

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ Al_2O_3 / ГРАФЕН

Столяров В.В.^{1,2}, Фролова А.В.^{1,2}, Жолнин А.Г.², Суджанская И.В.³

¹ИМАШ РАН, Москва, Россия, vlstol@mail.ru

²МИФИ, Москва, Россия

³БГТУ, Белгород, Россия

Спеченный оксид алюминия Al_2O_3 обладает высоким модулем упругости, прочностью на сжатие, твердостью, химической термической стабильностью. Однако хрупкость, низкие вязкость разрушения и транспортные свойства (электро- и теплопроводность) позволяют отнести этот вид керамики к диэлектрикам и теплоизоляционным материалам, конструкционное применение которых в ряде случаев ограничено. В последние годы многими исследованиями показано, что одним из потенциальных способов устранения указанных недостатков является добавление в состав керамики различных форм углерода – графита, нанотрубок, фуллерена и др. Как было показано, особая роль принадлежит графену [1, 2]. Цель работы - исследование влияния содержания графена на электросопротивление нанокompозитной керамики на основе оксида алюминия.

Нанопорошок $\delta-Al_2O_3$, полученный окислением дисперсного алюминия в воздушной плазме, был заметно агломерирован и состоял из частиц средним размером 36 нм. Графен получен методом ультразвуковой эксфолиации фирмой Graphene-tech (Испания) и представлял собой неокисленные чешуйки, толщина и латеральный размер которых равны 3 нм и 2-3 мкм, соответственно. Чешуйки содержали до 5 слоев графена.

Композит получали путем механического перемешивания порошковой смеси с содержанием графена 1 и 2 вес.% в диметилформамиде с применением ультразвукового диспергатора Sonicator Q500 с последующей сушкой, измельчением порошка в ступке и спарк-плазменного спекания (СПС) на установке Labox-625 в вакууме 10 Па при скорости нагрева $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и 10-минутной выдержке при $1550\text{ }^\circ\text{C}$. В процессе нагрева при температуре около $1250\text{ }^\circ\text{C}$ метастабильная фаза $\delta-Al_2O_3$ необратимо переходила в термодинамически стабильную фазу $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) с изменением типа кристаллической решетки и уменьшением ее объема.

Электросопротивление композита измеряли в атмосфере воздуха в интервале температур $20 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ и частот переменного тока $10^{-1} - 10^7$ Гц с использованием импедансного спектрометра NOVOCONTROL CONCEPT-43 (Германия), оснащенного платиновыми контактами, при скорости нагрева/охлаждения - $0.5\text{ град}/\text{мин}$ и точности регулирования температуры $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. Для измерения электросопротивления были получены образцы в виде таблеток диаметром 15 мм, толщиной 1,5 мм, на торцы которых с обеих сторон наносили электроды из серебряной пасты.

Общим в поведении образцов с графеном и без него является снижение удельного электросопротивления на 8-9 порядков при повышении частоты тока (рис.1) и в 2-10 раз при нагреве (рис.2). Вид обеих зависимостей электросопротивления связан с поляризацией диэлектрика и указывает на преимущественно действующий механизм ионной проводимости. Отмечается заметное влияние нагрева, после которого удельное электросопротивление при комнатной температуре уменьшается на два порядка по сравнению с образцом до нагрева (рис.1а). Этот эффект может быть связан как с залечиванием структурных дефектов, так и с релаксацией термических напряжений, возникших при спекании под давлением и возвратом к более равновесному состоянию композита. Наиболее интересным экспериментальным

фактом является влияние добавок графена на удельное электросопротивление, которое зависит от температуры измерения и частоты тока. Поведение и абсолютные значения электросопротивления для образцов с 1 вес.% графена и без графена практически одинаковы (рис.1а, б). Заметные изменения в удельном электросопротивлении появляются для образцов с 2 вес.% Г, поведение которых при комнатной и повышенной (800 °С) температурах противоположно и наиболее выражено при низких частотах. Так, удельное электросопротивление образца с 2 вес.% Г для температур 23 и 800 °С, соответственно, на порядок ниже и выше по сравнению с образцами без графена и с 1 вес.% Г. Это может свидетельствовать о появлении вклада электронной проводимости в образце с 2 вес.%Г, температурная зависимость которой противоположна температурной зависимости ионной проводимости.

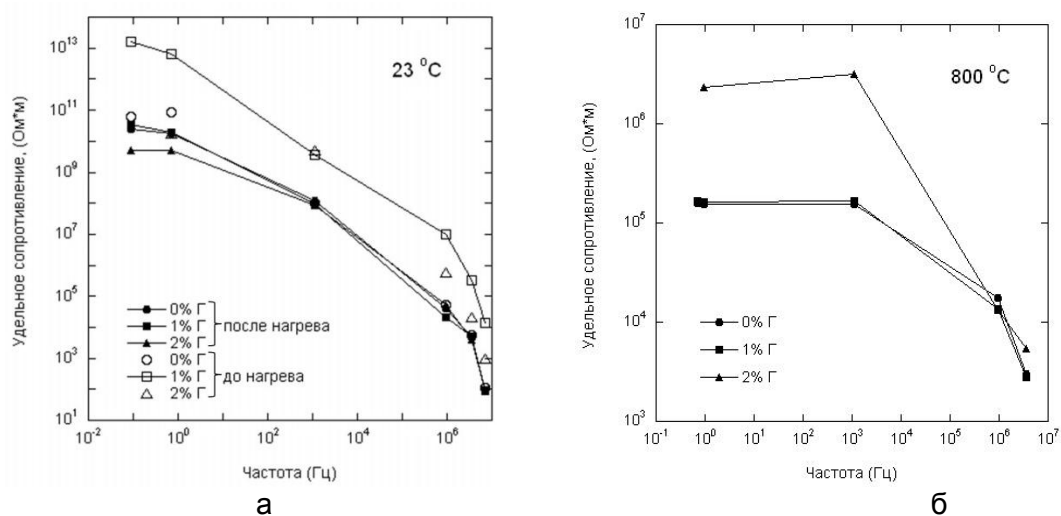


Рисунок 1 - Влияние частоты тока на удельное электросопротивление при комнатной (а) и 800 °С (б) температурах

Температурная зависимость удельного электросопротивления на рис.2 для разных содержаний графена подтверждает это предположение. Введение графена (рис.2 а, б)

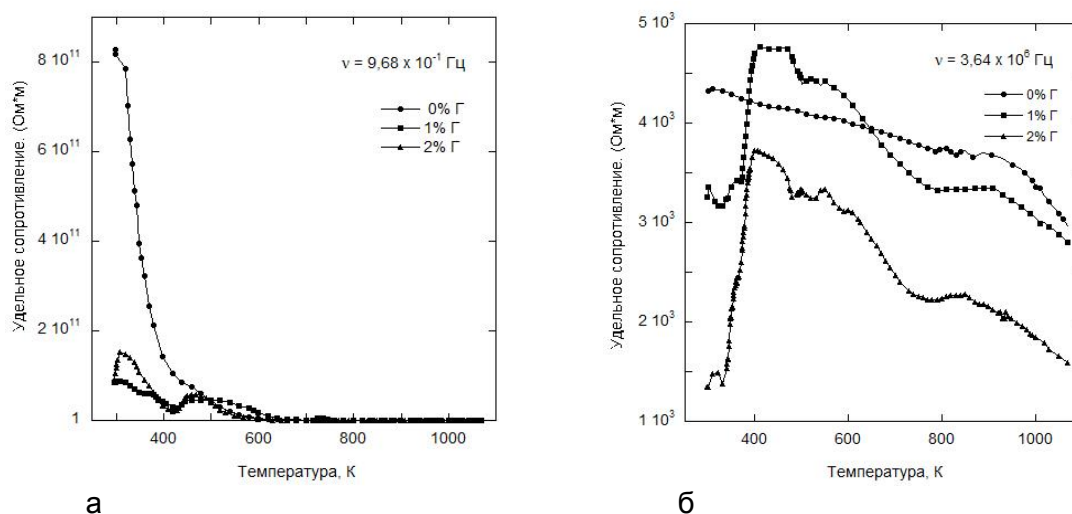


Рисунок 2 - Влияние температуры на удельное электросопротивление при низкой (а) и высокой (б) частоте и разном содержании графена

в несколько раз снижает удельное сопротивление при низких температурах и частотах (рис.2а) и формирует восходящую ветвь температурной зависимости удельного

электросопротивления в интервале от комнатной до 400-500 К при высоких частотах (рис.2б).

Таким образом, показано, что в области низких температур и низких частот повышение содержания графена в композите Al_2O_3 / графен способствует снижению электросопротивления и появлению вклада металлической электропроводимости. С повышением частоты и температуры вклад ионной проводимости возрастает и полностью нивелирует роль графена.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект № 11.1957.2017/4.6 (получение компактов композита) и грант РФФ № 16-19-10213 (исследование электросопротивления).

Литература

1. Klyatskina E. A., Borrell A., Grigoriev E. G. Zholnin A. G., Salvador M. D., Stolyarov V. V., Structure features and properties of graphene/ Al_2O_3 composite // J. of Ceram. Soc&Tech. 2018 9(3) 215-224.
2. A.S. Bolinches, E. Klyatskina, E.F.S. López, A. Zholnin, V. Stolyarov, Electroconductivity of Al_2O_3 /graphene nanocomposite processed by SPS technique // International Conference on Synthesis and Consolidation of Powder Materials (SCPM-2018). Book of papers, 2018, pp. 21-25, DOI: 10.30826/SCPM201.