках той же теории для полупроводниковых пирополимеров, так же относящихся к неупорядоченным системам.

В работе были определены средняя длина прыжка $\bar{r}$ и радиус локализованных состояний носителей заряда « a ». Исследования показали что, с увеличением температуры термообработки значение $\bar{r}$ и « a » увеличиваются. Полученные результаты объяснены образованием кластеров областей полисопряжения при формировании полупроводниковых пирополимеров.

Средняя длина прыжка носителей заряда в интервале измеряемых температур, аналогично температурной зависимости проводимости, имеет три характерные области. В высокотемпературной области средняя длина прыжка не зависит от температуры, в третьей низкотемпературной области $\bar{r}$ с понижением температуры увеличивается по закону :

$$\bar{r} \propto T^{-1/2}, \quad (15)$$

Длина прыжка и радиус локализации электронов в полиакрилонитриле в зависимости от температуры термообработки увеличивается от $83,4 \text{ \AA}^0 (\bar{r})$ и $16,0 \text{ \AA}^0 («a»)$ при 300°C до значения $2384 \text{ \AA}^0 (\bar{r})$ и $897 \text{ \AA}^0 («a»)$ при 550°C . В исследованном интервале температур радиус локализованных состояний оставался постоянным. Таким образом, совокупность полученных результатов является еще одним подтверждением вышепредложенного механизма проводимости полупроводниковых пирополимеров.

Далее рассмотрена частотная зависимость проводимости полупроводниковых пирополимеров. В переменном поле в интервале температур ($100 \div 450^\circ\text{K}$) и частот ($10^2 \div 10^7$ Гц) она описывается степенной зависимостью вида (6). Значение S в (8) для образцов пирополиакрилонитрила определялось дифференцированием кривых частотной зависимости проводимости. В исследованном интервале частот в зависимости S от $\lg f$ имеется три области с разной частотной зависимостью проводимости.

В первой частотной области степень S в (6) для термообработанных образцов полиакрилонитрила имеет значение $s < 1$, которое с увеличением температуры термообработки образца уменьшается. Значение степени для третьей частотной области не зависит от частоты переменного поля и составляет $S \approx 0,8 \div 1,0$. Между этими областями наблюдается область частот, которая является переходной областью.

В работе также исследована влияние давления на электрические свойства полупроводниковых пирополимеров на основе полиакрилонитрила.

Методом приведенной энергии активации были обработаны кривые температурной зависимости проводимости для термообработанных образцов полиакрилонитрила при фиксированных давлениях. Их результаты показали, что в исследованном интервале давления $3500\text{--}15000 \text{ кг/см}^2$, имеется три области с разным механизмом проводимости, ранее наблюдавшиеся при давлении 3500 кг/см^2 . С повышением давления границы температурных областей смещаются в сторону высоких температур, кроме того уменьшаются энергия активации проводимости в высокотемпературной области и значения T_0 в соотношении (13) для низкотемпературной области.

Таблица 7

Зависимость основных энергетических величин полиакрилонитрила от температуры термообработки

Р, кг/см ²	ТТО=450 ⁰ С		ТТО=550 ⁰ С		ТТО=650 ⁰ С	
	ΔE , эВ	T_0 , ⁰ К	ΔE , эВ	T_0 , ⁰ К	ΔE , эВ	T_0 , ⁰ К
3500	0,3165	$9,64 \cdot 10^4$	0,2175	$4 \cdot 10^4$	0,1285	$1,6 \cdot 10^4$
6000	0,3102	$9,12 \cdot 10^4$	0,2126	$3,8 \cdot 10^4$	0,1255	$1,45 \cdot 10^4$
9000	0,3026	$8,5 \cdot 10^4$	0,2065	$3,5 \cdot 10^4$	0,1220	$1,3 \cdot 10^4$
15000	0,2875	$7,37 \cdot 10^4$	0,1944	$2,98 \cdot 10^4$	0,1149	$9,33 \cdot 10^3$

Как видно из табл.7 влияние давления на параметры проводимости уменьшается с повышением температуры термообработки образца.

Часть исследования была посвящена разработке бинарных и модифицированных наполнителей. Описаны способы получения модифицированных (гибридных) электропроводящих наполнителей, предназначенных для разработки композитов с заданными значениями электропроводности и других физико-химических свойств.

Такие наполнители были получены нами путем смешивания в шаровых мельницах дешевых минералов с техническим углеродом (графит, сажа), а также путем нанесения тонких пленок полиакрилонитрила на поверхность частиц каолина, талька. Для облегчения описания полученных результатов наполнители, полученные смешиванием минералов и технического углерода, обозначим БН (бинарные наполнители), а модифицированные полиакрилонитрилом минеральные наполнители – ММН. Модифицированные минеральные наполнители получались двумя способами: а - путем нанесения полиакрилонитрила из его раствора; б - путем привитой полимеризации акрилонитрила на поверхности частиц минеральных наполнителей. Исследовались электрические свойства ММН. Так как БН и ММН были получены в виде порошков, то для определения их электропроводности мы воспользовались исследованиями зависимости σ наполнителя от давления. Истинное значение наполнителя было найдено экстраполяцией линейной части зависимости электропроводности от давления к нулевому давлению.

Известно, что в наполненных полимерах, каковыми являются ММН, вблизи поверхности частиц наполнителя образуется межфазный слой (МФС), характеристики которого отличны от характеристик полимера в блоке. Такую наполненную систему следует рассматривать как трехкомпонентную: полимер+МФС+наполнитель. Для определения объемной доли межфазного слоя в модифицированных минеральных наполнителях были проведены исследования зависимости плотности полимерной части модифицированного минерального наполнителя от концентрации минерала. Плотность полимерной части (МФС + полимер) системы ($d_{пч}$) рассчитывали по формуле:

$$d_{пч} = \frac{d_k - d_H - V_H}{1 - V_H}, \quad (16)$$

где d_k - плотность ММН, d_H и V_H - плотность и объемная доля минерала. В зависимости плотности модифицированных минеральных наполнителей от объемной доли минерала наблюдается максимум, где весь полимер в ММН переходит в межфазный слой. В случае модифицированного минерального наполнителя можно рассматривать как двухкомпонентную систему: МФС + минерал. Доля минерала, при которой весь полимер в ММН (а) переходит в межфазный слой, составляет для системы «полиакрилонитрил+каолин» $\approx 77,2$ %, а системы «полиакрилонитрил+тальк» $\approx 79,4$ %.

Для модифицированных минеральных наполнителей исследовалась также зависимость электропроводности и энергии активации (ΔE) проводимости от

температуры термообработки. Из полученных данных видно, что в зависимости от температуры термообработки можно получить модифицированный минеральный наполнитель с широким набором электрических параметров.

Особый интерес представляет изучение механизма проводимости в бинарном наполнителе и модифицированном минеральном наполнителе в области перехода металл-диэлектрик. Механизм проводимости в таких системах является прыжковым, а зависимость электропроводности от температуры $\sigma(T)$ описывается выражением (13). При этом возникает вопрос о точном определении величины « x » в выражении (13), что позволило бы получить информацию о механизме проводимости в пирополимерах. В качестве примера рассмотрим модифицированный минеральный наполнитель на основе каолина. С ростом температуры термообработки изменяется характер зависимости электропроводности от температуры модифицированного минерального наполнителя. Для образцов, термообработанных при $T_{\text{ТО}} > 700^{\circ}\text{C}$, величина электропроводности слабо зависит от температуры, т.е. имеет характер близкий к металлическому.

Для количественного анализа кривых температурной зависимости электропроводности и определения механизма электропроводности наших систем, в частности для определения величины x в (13), нами была исследована приведенная энергия активации проводимости (3). Из зависимости $w(\lg T)$, полученной графическим дифференцированием кривых $\sigma(T)$, видно, что в интервале температур 100 - 500⁰К имеются области, характеризующиеся различными механизмами проводимости: высокотемпературная (I) и низкотемпературная (III), и разделяющая их переходная область (II), где $w(\lg T)$ имеет особенность в виде излома, соответствующего резкому уменьшению энергии активации проводимости с понижением температуры. В высокотемпературной области (I) имеет место линейная зависимость $\lg \sigma$ от $\lg T$ с коэффициентом близким к единице, что соответствует экспоненциальной зависимости электропроводности от температуры.

ГЛАВА 7. «Прикладные и экономические аспекты разработанных резистивных композиционных материалов и технология получения изделий из них» посвящена стендовым и производственным испытаниям резистивных композиционных материалов и резисторов на их основе. На основе предложенной рецептуры и технологии на двух минипроизводствах изготовлено по 5000 шт. резисторов. Проведенные исследования по выпуску опытно-промышленных партий резисторов и анализ их результатов дали возможность разработать опытно-производственный технологический регламент ОПТР-2007-ЛМХТ-95-07 и опытно-производственные технические условия ОПТУ-06-2007 на изготовления, поставку и приемку толсто пленочных композиционных резисторов. Испытания опытной партии образцов показали их соответствие требованиям ОПТУ-06-2007. Это означало, что они могут быть изготовлены взамен выпускаемых в настоящее время резисторов НР-7 или НР-4-1 (НР-4-2, НР-4-3, НР-4-4). Был рассчитан ожидаемый экономический эффект от внедрения предложенных резистивных композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Впервые сформулированы научно-методические принципы создания резистивных композиционных материалов с заданной структурой и свойствами. Впервые предложен, физически обоснован и экспериментально подтвержден новый подход к созданию резистивных материалов с управляемыми свойствами. Его отличительной особенностью является использование модифицированных и бинарных наполнителей, обеспечивающих получение резистивных материалов с комплексом заданных электрических характеристик.

2. На основании физико-химических исследований установлено, что в процессе спекания резистивной композиции происходит физическое взаимодействие между токопроводящей и связующей фазой, которое выражается в рекристаллизации композиции образованием новых эндозффектов в дифрактограмме. Показано, что свойства предложенной резистивной композиции не могут рассматриваться как свойства простой смеси компонентов. Стеклоанная фаза между токопроводящими фазами отличается по своим свойствам от исходной, т.е. в композиции образуется межфазный слой и свойства композиции описываются в рамках теории неупорядоченных систем.

3. Впервые разработаны новые композиционные резистивные материалы на основе стеклоцемента СЦНК-77-2 и двуокиси рутения. На основе взаимосвязи между структурой и свойствами, а также предложенного механизма проводимости определены оптимальные термодинамические и технологические условия получения толстопленочных резистивных материалов. Они могут быть использованы в качестве встроенных резистивных элементов, изготавливаемых нанесением пасты непосредственно на стеклянные узлы электровакуумного прибора, температуру которого нельзя поднимать выше 500⁰С.

4. На основе исследования температурной и частотной зависимостей электропроводности резистивной композиции высказаны предположительные механизмы проводимости в постоянном и переменном электрическом поле. Впервые для объяснения электрофизических свойств двух- и трехкомпонентных резистивных композиций использована энергетическая модель легированного и компенсированного полупроводника. Показано, что частотно независимый участок электропроводности, наблюдаемый при низких частотах, объясняется за счет связи активной и емкостной компонент тока. Установлено, что частотное поведение тангенса угла потерь при различных концентрациях металлооксидной фазы резко меняется в критической точке.

5. Разработан двух- и трехкомпонентные резистивные композиции на основе неорганических стекол и оксидов металлов. Предложенная усовершенствованная технология позволяет создавать определенный класс композиций с требуемым для практических целей характеристиками. Одновременное введение оксида меди и двуокиси марганца повышает

стабильность резистивных слоев. При необходимости уменьшить положительный температурный коэффициент сопротивления рекомендуется вводить окись марганца. Для смещения температурного коэффициента сопротивления в область отрицательных значений вводится окиси меди.

6. Показано, что сопротивление разработанных толсто пленочных резистивных композиций СЦНК+оксид кадмия уменьшается при сжатии и увеличивается при растяжении как при продольной, так и при поперечной деформации. Относительное изменение сопротивления линейно во всем интервале приложенных деформаций, причем линии, проходящие через экспериментальные точки, пересекают нулевое значение. Показана сравнительная характеристика разработанных резистивных композиции с металлическими и полупроводниковыми тензодатчиками.

7. Разработана композиция на основе полимера Ф-42, оксидов рутения, кадмия, сурьмы и олова. Впервые обнаружен обратимый эффект переключения в температурной зависимости электропроводности и теплопроводности полимерных композиций с металлооксидными наполнителями (выше критической концентрации наполнителя и высоких температур измерения). Данный эффект объясняется тепловым расширением полимера и обрывом скелета бесконечного кластера, образующего из частиц наполнителя. Созданные нами полимерные нагреватели из полимерных композиционных материалов с металлооксидными наполнителями, благодаря стабильности электрических и технических характеристик, непрерывности греющей поверхности, малому удельному весу и низкой стоимости, могут быть эффективно использованы в народном хозяйстве.

8. С помощью электронно-микроскопических, термо-гравиметрических, электрофизических и рентгенофазных методов изучена макроструктура бесконечного кластера, образованного из частиц металлооксидов в полимере, и предложен экспериментальный метод определения фрактальной размерности последнего. Впервые показано, что фрактальная размерность полимерной композиции с металлооксидными включениями является дробной и меняется от 2,17 до 2,45 в зависимости от концентрации наполнителя.

9. Впервые получены модифицированные минеральные наполнители привитой полимеризацией акрилонитрила на поверхности частиц минерального наполнителя с последующей термообработкой. На основе созданных модифицированных минеральных наполнителей разработаны полимерные композиции с заданными функциональными свойствами. Определена оптимальная концентрация минерала в модифицированном минеральном наполнителе, при которой весь полимер на поверхности его частиц переходит в межфазный слой.

10. Созданы резистивные композиции с требуемыми электрическими и техническими свойствами на основе СЦНК-77-2 и оксида кадмия спекающиеся при низких температурах (450 °С). Показана возможность использования разработанной композиции Ф-42+CdO в качестве терморегулируемого нагревательного элемента. Разработанные

модифицированные минеральные наполнители использованы в резистивных композициях взамен оксидов переходных металлов.

11. Разработана технология получения представленных в диссертации новых резистивных композиций и изготовления на их основе набора толсто пленочных резисторов для электронной промышленности. Осуществлен выпуск опытно-промышленной партии толсто пленочных резисторов и термонагревателей. По результатам исследований совместно с НИИ «Микроэлектроники» ассоциации «Узэлтехсаноат» разработаны технические условия и технологический регламент получения толсто пленочных резистивных материалов на основе СЦНК-77-2+оксид кадмия. Разработаны Опытно-производственные технические условия (ОПТУ-06-2007), Опытно-производственные технологические регламенты (ОПТР-2007-ЛМХТ-95-07). Ожидаемый экономический эффект от внедрения предложенных резистивных композиций составляет 132 млн. сум в год (по тарифным ставкам на сырье и продукты на январь 2006 г.).

Рекомендации по использованию результатов диссертации:

1. Результаты исследований и разработанные резистивные композиции могут быть использованы в производстве толсто пленочных резисторов.

2. На основе обоснованных научно-методических принципов можно целенаправленно моделировать композиционные резистивные материалы с заданными свойствами.

3. Теоретические, методологические, прикладные и технологические результаты диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе ВУЗов в виде учебных курсов по дисциплинам «Материалы и элементы электронной техники», «Технология электротехнических изделий», «Технология полупроводников и интегральных схем» и др.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в журналах:

1. Магруппов М.А., Гафуров А., Умаров А.В. Расчет расстояния между частицами наполнителя в композиционных материалах // Журн. Пластмассы. – Москва, 1983.-№ 9. - С. 59-60.
2. Магруппов М.А., Абдурахманов У, Умаров А.В. Физические представления процессов формирования полупроводниковых пирополимеров. // Докл. АН УзССР. – Ташкент, 1983. - № 2.- С. 28-30.
3. Магруппов М.А., Гафуров А, Умаров А.В. Расстояние между частицами наполнителя в композиционных материалах. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 1983. -№ 2. - С. 23-25.
4. Умаров А.В., Абдурахманов У, Файзиев А.Р., Магруппов М.А. Малогабаритная автономная камера фиксированного давления для порошков. // Прибор и техника эксперимента. –Москва, 1985. - №1. – С. 206.
5. Абдурахманов У., Забродский А.Г., Магруппов М.А., Умаров А.В. Прыжковая проводимость и переход металл-диэлектрик в полупроводниковых пирополимерах. // Физика твердого тела. –Ленинград, 1986. –Т. 28.- № 12. – С. 3680-3686.
6. Умаров А.В., Абдурахманова М, Магруппов М.А. Прыжковая проводимость в полупроводниковых пирополимерах на основе полиакрилонитрила. // Доклады АН УзССР. –Ташкент, 1986 .-№ 6. - С. 26-28.
7. Умаров А.В., Абдурахманов У, Забродский А.Г., Магруппов М.А., Переход металл-диэлектрик в пиролизованном полиакрилонитриле (ПАН). // Доклады АН УзССР. –Ташкент, 1986. - №7. - С. 29-31.
8. Юсупов Б., Мисин В.Н., Мусаев Т, Умаров А.В. Инфракрасные спектры термообработанного полифенилбутадиина. // Известия АН УзССР. - сер. Физ.мат. наук. – Ташкент, 1986. -№ 6. - С. 26-28.
9. Абдурахманова М., Абдурахманов У., Зайнутдинов А.Х., Магруппов М.А., Умаров А.В. Температурная зависимость проводимости полимерных композиционных материалов на основе полиакрилонитрила и высокодисперсного никеля. // Высокомолек. Соед. Сер. Б. – Москва, 1987- Т. 29 - С. 537-539.
10. Абдурахманов У, Умаров А.В., Юнусов А.Х., Магруппов М.А. Мультиплетная прыжковая проводимость полупроводниковых пирополимеров в переменном электрическом поле. //Известия АН УзССР. - сер. Физ-мат. наук. – Ташкент, 1987. - №5. - С. 103-105.
11. Абдурахманов У., Умаров А.В., Зайнутдинов А.Х., Магруппов М.А., Электропроводность полупроводниковых пирополимеров в переменном электрическом поле. // Высокомолек. Соед. Сер.А. – Москва, 1989. – Т.31. - № 6. - С. 1208-1213.
12. Исламов Б.Умаров А.В., Магруппов М.А. Электропроводность термообратанных образцов натурального шелка. // Шелк. – Ташкент, 1991. - №2. - С. 23-24.

13. Умаров А.В., Магруппов М.А., Махмудов Р.Х., Хамидов Ш.Р. Частотная зависимость проводимости резистивной композиции на основе стекла и оксида рутения. // Физика твердого тела. – Ленинград, 1992. – № 5. - Т. 34. - С. 1404-1407.
14. Магруппов М.А., Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Махмудов Р.Х. Электрические свойства ситалла. // Стекло и керамика. – Москва, 1992. - № 7. - С. 8.
15. Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Махмудов Р.Х. Механизм проводимости резистивной композиции на основе стекла и оксида рутения в переменном электрическом поле // Узбекский Физический Журнал. – Ташкент, 1992. - № 2. - С. 28-30.
16. Умаров А.В., Исламов Б., Хамидов Ш.Р., О механизме электропроводности термообработанных образцов пирошелла. // Узбекский Физический Журнал. - Ташкент, 1992. - № 3. - С. 72-74.
17. Magrupov M.A., Umarov A.V., Khamidov SH.R., Makhmudov R.KH. Nature of glass ceramic electrical conductivity. // Узбекский Физический Журнал. – Ташкент, 1992. - № 5. - С. 97-99.
18. Магруппов М.А., Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Касимова Г.А. Электропроводность и структура композиционных материалов на основе фторопласта и двуокиси рутения // Узбекский Физический Журнал. - Ташкент, 1992. – № 6. – С. 56-61.
19. Магруппов М.А., Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Махмудов Р.Х. О взаимодействии стеклосвязки и токопроводящей фазы резистивных композиций. // Электричество – Москва, 1993. – № 2. - С. 23-25.
20. Магруппов М.А., Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Касимова Г.А. Природа температурной зависимости электропроводности полимерной композиции Ф-42+RuO₂. // Докл. АН РУз. – Ташкент, 1993. - № 5. - С. 29-32.
21. Касимова Г.А., Хамидов Ш.Р., Умаров А.В. Металлоксидли композициянинг иссиqlik ытказувчанлиги. // Докл. АН РУз. – Ташкент, 1993. – № 6. - С. 27-29.
22. Махмудов Р.Х., Хамидов Ш.Р., Умаров А.В., Каримов З. Рентгеноструктурные исследования резистивной композиции и ее компонентов // Узбекский Химический Журнал. – Ташкент, 1993. – № 3. - С. 14-16.
23. Исламов Б., Махмудов Р.Х., Абдуллаева И., Умаров А.В., Магруппов М.А. Переход металл-диэлектрик в пиролизированных образцах натурального шелка // Шелк. – Ташкент, 1993. - № 5-6 /170-171/. - С. 33-34.
24. Магруппов М.А., Умаров А.В., Саидходжаева К., Касимова Г.А. Исследования МФС термообработанных ПАН. // Журн. Пластмассы. – Москва, 1994 – № 5. - С. 24-25.
25. Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Махмудов Р.Х. Энергетический модель проводимости толстопленочных резисторов на основе неорганических стекол и оксидов металлов. // Узбекский Физический Журнал. – Ташкент, 1995. - № 2 - С. 56-58.

26. Umarov A.V., Islamov J.U. Frequency dependence of the conductivity in the resistive composition based on glass and cadmium oxide // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2002. - № 2. - С. 9-11.
27. Исламов Дж.У., Умаров А.В., Негматов С.С. Температурная зависимость электропроводности толсто пленочных композиционных резистивных материалов. // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2002. - № 3(8). - С. 22-23.
28. Умаров А.В. Исследование структурных особенностей полимерных композиций. // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2002. - №3(8). - С. 15-17.
29. Умаров А.В., Исламов Дж.У., Негматов С.С. Исследование влияния размера частиц проводящей фазы на сопротивление резистивных композиционных материалов. // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2002. - № 4(9). - С. 11-12.
30. Негматов С.С., Умаров А.В., Исламов Дж.У. Полимерная резистивная композиция. // Башкирский химический журнал. –Уфа, 2003. - Т. 10. - № 2. - С. 75-77.
31. Умаров А.В., Исламов Дж.У., Негматов С.С. Исследование влияния пластмассового глазирования и электрического напряжения на свойства композиционных резисторов. // Узбекский химический журнал. –Ташкент, 2003. - № 2. - С.54-58.
32. Исламов Дж.У., Умаров А.В., Негматов С.С. Влияние химических процессов на стабильность резистивных композиционных материалов. // Журн. «Композиционные материалы» – Ташкент, 2003.- № 2(11).-С. 3-5.
33. Умаров А.В. Исследование возможности разработки высокоомных резистивных композиций на основе смолы и модифицированных наполнителей. // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2003 - № 4. - С. 47-48.
34. Умаров А.В. О токовых шумах высокоомных толсто пленочных композиционных резисторов. // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2003. - № 4. - С. 49-51.
35. Умаров А.В. Физико-химические свойства неорганических композиций и научные основы технологии изготовления резисторов на их основе. // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2004.- № 3.- С. 16-21.
36. Умаров А.В. О теплопроводности полимерных композиций с металлооксидными наполнителями. // Журнал «Композиционные материалы». – Ташкент, 2004. - № 1, С. 17-18.
37. Умаров А.В. Спектр электронного парамагнитного резонанса // Журнал Композиционные материалы. – Ташкент, 2007. - № 1. – С. 18-20.
38. Умаров А.В. Электрические характеристики полимерных толсто пленочных резисторов. // Журнал «Композиционные материалы» – Ташкент, 2007. – № 1. – С. 33-36.

Статьи в книгах:

39. Магруппов М.А., Абдурахманов У., Камилов Ш.Х., Умаров А.В. О механизме электропроводности полупроводниковых пирополимеров.// В кн.: Электроника органич. материалов./ под ред . Овчинникова А.А. - Москва.Наука, 1985. - С. 53-55.

40. Абдурахманов У., Магруппов М.А., Умаров А.В., Саидходжаева К.Ш. Нелинейные электрические характеристики полупроводниковых пирополимеров на основе полиакрилонитрила // В кн.: Электроника органич. Материалов/ под ред. Овчинникова А.А. - Москва.Наука, 1985.- С. 55-57.

41. Умаров А.В., Касимова Г.А., Нигманхожаев А.С. Исследование плотности модифицирующего слоя минеральных наполнителей // ТАСИ, сб. Научн. Трудов. «Вопросы строительства и архитектуры Республики Узбекистан».- Ташкент, 1997. – С. 76-77.

42. Касимова Г.А., Умаров А.В. Исследование температурной зависимости теплоемкости полимерных композиций с металлоксидными наполнителями. // ТАКИ «Меъморчилик ва бинокорликнинг илмий долзарб муаммолари». – Тошкент, 2001. –Б. 127-129.

Авторские свидетельства и патенты:

43. Авторское свидетельство № 1598724 Резистивная композиция./ Магруппов М.А., Мирахмедов Ш., Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Зайнутдинов А.Х. - от 08.06.90 г. МКИН 01 с.7/00.

Тезисы в научных конференциях и семинарах:

44. Умаров А.В., Абдурахманов У, Магруппов М.А Электропроводность неоднородных полимерных полупроводников // XII совещания по теории полупроводников.Тез. докл.– Киев, 1985. - Т.2 . - С. 206-207.

45. Магруппов М.А., Абдурахманов У, Умаров А.В. Физическая модель формирования полупроводниковых пирополимеров // Труды Всесоюзной научно-технической конференции «Перспективы развития исследований в области свойств углерода и материалов на его основе» (1985, г. Киржач). – Москва, 1985. - С. 71-75.

46. Умаров А.В., Абдурахманов У, Камилов Ш.Х., Магруппов М.А Прыжковая проводимость в неоднородных электропроводящих полимерных системах в переменном электрическом поле // Международная конференция «Органические материалы для электроники и приборостроения». Тез. докл. – Москва, Наука, 1987, -С. 208-209.

47. Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Махмудов Р. Резистивная композиция на основе стекла и оксида недрогметалла //Научная конференция «Приборы и средства автоматизации научных исследований и народного хозяйства». Тез. докл., – Москва, 1990.- С. 6-7.

48. Умаров А.В., Махмудов Р.Х., Хамидов Ш.Р. Композиция на основе боросиликатного стекла с добавкой RuO_2 для разработки резисторов. //Научная конференция «Приборы и средства автоматизации научных исследований и народного хозяйства ». Тез. докл., Москва, 1990. - С. 8-9.

49. Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Махмудов Р.Х. Механизм проводимости толсто пленочных резисторов. // Международная конференция «Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП-92» (Россия, Москва , 1992). Тез. докл., Новосибирск, 1992.- Т. 4. - С. 180-181.
50. Умаров А.В., Хамидов Ш.Р., Магруппов М.А., Саидниязов А., Касимова Г.А. Электропроводящая композиция на основе нового наполнителя. // Международная конференция по макромолекулярным соединениям «Узбекистан Макро-92». Тез. докл., – Ташкент, 1992. – С.153.
51. Касимова Г.А., Махмудов Р.Х., Умаров А.В. Структурные исследования композиций на основе полимера для резисторов // 1 международная научная конференция «Новые материалы и приборы». Тез. докл. – Ташкент, 1994. - С. 245.
52. Умаров А.В., Касимова Г.А. Исследования межфазного слоя композиционных материалов на основе фторопласта и оксидов металлов // 1- международная научная конференция «Новые материалы и приборы». Тез. докл. – Ташкент, 1994. - С. 221.
53. Умаров А.В., Махмудов Р.Х. Рентгенофазный анализ и микроскопические исследования толсто пленочных трехкомпонентных резисторов на основе неорганических стекол и оксидов металлов // Международная совещания по проблеме «Новые перспективные материалы и технологии». Тез. докл.- Ташкент, 1994.- С. 55.
54. Умаров А.В., Касимова Г.А. Экспериментальные методы определения фрактальных размерностей полимерных композиций. // Международная совещания по проблеме «Новые перспективные материалы и технологии». Тез. докл. – Ташкент, 1994. - С. 56.
55. Умаров А.В., Махмудов Р.Х. Изучение структуры трехкомпонентных композиций (рентгенофазные и электронномикроскопические исследования). // Международная научная конференция по проблемам полимеров. Тез. докл. – Ташкент, 1995. - С. 176--177.
56. Умаров А.В. Электронномикроскопические исследования и фрактальная размерность полимерных композиций с металлооксидными наполнителями. // Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии и химической технологии». Тез. докл. – Ташкент, 2002. - С.130--132.
57. Умаров А.В. Исследование межфазного слоя композиционных полимерных материалов на основе полиакрилонитрила // Республиканская конференция «Полимеры – 2002». Тез. докл. – Ташкент, 2002. – С. 64-66.
58. Умаров А.В. Исследование структурных особенностей полимерных композиций // «Композицион материаллар учун инградиент.». - Илмий амалий анжуман. Маърузалар тыплами – Ташкент, 2002. - С.35-37
59. Умаров А.В., Исламов Дж.У., Касимова Г.А. Анализ теплофизических свойств полимерных композиций с металлооксидными включениями , «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применения в производстве ». - Илмий амалий анжуман. Маъруза тезислари . – Ташкент, 2005. - С. 106-108.

60. Умаров А.В., Даминов А.Г., Негматов С.С. Модифицированные полупроводниковыми пирополимерами минеральные наполнители. // Материалы республиканского научно-технического семинара «Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана». – Ташкент, 2005. – С. 112-113.
61. Негматов С.С., Умаров А.В., Даминов А.Г. Исламов Д.У. Анализ зависимости между электрическими свойствами композиционных материалов и тепловыми свойствами их подложек. //Республиканская научно-техническая конференция «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применения в производ.». Тез. докл. – Ташкент, 2005. – С. 78-79.
62. Умаров А.В. Влияние пульсации напряжения на электрофизические свойства композиционных толсто пленочных резисторов // Республиканская научно-техническая конференция «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применения в производ.». Тез. докл. – Ташкент, 2005. - С.- 79-80.
63. Умаров А.В. Исследование тензочувствительности толсто пленочных резистивных композиций // «Ярим ытказгичлар физикаси фонд. ва амалий муаммолари» республика конференцияси. Маърузалар тезислари.-Андижон, 2005.- С. 141.
64. Негматов С.С., Умаров А.В., Хамидов Ш.Р. Электрические свойства композиционных толсто пленочных резисторов и их зависимость от конструкции // Ярим ытказгичлар физикаси фонд. ва амалий муаммолари» республика конференцияси. Маърузалар тезислари- Андижон, 2005.-С. 140.
65. Умаров А.В. Рентгеноструктурный анализ термообработанных резистивных композиций // Материалы международной конференции «Неравновесные процессы в полупроводниках и полупроводниковых структурах». – Ташкент, 2007. – С. 55-56.
66. Умаров А.В. Модифицированные полупроводниковыми пирополимерами минеральные наполнители и полимерные композиции на их основе. // Сб. материалов республиканской научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» . – Ташкент, 2007. – С. 66-67.
67. Умаров А.В. Исследование пороговых явлений в полимерных композициях // Сб. материалов республиканской научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» . – Ташкент, 2007. – С.68-69.

Техника фанлари доктори илмий даражасига талабгор А В Умаровнинг 02.00.16-Композицион материаллар кимёси ва технологияси ихтисослиги бййича «Резистив композицион материаллар яратишнинг илмий асосларини ишлаб чи=иш ва улар асосида электрон саноати учун мащсулотлар тайёрлаш технологияси» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕ СИ

Таянч сызлар: =алинпардали резистор, тылдирувчи, технология, электр ва исси=лик ытказувчанлик, ренгенотаркибий тащлил, ытказувчанлик механизми, физико-кимёвий хусусиятлар, =аршиликнинг щарорат коэффиценти, тензосезгерлик.

Тад=и=от объектлари: Мащаллий хом ащё асосидаги $\text{СЦНК} + \text{CdO}$, $\text{СЦНК} + \text{RuO}_2$, $\text{СЦНК} + \text{SnO}_2$ ноорганик полимер резистив композиция. Фторопласт $\text{Ф-42} + \text{RuO}_2$, $\text{Ф-42} + \text{CdO}$, $\text{Ф-42} + \text{SnO}_2$ асосидаги полимер композиция. Каолин ва пирополиакрилонитрил асосидаги модификацияланган минерал тылдирувчи.

Ишнинг ма=сади: Мащаллий хом ащё ресурсларидан фойдаланиб резистив композицион материалларини яратишнинг илмий асосларини ишлаб чи=иш, уларнинг компонентлари таркиби ва тузилишига бо\ли=лиги асосида физик-химик ва электр хусусиятлари =онуниятларини ырнатиш щамда улар асосида электр саноати учун резистор мащсулотлари янги авлодини яратишнинг самарали технологиясини ишлаб чи=иш.

Тад=и=от методлари: физико-кимёвий, технологик, физико-механик, термодинамик, эксплуатацион.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: мащаллий хом ащё ва иккиламчи моддалар ресурслари асосида, паст щароратда пиширилувчи резистив композицияларнинг янги таркиби ва технологияси яратилганлигида, резистив композициялар электр хоссаларининг уларнинг таркиби ва структурасига бо\ли=лигини ырнатишда, ытказувчанлик механизмининг таклиф =илинишида, модификация =илинган минерал тылдирувчи олинишидадир.

Амалий ащамияти: Ишда мащаллий хом ащёга асосланган, шишацементи ва металл оксидлари ишлатилган резистив композиция яратилган. Ф-42 +металл оксидлари асосидаги полмер композиция. Бинар ва модификация =илинган тылдирувчиларни тайёрлаш технологияси.

Тад=и= этиш даражаси ва и=тисодий самарадорлиги: Яратилган резистив композициялар NTTS “Kompozit” ишлаб чи=ариш базасида ва «БИзэлтехсаноат» «Микроэлектроника» ИТИларида ишлаб чи=аришга жорий этилган. Мылжалланаётган йиллик самарадорлик 132 минг А+Ш доллари (2006 й. тариф ва хом ащёлар нархларига кыра).

+ылланиш сощаси: Электротехника саноатида =алин пардали резисторлар яратиш щамда ОБЮ ы=ув ва илмий ишларда.

РЕЗЮМЕ

диссертации А. В. Умарова на тему «Разработка научных основ создания резистивных композиционных материалов и технология получения изделий из

них для электронной промышленности» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.16 – Химия и технология композиционных материалов

Ключевые слова: толсто пленочный резистор, наполнитель, технология, электропроводность, теплопроводность, рентгеноструктурный анализ, механизм проводимости, физико-химические свойства, температурный коэффициент сопротивления, тензочувствительность.

Объекты исследования: неорганическая полимерная резистивная композиция с использованием местного сырья на основе СЦНК+RuO₂, СЦНК+CdO. Полимерная композиция на основе фторопласта Ф-42+RuO₂, Ф-42+CdO, Ф-42+SnO₂. Модифицированный минеральный наполнитель на основе каолина и термообработанного полиакрилонитрила.

Цель работы заключается: в разработке научных основ создания резистивных композиционных материалов с использованием местных сырьевых ресурсов, установления закономерностей физико-химических и электрических свойств в зависимости от их состава, структуры компонентов и разработке на их основе эффективной технологии получения нового поколения резистивных изделий для электронной промышленности.

Методы исследования: физико-химические, технологические, физико-механические, термодинамические, эксплуатационные.

Полученные результаты и их новизна: заключаются в том, что разработаны новые составы и технологии низкотемпературного спекания для получения резистивных композиций на основе местных и вторичных сырьевых ресурсов, установлены закономерности изменения электрических свойств резистивных композиций в зависимости от их состава и структуры, предложен предположительный механизм проводимости, получены модифицированные минеральные наполнители.

Практическая значимость. Разработаны состав композиции и технология получения резисторов при 450 °С (против 850°С) на основе стеклоцемента СЦНК-77-2+оксиды металлов; полимерная резистивная композиция на основе фторопласта Ф-42 + оксидов металлов; технология изготовления бинарных и модифицированных наполнителей.

Степень внедрения и экономическая эффективность: внедрены разработанные резистивные композиции на производственной базе института «Микроэлектроники» Узэлтехсаноат, и NTTS “Kompozit”.

Ожидаемый экономический эффект составляет 132 млн. сум в год. (По тарифным ставкам на сырье и продукты на январь 2006 г.).

Область применения: Электротехническая промышленность для получения толсто пленочных резисторов, Вузы в учебных целях.

RESUME

Thesis of A.Umarov on the scientific degree competition of the doctor of sciences in technology speciality 02.00.16 – Chemistry and technology of composite materials subject: “The development of scientific bases for creation of resistive composite materials and the technology of producing materials from them for electronic industry”.

Key words: thick-film resistor, filler, technology, electro-conductivity, heat-conductivity, X-ray structure analysis, mechanism of conductivity, physical and chemical properties, temperature factor of resistance, strain sensitivity.

Objects of the inquiry: an inorganic polymeric resistive composition with use of local raw material on the basis of GCFK+RuO₂, GCFK+CdO, polymeric composition F-42+RuO₂, F-42+CdO, F-42+SnO₂. Modified mineral filler on the base of kaolin and heat-treated poliarilonitrile.

Aim of the inquiry: in development of scientific bases for creation resistive composite materials with use of a local source of raw materials, establishment of laws of physic-chemical and electric properties depending on their formation, structure of components and development on their base of effective technology for producing new generation of resistive products for electronic industry.

Methods of inquiry: physic-chemical, technological, physic-mechanical, thermodynamic, operational.

The results achieved and their novelty: concludes, new structures and technologies of low-temperature sintering developed for creation of resistive compositions on the basis of a local and secondary source of raw materials, laws of variation of electric properties of resistive compositions depending on their formation and structure are established, presumed mechanism of conductivity is been offered, received modified mineral fillers.

Practical value. Structure of compositions and technology of creation resistors are developed at 450 °C (against 850°C) on the basis of glass-cement GCFK-77-2 + oxides of metal's, a polymeric resistive composition on the basis of fluorine layer F-42 oxides of metal's; technology of manufacturing of binary and modified fillers.

Degree of embed and economic efficiency: developed resistive compositions were implemented on an industrial base of institute "Microelectronics" Uzeltehsanoat, and NTTS “Kompozit”. Expected economic benefit is 132 million sum each year. (under tariff rates on raw material and products for January, 2006).

Sphere of usage: Electro-technical industry for production of thick-film resistors, Graduate schools for educational purposes.

1,6