

# Электропроводность композитов Ag/ZnO из соосажденных смесей

Н. С. Николаева, В. В. Иванов, А. А. Шубин, А. В. Сидорак

Изучено влияние содержания оксидной фазы (0 – 10%) и температуры (293 – 550 К) на удельное сопротивление ( $\rho$ ) образцов композитов Ag/ZnO, изготовленных из соосажденных солевых смесей. Образцы с остаточной пористостью около 2% имеют значения  $\rho$  от 2,1 (Ag/2ZnO) до 3,0 (Ag/10ZnO) мОм·см. Рассмотрено влияние микроструктурных особенностей порошковой шихты, состоящей из частиц Ag (~1 мкм) и частиц ZnO (~20 нм) на электрические свойства конечного материала: присутствие плохопроводящей оксидной фазы в матрице серебра обуславливает рост значений  $\rho$  композита, а характер изменения зависит от распределения и размеров частиц ZnO в матрице. Температурный коэффициент сопротивления материалов положителен —  $\sim \alpha_{Ag} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  и не зависит от содержания оксида. Варьирование методов синтеза порошковой шихты и технологических параметров производства Ag/ZnO-композита дает возможность влиять на его электросопротивление.

**Ключевые слова:** электропроводность, удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления, электроконтактный материал, Ag/ZnO, химическое соосаждение.

The influence of oxide phase contents from 0 to 10% and temperature (293 – 550 K) on ( $\rho$ ) — Ag/ZnO samples' resistivity was investigated. Samples were obtained with co-precipitating method and have a porosity rate about 2%. Resistivity rate is 2,1 for Ag/2ZnO and 3,0 for Ag/10 ZnO mOm·sm. The influence of powder's microstructure feature, which consist of silver particples (~1  $\mu\text{m}$ ) and ZnO (~20 nm), on electrical properties was studied. Presence of bad conducting oxide phase in the silver matrix increases the grow of  $\rho$  rate, moreover, changing character depends on ZnO particples size and their distribution. Resistance temperature coefficient of metals  $\alpha_{Ag}$  is about  $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  and doesn't depend on oxide phase amount. Methodical variation of synthesis approach and technological parameters of producing composites based on Ag/ZnO give the ability to affect their resistance.

**Key words:** Ag/ZnO, coprecipitation, electrocontact material, conductivity, temperature resistance coefficient.

## Введение

Наиболее распространенными материалами разрывных контактов низковольтной электроаппаратуры (до 1000 В) на средние токи (до 1000 А) являются композиты на основе серебра, в частности, содержащие включения частиц оксидной фазы — Ag/МО [1 – 3]. В таких композитах важно, чтобы частицы оксидов имели минимальные размеры и однородное распределение в металлической матрице, что способствует улучшению функциональных и физико-механических свойств материала. Эффективным методом их получения является совместное осаждение термически нестабильных соединений из

растворов с последующей термообработкой для получения высокодисперсной порошковой смеси и дальнейшими стадиями порошковой технологии.

Одной из основных характеристик электроконтактного материала является его удельное сопротивление  $\rho$ : низкая величина этого свойства способствует снижению потерь энергии на джоулево тепло и перегреву контактных элементов электроаппарата. Оно зависит от микроструктуры материала, то есть от технологических особенностей его производства, и от содержания оксидной фазы. В связи с этим, в продолжение исследований авторов по электроконтактному композиту Ag/ZnO [4], целесообразно углубить изучение взаимосвязи этих параметров,

необходимое, как для коррекции технологических стадий изготовления материала, так и для прогнозирования свойств готовых электроконтактных изделий.

Цель данной работы — изучение некоторых закономерностей изменения удельного сопротивления материала Ag/ZnO в зависимости от содержания оксидной фазы, температуры, условий получения соосаженной порошковой шихты.

### Экспериментальная часть

Образцы композита Ag/yZnO ( $y = 2, 4, 6, 8$  и 10 масс.%) изготовлены методами порошковой технологии из смеси совместно осажденных солей. Детальное описание методики получения соосаженных смесей карбонатов серебра и цинка представлено ранее [4]. После термообработки указанных смесей на воздухе при температуре  $T = 723$  К в течение 1,5 ч получили металл-оксидные порошки Ag/ZnO, которые представляют собой частично агломерированные частицы серебра в диапазоне размеров около 0,2 – 1 мкм, поверхность которых при этом покрыта частицами оксида цинка в наноразмерном диапазоне (~20 нм) (рис. 1). Из полученных порошков

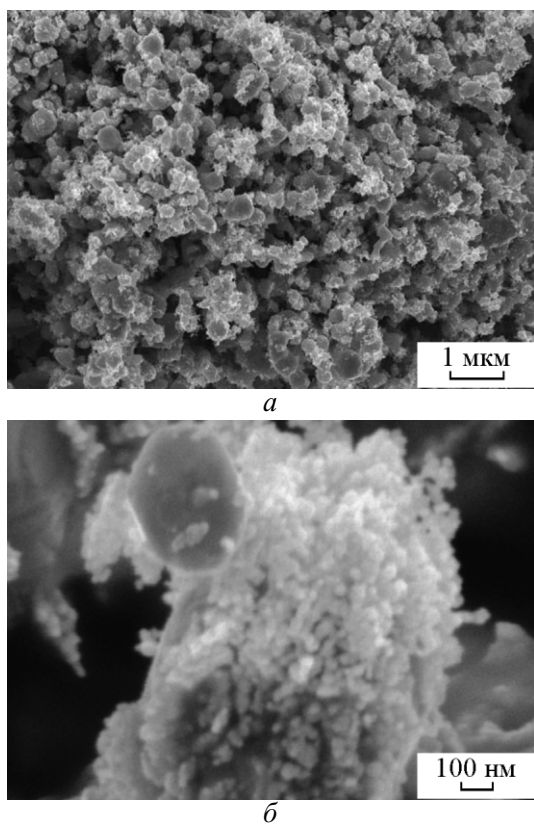


Рис. 1. СЭМ микроструктуры соосаженной смеси Ag/ZnO после термообработки.

односторонним прессованием в стальной пресс-форме при давлении  $P = 300$  МПа формовали образцы размером  $25 \times 5 \times 2$  мм, которые далее спекали на воздухе при  $T = 1123$  К в течение 1,5 ч. После спекания компакты уплотняли в той же пресс-форме при  $P = 1000$  МПа и отжигали при  $T = 723$  К в течение 1 ч для снятия напряжений. Плотность готового материала составляла  $d = 9,53 - 9,62$  г/см<sup>3</sup> при расчетной остаточной пористости 2 – 3%. Кроме того, для изучения особенностей взаимодействия оксидной фазы с металлом были изготовлены керамические образцы ZnO/xAg ( $x = 1, 5, 50$  мол. %). Для однородного распределения в материале серебро вводили в исходный порошок ZnO виде спиртового раствора AgNO<sub>3</sub> с последующими сушкой (373 К) и отжигом (673 К, 30 мин). Спекание отформованных образцов на воздухе (1273 К, 2 ч) обеспечило относительную плотность образцов 0,95 – 0,97.

Стехиометрию и состав осадков контролировали методами рентгенофлуоресцентного (ARL Quant'X) и рентгенофазового (X'Pert-Pro, PANalytical, в Cu  $K_{\alpha}$ -излучении,  $\lambda = 0,15406$  Å) анализа. Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Mettler Toledo XS205 DR с приставкой для определения плотности. Остаточную пористость определяли по отношению к теоретической плотности материала заданного состава. Теоретическую плотность беспористого материала рассчитывали в предположении аддитивного вклада фазовых компонентов. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе JEOL JSM-7001F.

Электросопротивление образцов измеряли на воздухе двухзондовым методом [5] на автоматизированной установке, позволяющей изменять температуру печи  $T$  по заданной программе и записывать данные в файл на компьютере с выбранным шагом  $\Delta T = 0,1 - 10$  К. Оцененная ошибка измерения сопротивления составляет около 3%. В качестве стандарта использован образец аналогичных размеров, изготовленный из электролитического серебра чистотой 99,99%, при этом было принято, что его электропроводность соответствует справочным данным [3] по серебру Сr999,9, которое при 273 К имеет удельное электросопротивление  $\rho_{Ag} = 1,59$  мкОм·см.

### Результаты и обсуждение

Результаты измерений удельного сопротивления полученных материалов в зависимости от содержания оксидной фазы представлены на рис. 2. Как видно, величина  $\rho$  композитов (рис. 2, кривая 1) существенно возрастает с увеличением концентрации

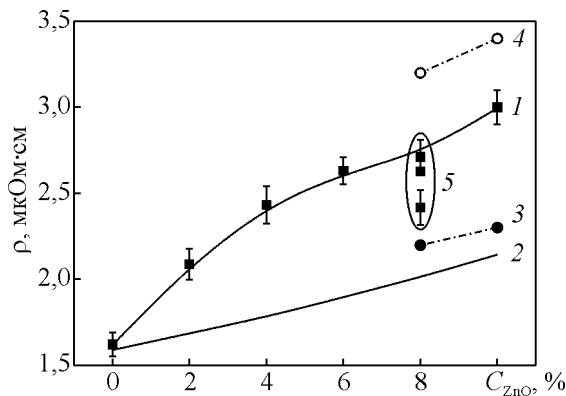


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления композита Ag/ZnO от содержания ZnO: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по уравнению (2), 3 – экструзионные материалы Ag/ZnO [6], 4 – ВНУО материалы Ag/ZnO [6], 5 – материалы, полученные при разных режимах отжига исходной сосажденной смеси порошков [4].

ZnO в материале и заметно отличается от расчетных значений (рис. 2, кривая 2), а также от данных по промышленным материалам, произведенным по другим технологиям (рис. 2, кривые 3 – 5) [1 – 4, 6]. Более низким электросопротивлением обладают материалы после горячей экструзии (рис. 2, кривая 3), более высоким — внутриокисленные (ВНУО) материалы (рис. 2, кривые 4). Также следует отметить планомерное снижение электросопротивления при увеличении температуры отжига исходных сосажденных порошков (рис. 2, кривые 5) [4]. Влияние способа получения на электрические свойства материала очевидно. Как правило, снижение остаточной пористости порошковых материалов приводит к улучшению их основных свойств. Вследствие этого, наиболее высокая электропроводность характерна для экструдированных композитов (рис. 2, кривая 3), обусловленная низкой остаточной пористостью и деформационным изменением микроструктуры, в частности, уплотнением межзеренных границ.

Анализ и прогнозирование электропроводности порошковых композиционных материалов с неоднородной, гетерогенной структурой проведен на основе теории обобщенной проводимости [7 – 10]. Средняя обобщенная проводимость двухфазной среды, основанная на модели эффективной среды [7, 8], описывается уравнением:

$$\sigma = \frac{\sigma_1(3x_1 - 1) + \sigma_2(3x_2 - 1)}{4} + \sqrt{\frac{(\sigma_1(3x_1 - 1) + \sigma_2(3x_2 - 1))^2}{16} + \frac{\sigma_1\sigma_2}{2}}, \quad (1)$$

где  $x_1, x_2$  — объемные концентрации компонентов с проводимостью  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , соответственно.

Вследствие пренебрежимо малого вклада оксидной диэлектрической фазы в общую высокую проводимость материала, уравнение (1) упрощается до известного простого уравнения Оделевского:

$$\sigma = \sigma_1(1 - 1,5x_2). \quad (2)$$

Расчет по уравнению (2), учитывающий, по существу, только уменьшение эффективного сечения металлической фазы с ростом содержания оксидной, дает значения  $\sigma$ , которые заметно ниже экспериментальных данных (рис. 2, кривая 2). Это свидетельствует о дополнительном вкладе дефектов, микроструктурных особенностей материала, таких как границы зерен, поверхности раздела компонентов и др., понижающих электропроводность. Известно [11 – 13], что обобщенная проводимость чувствительна к геометрической структуре. Этому соответствуют литературные данные, относящиеся к образцам, произведенным по различным технологиям (экструзия, ВНУО, сосаждение смесей), и полученные нами величины.

Объяснение полученных результатов может быть следующим. Частицы серебра в исходной смеси имеют размер около 1 мкм при среднем размере кристаллитов ZnO ~20 нм (рис. 1). На основе очевидного выражения для удельной поверхности порошка  $S$ , состоящего из сферических частиц:

$$S_{сф} = \frac{A}{\rho V} = \frac{\pi d^2}{\rho(\pi d^3/6)} = \frac{6 \cdot 1000}{\rho d}, \quad (3)$$

где  $A$  — общая поверхность частицы,  $\rho$  — плотность,  $V$  — объем, оценка для частиц ZnO плотностью  $\rho = 5,61 \text{ г/см}^3$  [14] и диаметром  $d = 20 \text{ нм}$  дает значение удельной поверхности  $S_{ZnO} \approx 53 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для серебра ( $\rho_{Ag} = 10,51 \text{ г/см}^3$  [14])  $S_{Ag} \approx 0,57 \text{ м}^2/\text{г}$ , что на два порядка меньше, чем  $S_{ZnO}$ . При этом на поверхности частицы Ag (при  $d = 1 \text{ мкм}$   $S_{сф} = 3,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ ) может равномерно располагаться  $\sim 10^4$  частиц ZnO с поперечным сечением  $S_{сеч} = 3,14 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$ . Исходя из относительного содержания (об.%) и соотношения удельных поверхностей фазовых компонентов, несложно оценить, что на каждую частицу Ag приходится  $\sim 10^5$  частиц ZnO, так что при идеальном однородном распределении оксидная фаза может покрыть частицы серебра толщиной в несколько монослоев. При такой схеме, в результате уплотнения порошковой смеси прессованием, нанодисперсные частицы ZnO распределяются в матрице серебра в виде запрессованных слоев по границам между деформированными частицами серебра. То есть, формируется связанная структура внутри металличе-

ской матрицы (или “бесконечный кластер” по терминологии теории протекания [10]). В соответствии с этой теорией, минимальное содержание второй фазы, обеспечивающее образование “бесконечного кластера”, понижается с ростом ее дисперсности и может составлять 8 – 10 об.% [11 – 13]. В композите Ag/10 ZnO объемная доля оксида составляет около 0,19, что превышает указанный предел, а различия в дисперсности фаз весьма велики и могут обеспечить формирование “бесконечного кластера” в виде связанной, объемной керамической структуры.

Керамические прослойки сокращают площадь контакта зерен серебра и приводят к понижению общей проводимости материала. Процесс спекания порошковой прессовки приводит к укрупнению зерен и локальным нарушениям сплошности керамического “бесконечного кластера”, как это демонстрируют электронномикроскопические данные [4], однако особенности микроструктуры в определенной степени наследуются готовым материалом. Таким образом, микроструктурные особенности двухфазного композита, являющиеся следствием значительного различия размеров фазовых компонентов, оказывают основное влияние на снижение электропроводности материала, наряду с некоторым воздействием другой причины, учитываемой соотношением (2) — за счет уменьшения эффективного сечения металлической фазы с ростом содержания оксидной.

На образцах с различным содержанием оксидной фазы измерены температурные зависимости удельного электросопротивления изучаемых материалов Ag/ZnO (рис. 3). С одной стороны, влияние температуры на величину  $\rho$  важно для практики использования материалов, так как рабочая температура контактных элементов в электроаппаратах составляет обычно порядка 350 К, а локальные температуры в области точек стягивания тока (контактных “ $\alpha$ -пятен”)

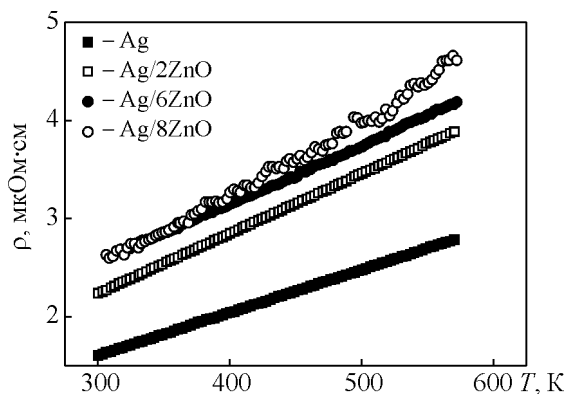


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления материалов Ag/ZnO от температуры.

еще выше — до 500 – 700 К. Поэтому оценка электропроводности материала при повышенных температурах необходима для тепловых и электрических расчетов контактных систем. С другой стороны, зависимость  $\rho = f(T)$  позволяет оценить температурный коэффициент сопротивления, корректность методики измерения и результатов.

В таблице приведены значения параметров ( $a, b$ ) представления кривых рис. 3 в линейном виде  $\rho = a + bT$ , а также величин температурного коэффициента сопротивления (ТКС)  $\alpha$ , соответствующих этим кривым в изученном интервале температур. ТКС вычисляли по известным соотношениям:

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha(T - 273)],$$

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0(T - 273)},$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  — удельное сопротивление при температурах  $T$  и  $T = 273$  К, соответственно. Значения  $\alpha_{Ag}$  для металлического серебра, приводимые в справочной литературе, заметно различаются:  $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (293 К) [15],  $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (273 К) [16]. Наше значение  $\alpha_{Ag} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , полученное на порошковом серебряном компакте, отличается от литературных данных, что можно отнести к влиянию примесей, остаточного содержания газов в образцах, особенностей микроструктуры.

Таблица

Температурный коэффициент сопротивления Ag/ZnO и параметры линейного уравнения кривых рис. 3

$C_{ZnO}, \%$	0	2	4	6	8
$\alpha \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	3,0	2,9	3,3	2,9	3,3
$a$	0,294	0,410	0,197	0,759	0,244
$b \cdot 10^{-3}$	4,38	6,10	7,08	6,00	7,55

Как видно из таблицы, ТКС образцов положителен —  $(2,9 - 3,3) \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ . Поэтому можно констатировать, что оксидная фаза в композите Ag/ZnO, увеличивая его удельное сопротивление за счет снижения эффективной площади сечения металлической фазы и наличия оксидных межзеренных слоев, не оказывает значительного влияния на механизм проводимости в изученной области температур.

Электросопротивление образцов существенно возрастает уже при содержании 2% ZnO. С ростом содержания оксида заметно растет также положительный наклон кривых, характеризующий влияние температуры на электросопротивление. Такой характер роста удельного сопротивления материала говорит о значительном влиянии наличия оксида в материале. С учетом того, что проводимость ZnO

имеет полупроводниковый характер, его вклад в электропроводность материала с ростом температуры, казалось бы, должен повышаться и, в определенной мере, компенсировать падение проводимости металлической матрицы. Однако этого не наблюдается — наклон кривых возрастает. Причина связана, по-видимому, с относительно низкой температурой измерений: электропроводность ZnO еще остается пренебрежимо малой, по сравнению с матрицей и ее вклад остается несущественным.

Следует рассмотреть возможное влияние Ag, в качестве допирующего агента, на электрические свойства оксидной фазы ZnO. Серебро, как элемент I группы, может являться акцептором, обеспечивая тем самым проводимость *p*-типа в ZnO [17, 18]. Однако большое различие ионных радиусов ( $Ag^+ = 1,26 \text{ \AA}$ ,  $Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$  [19]) затрудняет встраивание ионов серебра в решетку оксида, поэтому механизм взаимодействия сложен. Результаты проведенных рентгеноструктурных исследований свидетельствуют, что параметры элементарной ячейки фазы ZnO, находящейся в составе готового композита, не изменяются: в базе данных [20] значения параметров варьируются в пределах  $a = 3,2490 - 3,2533 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2037 - 5,2073 \text{ \AA}$ , а экспериментальные значения —  $a = 3,2491 - 3,2498 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2048 - 5,2063 \text{ \AA}$ . Кроме того, основываясь на наших результатах экспериментов с керамикой ZnO, содержащей 1% Ag, на качественном уровне можно утверждать, что ее электропроводность даже несколько ниже, чем керамики без добавки серебра. Рассмотренные данные свидетельствуют об отсутствии заметной растворимости Ag в ZnO и, соответственно, отсутствии заметного влияния на проводимость.

## Заключение

Изучено влияние содержания оксидной фазы (0 – 10%) и температуры (293 – 550 К) на удельное сопротивление образцов композитов Ag/ZnO, изготовленных из соосаженных солевых смесей. Результаты логично согласуются с имеющимися литературными данными по подобным материалам, полученным другими известными способами, включая промышленные. Присутствие плохопроводящей оксидной фазы в матрице серебра обуславливает рост удельного сопротивления электроконтактного композита, но характер изменения зависит от распределения и размеров частиц ZnO в матрице металла. Микроструктурные особенности двухфазного композита, являющиеся следствием значительного различия размеров фазовых компонентов, оказывают основное влияние на снижение электро-

проводности материала, наряду с некоторым воздействием очевидной причины, возникающей за счет уменьшения эффективного сечения металлической фазы с ростом содержания оксидной фазы. Температурный коэффициент сопротивления материалов положителен, имеет значение около  $\alpha_{Ag} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  и не зависит от содержания оксида. Варьирование методов синтеза порошковой шихты и технологических параметров производства Ag/ZnO-композита дает возможность влиять на его электросопротивление. Это позволяет прогнозировать основные функциональные свойства электроконтактного материала (электропроводность, эрозионную стойкость, межконтактное сопротивление, твердость) и обеспечивать оптимальные служебные свойства контактной продукции за счет выбора компромиссного сочетания указанных функциональных свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00810-а).*

## Литература

1. Braunovic M. Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology. London: CRC Press, 2006, 639 p.
2. Slade P.G. Electrical Contacts-Principles and Applications. New York: Marcel Dekker, 1999, 1101 p.
3. Мастеров В.А., Саксонов Ю.В. Серебро, сплавы и биметаллы на его основе. М.: Металлургия, 1979, 296 с.
4. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Микроструктура и свойства композита Ag/ZnO из совместно осажденных солей. Перспективные материалы, 2012, № 2, с. 71 – 77.
5. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высш. шк., 1987, 239 с.
6. [http://www.longsun.cc/english/index.asp?page=category&categoryid=13#\(20.10.2012\)](http://www.longsun.cc/english/index.asp?page=category&categoryid=13#(20.10.2012))
7. Балагуров Б.Я. К теории проводимости композитов с двумерной периодической структурой. ЖЭТФ, 2001, т. 120, вып. 3(9), с. 668 – 677.
8. Баранов С.А. Обобщенная проводимость и оптимальное выделение энергии. Ж. технической физики, 1999, т. 69, вып. 7, с. 128 – 129.
9. Демисhev С.В., Косичкин Ю.В. Критическое поведение проводимости среды, содержащей сверхпроводящие включения. Письма в ЖЭТФ, 1992, т. 56, вып. 1, с. 44 – 48.
10. Дульнев Г.Н., Новиков В. В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991, 248 с.
11. Дульнев Г.Н., Маларев В.И., Новиков В.В. Влияние размеров частиц на критическое значение концентрации проводящей фазы в порошковых материалах. Порошковая металлургия, 1992, № 1, с. 65 – 69.

12. Заричняк Ю.П., Орданьян С.С., Соколов А.Н. Размерные эффекты в процессах перколяции. Порошковая металлургия, 1986, № 7, с. 64 – 71.
13. Ruschau G.R., Newnham R.E. Critical volume fractions in conductive composites. J. Compos. Mater., 1992, v. 26, no. 18, p. 2727 – 2735.
14. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. Под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия, 1971, 1168 с.
15. Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1983, 519 с.
16. Свойства элементов. Справочник, т.1. Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургия, 1976, 599 с.
17. Ahn B.D., Kang H.S., Kim J.H. Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO. J. of Applied Physics, 2006, v. 100, p. 093701 – 093706.
18. Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Якимов Е.Е. Фотоэлектрические свойства пленок ZnO, легированных акцепторными примесями Cu и Ag. Физика и техника полупроводников, 2003, т. 39, вып. 3, с. 275 – 278.
19. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. К.: Наукова думка, 1974, 992 с.
20. Downs R.T., Hall-Wallace M. The American mineralogist crystal structure database. American Mineralogist, 2003, v. 88, p. 247 – 250.

*Статья поступила в редакцию 29.10.2012 г.*

**Шубин Александр Анатольевич** — Сибирский федеральный университет, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области физической химии, химии неупорядоченных сред и спектроскопических методов исследования вещества. E-mail: [Ashubin@sfu-kras.ru](mailto:Ashubin@sfu-kras.ru).

**Иванов Виктор Владимирович** — Сибирский федеральный университет, доктор технических наук, профессор. Специалист в области материаловедения, композиционных материалов и физической химии твердого вещества. E-mail: [ivanovvv@g-service.ru](mailto:ivanovvv@g-service.ru).

**Николаева Наталия Сергеевна** — Сибирский федеральный университет, аспирант. Специализируется в области материаловедения и композиционных материалов. E-mail: [nn86@mail.ru](mailto:nn86@mail.ru).

**Сидорак Андрей Владимирович** — Сибирский федеральный университет, аспирант. Специализируется в области материаловедения и композиционных материалов. E-mail: [ASidorak@live.ru](mailto:ASidorak@live.ru).