

# *Conductividad eléctrica en función de la temperatura de compuestos de 3YTZP con nano- plaquetas de grafeno*

Jesús Osuna de Castro

Trabajo de Fin de Grado – Grado en Física

Departamento de Física de la Materia Condensada

Facultad de Física – Universidad de Sevilla



Tutoras:

Dra. Ángela Gallardo López

Dra. Rosalía Poyato Galán



## **Agradecimientos**

En primer lugar, querría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me han apoyado durante todos estos años, como amigos, compañeros y profesores, y a aquellas que han hecho posible este trabajo, especialmente, a mis tutoras Dra. Rosalía Poyato Galán y Dra. Ángela Gallardo López, que con su incansable trabajo y dedicación me han apoyado y enseñado tantas cosas sobre esta materia de estudio.

Al Dr. Javier Sebastián Blázquez Gámez, que fue la primera persona que consiguió que me interesase de verdad por la física de materiales e hizo que contactase por primera vez con las directoras de mi trabajo.

A la Dra. Rosalía Poyato Galán, por su apoyo incondicional y cercanía en todo el transcurso de las prácticas de empresa y del trabajo. Por sus consejos y su gran sentido del humor, que han facilitado y hecho muy agradable esta experiencia. Así como por su trabajo incansable y su gran profesionalidad.

A la Dra. Ángela Gallardo López, por su gran paciencia y todo lo que he aprendido gracias a sus muchos conocimientos, que me han servido para obtener un mayor aprendizaje profesional.

A D. Aurelio García Valenzuela, por estar siempre pendiente de mí en el ICMSE, ayudarme en todo lo que he necesitado y en todo momento con una sonrisa en la cara.

A la Dra. Ana Morales Rodríguez, por todos esos agradables momentos de descanso que hemos pasado y en los que nos ha contado tantas y tantas anécdotas.

A Iván Márquez Abril, que más que un compañero es un amigo, que me ha apoyado y ha estado a mi lado en todo momento, a lo largo de la carrera, y espero que así sea siempre.

Y por último, un agradecimiento especial a mis padres, Jesús Osuna e Isabel María de Castro, y a María Acosta que siempre han estado ahí para apoyarme y son las tres personas más importantes de mi vida.



# Índice

1. Resumen	1
2. Objetivos y metodología	2
3. Desarrollo de los contenidos	3
3.1 . Introducción	3
3.1.1 Grafeno monocapa	3
3.1.2 Nano-plaquetas de grafeno (GNPs)	4
3.1.3 Compuestos de matriz cerámica con GNPs	6
3.1.3.1 Interés de la circonita ( $ZrO_2$ )	6
3.1.3.2 Conductividad eléctrica a temperatura ambiente	7
3.1.3.3 Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura	8
3.2 . Método experimental	10
3.2.1 Fabricación de los compuestos	10
3.2.2 Preparación de las muestras para su caracterización eléctrica	11
3.2.3 Espectroscopía de impedancia compleja	13
3.2.4 Espectroscopía Raman	17
3.3 . Análisis de resultados	19
3.3.1 Análisis de la conductividad a temperatura ambiente	19
3.3.2 Análisis de la conductividad en función de la temperatura	24
3.3.3 Análisis de la espectroscopía Raman	26
4. Conclusiones	29
5. Bibliografía	31



## 1. Resumen

En este proyecto se ha estudiado la conductividad eléctrica y su dependencia con la temperatura en compuestos cerámicos de circonia con 3%mol de itria (3YTZP, *Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystals*) con tres contenidos distintos de nano-plaquetas de grafeno (GNPs, *Graphene Nano Platelets*), todas ellas (5, 10, 20%vol. de GNPs), por encima del límite de percolación eléctrica. Estos compuestos fueron sometidos a presión uniaxial durante la sinterización, por lo que el estudio se ha realizado en dos direcciones: la perpendicular ( $\sigma^\perp$ ) y la paralela ( $\sigma^\parallel$ ) al eje de presión durante sinterización.

En primer lugar, se ha realizado un análisis de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente de estos compuestos donde se ha puesto de manifiesto la anisotropía eléctrica de los compuestos, reflejada en el factor de anisotropía eléctrica ( $\sigma^\perp/\sigma^\parallel$ ). La dependencia de la conductividad eléctrica con el contenido de GNPs se ha modelado mediante la regla de las mezclas obteniéndose un parámetro de conectividad de las fases ( $n$ ), el cual sólo depende de la dirección en la que se mide la conductividad ( $\sigma^\perp$  o  $\sigma^\parallel$ ), siendo independiente de la cantidad de GNPs.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo el estudio de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para estos compuestos mediante espectroscopía de impedancia compleja para determinar los distintos comportamientos (tipo metálico o semiconductor) que poseen los compuestos en función de la cantidad de GNPs y la dirección en la que se mida la conductividad ( $\sigma^\perp$  o  $\sigma^\parallel$ ). Se ha obtenido un comportamiento tipo semiconductor en algunos casos y en otros, el comportamiento es de tipo metálico. El comportamiento de tipo semiconductor se ha modelado utilizando el modelo bidimensional de salto de rango variable (2D-VRH, *Two Dimensional Variable Range Hopping*).

Finalmente, haciendo uso de la espectroscopía Raman se ha puesto de manifiesto que no se han producido daños estructurales en las GNPs al someterlas a altas temperaturas (hasta 450°C). Haciendo un estudio de las bandas características de los espectros se ha puesto de manifiesto la anisotropía estructural de los compuestos, indicando una mayor cantidad de defectos en las secciones transversales de los compuestos.

## 2. Objetivos y metodología

Este trabajo persigue el estudio de la conductividad eléctrica en función de la temperatura de compuestos de matriz cerámica de circona dopada con 3 %mol de itria (3YTZP, Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystals) con distintos contenidos de nano-plaquetas de grafeno (GNPs, Graphene Nano Platelets).

Por un lado, se pretende determinar la influencia del contenido de GNPs y por otro, el efecto de la temperatura a la conductividad eléctrica.

El estudio de la conductividad eléctrica de estas muestras se ha realizado mediante espectroscopía de impedancia compleja en dos direcciones, la perpendicular y la paralela a la dirección de la presión aplicada durante la sinterización, con el fin de estudiar el efecto de anisotropía eléctrica por alineamiento de las nano-plaquetas de grafeno.

Por último, mediante la espectroscopía Raman se ha analizado la información estructural de los compuestos, así como los posibles defectos que pudieran haberse producido en las nano-plaquetas de grafeno durante el calentamiento y la manipulación de la muestra. Este análisis se ha llevado a cabo tanto en la superficie como en la sección transversal de las muestras.



### 3. Desarrollo de los contenidos

#### 3.1. Introducción

##### 3.1.1. Grafeno monocapa

El grafeno fue descubierto en 2004 por Novoselov y su equipo. Desde entonces ha contribuido al avance de la física del estado sólido. Es un material laminar de átomos de carbono unidos por enlaces covalentes en un teselado hexagonal bidimensional. Este material tiene un gran interés en la actualidad en el mundo científico debido a sus características de ligereza, alta conductividad térmica y eléctrica, alta elasticidad y resistencia, [1].

A lo largo de los años, se ha estudiado la conducción eléctrica de alótropos del carbono como los nanotubos de carbono o el grafeno monocapa. Los mecanismos de conducción del grafeno monocapa van de una conducción metálica casi balística hasta el efecto túnel asistido por fluctuación térmica, mecanismos de saltos de rango variable y distintos mecanismos más exóticos. En estos materiales, la presencia de defectos suele ser particularmente importante para determinar su mecanismo de conducción.

El grafeno puro es un material que está en la frontera del comportamiento metálico y semiconductor. La estructura de bandas del grafeno no es muy usual ya que las relaciones de dispersión de dos bandas se cruzan en el nivel de Fermi y el aumento de energía con  $k$  es lineal, no parabólico como en los electrones libres. Esto significa que los electrones son descritos por la ecuación de Dirac en vez de por la ecuación de Schrödinger, [2].

La densidad de electrones aumenta linealmente si la energía de Fermi aumenta, y la de los huecos aumenta linealmente si la energía de Fermi disminuye.

Podemos ver datos de la movilidad de electrones en copos de grafeno suspendidos ("*suspended graphene flakes*") en la siguiente tabla:

Temperatura (K)	Movilidad ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )
A bajas temperaturas	$2,0 \cdot 10^5$
240	$1,2 \cdot 10^5$

Tabla 1.- Datos de movilidad de electrones en el grafeno [2]

Esta movilidad es mayor que en semiconductores convencionales y es debida a la alta perfección cristalina. En este material la dependencia de la resistividad con la temperatura es de tipo metálico, que puede escribirse como:

$$\rho_g(T) = \rho_0 + \alpha T + \sum_i \frac{\rho_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} + \rho_f(T) \quad (1)$$

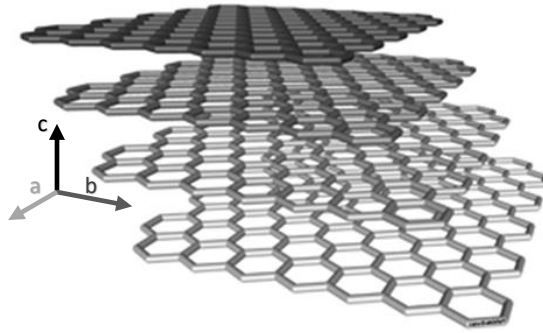
Donde  $\rho_0$  es la resistividad residual,  $\alpha T$  es el término lineal debido a la dispersión de fonones acústicos de baja energía, el sumatorio representa la contribución debida a la dispersión de fonones con alta energía ( $E = \hbar\omega$ ),  $\rho_i$  son coeficientes multiplicados por el factor de excitación Bose-Einstein correspondiente,  $\rho_f$  da cuenta de la anomalía para las bajas temperaturas en las muestras de grafeno mesoscópico. Esta expresión es válida para  $T > 50$  K.

En definitiva, con respecto al grafeno monocapa altamente cristalino tenemos que decir que los electrones poseen un transporte cuasi-balístico ya que los cristales de este material están libres de defectos, lo cual hace que se convierta en un candidato ideal para una amplia variedad de aplicaciones en electrónica y materiales compuestos.

### 3.1.2. Nano-plaquetas de grafeno (GNPs)

El grafeno se puede encontrar en varios tipos de disposiciones, grafeno monocapa, nano-láminas de grafeno (*graphene flakes*) en las que se apilan de 3 a 5 láminas de grafeno, y nano-plaquetas de grafeno (GNPs, *Graphene Nano Platelets*) en las que se apilan más de 10 láminas de grafeno.

Las nano-plaquetas de grafeno (GNPs) son una alternativa de bajo coste bastante buena frente a las nano-láminas de grafeno o el grafeno monocapa que tienen unos precios elevados.



*Figura 1.- Esquema visual de las nano-plaquetas de grafeno (GNPs)*

Las excelentes propiedades eléctricas de las GNPs han motivado gran interés en incorporar estas nanoestructuras como segunda fase en una matriz cerámica, con el fin de potenciar las funcionalidades del compuesto final. Estos compuestos tienen un gran interés en la industria del automóvil, implantes dentales, prótesis, recubrimientos refractarios, miniaturización de dispositivos electrónicos, aeronáutica, fabricación de sensores de oxígeno en la industria automovilística, etc. [3] Como se ha demostrado en trabajos anteriores, el interés de estos compuestos radica en el hecho de que al añadir GNPs por encima de cierto contenido, estas cerámicas se convierten en compuestos conductores de la electricidad [4] [5]. Con el objeto de profundizar en el posible mecanismo de conducción eléctrico de estos compuestos nos resulta útil analizar la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura.

En la siguiente tabla podemos ver datos que algunos autores [5] han asumido para la conductividad de las nano-plaquetas de grafeno basándose en los correspondientes materiales gráfiticos altamente ordenados. Estos datos están medidos a lo largo del plano ab y su correspondiente dirección normal:

$\sigma_{GNP}^{AB}$	$\sigma_{GNP}^C$
$10^6 \text{ Sm}^{-1}$	$10^4 \text{ Sm}^{-1}$

*Tabla 2.- Datos de conductividad de las nano-plaquetas de grafeno [5]*

Es necesario hablar del fenómeno de anisotropía eléctrica que se ha observado en estos compuestos cuando se les aplica presión durante la sinterización. Al ejercer presión uniaxial sobre la muestra, las GNPs se alinean en una dirección preferencial, perpendicular al eje de presión como muestra la figura 2.

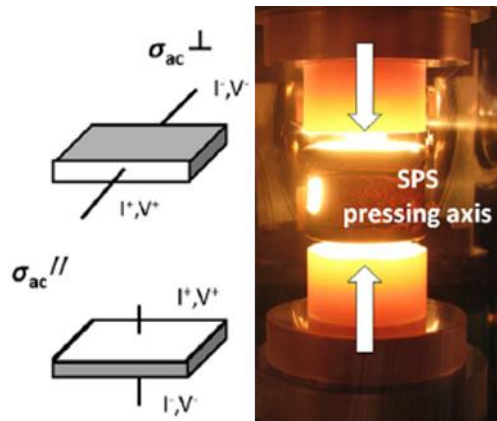


Figura 2.- Medida de la conductividad eléctrica en las direcciones perpendicular ( $\sigma^{\perp}$ ) y paralelas ( $\sigma^{\parallel}$ ) al eje de presión SPS

Por tanto, es habitual medir la conductividad eléctrica en las direcciones paralela y perpendicular al eje de presión de tal forma que se llama  $\sigma^{\parallel}$  a la conductividad eléctrica medida en dirección paralela al eje de presión SPS (dirección del eje c, figura 1) y  $\sigma^{\perp}$  a la conductividad eléctrica medida en la dirección de orientación preferente de las GNPs, que es la dirección perpendicular al eje de presión SPS (dirección a lo largo del plano ab, figura 1).

### 3.1.3. Compuestos de matriz cerámica con GNPs

#### 3.1.3.1. Interés de la circona ( $ZrO_2$ )

La popularidad de los cerámicos avanzados de circona ( $ZrO_2$ ) se basa en el aumento de su tenacidad por transformación de fase tetragonal a monoclinica durante la propagación de fisuras. También poseen unas características térmicas, mecánicas y eléctricas muy peculiares y es por ello que se ha mostrado tanto interés en estos materiales.

Tienen una gran dureza (8.5 en la escala de Mohs, Ver tabla 3), poseen baja conductividad térmica y además, se han utilizado como aislantes eléctricos debido a su baja conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y su alto valor de permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ).

Dureza Mohs	Mineral de Referencia	Dureza rayado	Dureza Knoop	Observaciones
1	Talco laminar	0,03	300	Se raya fácil con la uña
2	Yeso	1,25	450	Se raya con la uña
3	Calcita	4,5	500	Se raya con un cobre
4	Fluorita	5,0	750	Se raya fácil con navaja
5	Apatito	6,5	850	Se raya con navaja
6	Ortosa	37	1000	Se raya con lima de acero
7	Cuarzo	120	1200	Raya el vidrio
8	Topacio	175	1500	Muy dura
9	Corindón	1000	2000	Muy dura
10	Diamante	140000	8000	La más dura

Tabla 3.- Escala de Mohs

### 3.1.3.2. Conductividad eléctrica a temperatura ambiente

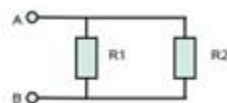
En compuestos cerámicos donde se han añadido GNPs en un cierto porcentaje, se ha visto que, como una primera aproximación para describir la dependencia composicional de su conductividad eléctrica a temperatura ambiente, se puede considerar la regla general de las mezclas (*General Mixing Rule*):

$$\sigma^n = f_{v,GNP} \cdot \sigma_{GNP}^n + (1 - f_{v,GNP}) \sigma_m^n \quad (2)$$

Donde  $\sigma_m$  es la conductividad de la matriz,  $\sigma_{GNP}$  es la conductividad de las GNPs,  $f_{v,GNP}$  es la fracción en volumen de GNPs y  $n$  el parámetro de conectividad de las fases.

Con respecto al parámetro de conectividad de las fases, podemos tener:

- $n = 1$  → Se refiere a una disposición paralela de ambas fases en el flujo de corriente.



$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

- $n = -1$  → Se refiere a una disposición en serie de ambas fases en el flujo de corriente.



$$R_{eq} = R_1 + R_2$$

- **Valores intermedios de n** → Corresponde a una conectividad mixta entre los dos modos anteriores.

La conductividad de las GNPs ( $\sigma_{GNP}$ ) puede variar dependiendo de la concentración de defectos y la orientación de las plaquetas.

Este modelo fue aplicado con éxito en compuestos de matriz de carburo de silicio (SiC) con GNPs [5], donde los valores de  $10^6 \text{ Sm}^{-1}$  y  $10^4 \text{ Sm}^{-1}$  (tabla 2) fueron asumidos para la conductividad de las GNPs a lo largo del plano ab y en el eje c, respectivamente (figura 1).

### 3.1.3.3. Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura

Con respecto a la variación de la conductividad en función de la temperatura en compuestos cerámicos con nano-plaquetas de grafeno, tenemos que decir que se han observado dos comportamientos, ya que estos materiales parecen estar en la frontera del comportamiento metálico y semiconductor.

En el caso  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) > 0$  el comportamiento es de tipo semiconductor, el cual puede describirse con un modelo de salto de rango variable (2D-VRH, *Two Dimensional Variable Range Hopping*) de los portadores entre dominios de grafeno puro, que puede ser aproximado como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BT^{-1/3}} \quad (3)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad,  $\sigma_0$  es un prefactor,  $B$  es el parámetro de salto y  $T$  es la temperatura absoluta.

La dependencia de la conductividad eléctrica frente a la temperatura del grafeno monocapa se ha descrito con este modelo de salto de rango variable con un término independiente de la temperatura que da cuenta del comportamiento tipo metálico, evidente a temperaturas bajas. El comportamiento de este modelo es el mostrado en la ecuación 4.

$$\sigma_d(T) = w_d \sigma_{d0} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/3} \right] + w_m \sigma_m \quad (4)$$

Donde los factores  $w_d$  y  $w_m$  determinan la contribución relativa de cada mecanismo y  $\sigma_m$  no depende de la temperatura cuando ésta es baja.

Para obtener el grafeno monocapa se pueden usar unas técnicas químicas que consisten en formar óxido de grafeno que se pueda separar en capas simples en una disolución acuosa. Estas láminas se depositan sobre un sustrato y el óxido de grafeno se reduce químicamente para producir el grafeno. Las regiones que se mantienen altamente oxidadas presentan desorden, de tal forma que existen regiones intercaladas altamente conductoras y otras desordenadas no conductoras. Las zonas que separan los dominios de grafeno puro se consideran “defectos” a efectos de la conductividad eléctrica.

El parámetro B es el parámetro de salto que mide el coste de energía asociado al salto de la carga entre los dominios del grafeno puro a lo largo del plano ab, por lo que se espera que B sea menor para materiales con una concentración de “defectos” más baja.

En los compuestos con matriz de SiC [5] se ha detectado un aumento de B con el porcentaje de GNPs y el aumento de la temperatura. Esto conlleva un cambio de tendencia en la conductividad eléctrica frente a la temperatura. Este parámetro es mayor para  $\sigma^{\parallel}$  que para  $\sigma^{\perp}$  lo cual indica que existe una concentración de “defectos” mayor en los dominios del grafeno paralelos al eje de presión SPS que en los perpendiculares al eje de presión SPS.

Para compuestos de matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [4] el parámetro de salto para la dirección perpendicular al eje de presión durante la sinterización ( $\sigma^{\perp}$ ) es constante, independiente de la composición e igual a  $9,5 \pm 0,5 K^{-1/3}$  valor significativamente más alto del que se ha estimado para la alúmina con GNPs ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GNPs}$ ), [6]. De nuevo, la razón para el B más bajo puede ser una fracción o tamaño menor de los “defectos” en el compuesto. Sin embargo, la conductividad eléctrica en la dirección paralela al eje de presión SPS ( $\sigma^{\parallel}$ ) se comporta de manera diferente, el modelo no puede aplicarse para las muestras más conductoras ya que cambia el comportamiento de semiconductor a metálico. Su explicación es que para un contenido lo suficientemente alto de GNPs en el caso de la medida de  $\sigma^{\parallel}$ , un gran porcentaje de GNPs están muy próximas en la dirección del eje c y el paso de la corriente a través de ellas implica necesariamente transporte a través de una fase no conductora muy pequeña, de tamaño comparable al grosor de la GNP.

Para el caso  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) < 0$  el comportamiento es de tipo metálico, donde los portadores tendrían una mayor movilidad y tendríamos que usar un modelo más complicado como el mostrado en

un trabajo de Alan B. Kaiser [2] para la conductividad del grafeno puro tratado en el apartado 3.1.1.

En este trabajo, se plantea el estudio de la conductividad eléctrica en función de la temperatura en compuestos cerámicos de circona dopada con un 3% molar de itria (3YTZP) con tres contenidos distintos (5, 10 y 20%vol.) de nano-plaquetas de grafeno (GNPs) sinterizados mediante un procesado SPS. La adición de GNPs servirá para mejorar la conductividad eléctrica de la matriz cerámica.

El análisis de la conductividad eléctrica en función de la temperatura se ha realizado mediante espectroscopía de impedancia compleja. Además, se ha llevado a cabo en las direcciones perpendicular y paralela al eje de presión durante la sinterización para dar cuenta de la posible anisotropía eléctrica de los compuestos.

Por último, se ha realizado un estudio mediante espectroscopía Raman con el fin de confirmar la supervivencia de las GNPs en las muestras y comprobar que el material no se ha dañado durante todo el proceso realizado previamente. Así como, la comparación de la cantidad de defectos tanto en la superficie como en la sección transversal de la muestra.

## **3.2. Método experimental**

### **3.2.1. Fabricación de los compuestos**

Pese a que la preparación de los compuestos cerámicos de 3YTZP con 5, 10 y 20% vol. GNPs no ha sido objeto de este proyecto, a continuación, se describirán brevemente las técnicas utilizadas para su obtención.

Las muestras han sido obtenidas mediante la técnica de sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada (SPS, *Spark Plasma Sintering*) partiendo de una mezcla de polvos cerámicos y GNPs, la cual se ha preparado usando una técnica de procesado en húmedo. Mediante la combinación de estas técnicas se pretende obtener muestras muy densas y con una buena distribución de las plaquetas de grafeno en la matriz cerámica.

En la técnica de procesado en húmedo, tras la dispersión de las GNPs en isopropanol con una sonda de ultrasonidos, se incorpora el polvo cerámico y se vuelve a someter todo el sistema a



la sonda de ultrasonidos. Después el conjunto es secado en una placa calefactora con agitación magnética continua y tras esto, el polvo se pasa por un mortero de cara a homogeneizar la muestra.

En la técnica de sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada se ejerce sobre los polvos una presión uniaxial y una corriente eléctrica pulsada. Se usa un molde de grafito y unas condiciones concretas ( $T = 1250^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 5\text{min}$ ,  $P = 75\text{MPa}$ ) para obtener una pastilla de forma cilíndrica. La caracterización microestructural de las muestras en estudios previos [7] mostró la existencia de una dirección preferencial de las GNPs, siendo dicha dirección la perpendicular al eje de presión durante la sinterización.

En las siguientes imágenes de microscopía electrónica de barrido (figura 3) podemos observar cómo la mayoría de las GNPs están alineadas en una dirección preferencial debido a la técnica descrita anteriormente. Esta dirección es la perpendicular al eje de presión durante la sinterización. Las flechas rojas indican pequeñas aglomeraciones de GNPs y la doble flecha de (a) indica una gran aglomeración de GNPs.

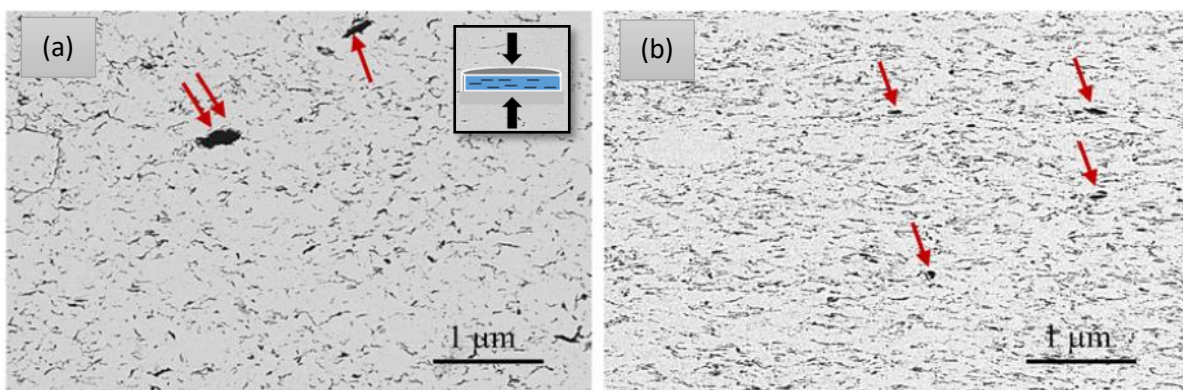


Figura 3.- Micrografías de electrones retrodispersados (BSE, Back Scattered Electrons) de las secciones transversales de compuestos 3YTZP con 5%vol.GNPs (a) y 10%vol.GNPs (b) [7]

### 3.2.2. Preparación de las muestras para su caracterización eléctrica

Tras la obtención de la pastilla cilíndrica, se realiza una eliminación de grafito que se queda en la superficie. Después se procede a un rectificado para conseguir que las dos bases de la muestra sean paralelas.

Cuando la muestra cilíndrica está debidamente rectificadas, se procede al corte de la muestra en forma de paralelepípedo mediante una cortadora de precisión con un disco con el borde diamantado, para obtenerla con las dimensiones deseadas para nuestro estudio. Las dimensiones de los compuestos para medir  $\sigma^{\perp}$  y  $\sigma^{\parallel}$  como se muestra en la figura 2, se presentan en las tablas 4 y 5.

<b>Muestra</b>	<b>Cantidad GNPs (%vol.)</b>	<b>Espesor (cm)</b>	<b>Ancho (cm)</b>	<b>Largo (cm)</b>
<b>C5</b>	5	0,165 ± 0,001	0,255 ± 0,001	0,720 ± 0,001
<b>C10</b>	10	0,117 ± 0,001	0,235 ± 0,001	0,608 ± 0,001
<b>C20</b>	20	0,185 ± 0,001	0,250 ± 0,001	0,585 ± 0,001

*Tabla 4: Dimensiones de las muestras cortadas para medir  $\sigma^{\perp}$*

<b>Muestra</b>	<b>Cantidad GNPs (%vol.)</b>	<b>Espesor (cm)</b>	<b>Ancho (cm)</b>	<b>Largo (cm)</b>
<b>C5</b>	5	0,230 ± 0,001	0,220 ± 0,001	0,745 ± 0,001
<b>C10</b>	10	0,221 ± 0,001	0,203 ± 0,001	0,609 ± 0,001
<b>C20</b>	20	0,260 ± 0,005	0,205 ± 0,005	0,765 ± 0,005

*Tabla 5: Dimensiones de las muestras cortadas para medir  $\sigma^{\parallel}$*

Finalmente se procede a un lijado para eliminar las irregularidades que presentan las superficies de las muestras que vamos a analizar.

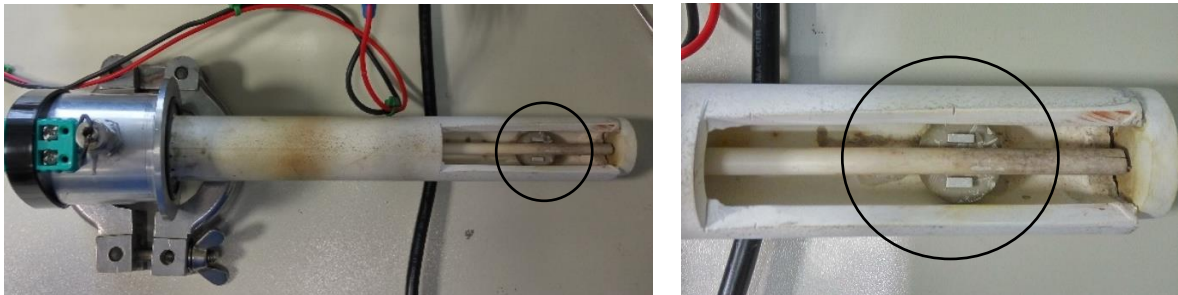
Para la caracterización eléctrica de las muestras, se deben electrodar las caras de los paralelepípedos que van a estar en contacto con los electrodos del impedancímetro. Este electrodoado se realiza con una pintura de plata coloidal.

Con ayuda de unas pinzas y un palillo de dientes, depositamos una capa fina de pintura de plata sobre la cara a electrodar de la muestra, con mucho cuidado de que no se pegue y que sólo tenga pintura la cara del electrodo.

Tras la aplicación de la pintura, procedemos al secado en un horno. El proceso requiere un programa específico del horno, los pasos a seguir serán los siguientes:

- I. Dejamos la muestra dentro del horno en un ambiente de argón realizando baños de vacío-argón con intervalos de 5 minutos.
- II. Realizamos un calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 600°C.
- III. Programamos el horno para que este calentamiento se realice en tres horas y media, estando estable durante treinta minutos.

- IV. Por último, programamos el enfriamiento para que baje a 20°C en otras tres horas y media.
- V. Tras esto encendemos el termopar para saber qué temperatura lleva en cada momento, y los ventiladores para que el sistema esté bien refrigerado.
- VI. Finalmente activamos el programa y dejamos funcionar el horno durante todo ese tiempo. Al día siguiente, sacamos la muestra y realizamos el electrodoado del otro electrodo de la muestra de la misma forma.



*Figura 4.- En la imagen de la izquierda, podemos observar el tubo de alúmina que se introduce en el horno, donde están colocadas las muestras. La imagen de la derecha es una imagen ampliada en la que podemos ver la disposición de las muestras para el electrodoado*

### *3.2.3. Espectroscopía de impedancia compleja*

Antes de profundizar en la técnica de espectroscopía de impedancia compleja, vamos a definir algunos conceptos necesarios para entenderla.

- A la hora de hablar de las propiedades eléctricas de un material dieléctrico, tenemos que tener en cuenta su resistencia eléctrica ( $R$ ), que es la medida de la oposición que el material presenta al paso de la corriente. Cuando el material que estamos estudiando está sometido a campos eléctricos alternos la resistencia pasa a llamarse impedancia compleja ( $Z^*$ ) ya que cuando se produce la interacción de la muestra con el campo eléctrico, la respuesta de esta no es solo resistiva, si no que posee un carácter capacitivo que dependerá de la frecuencia. Este carácter capacitivo es el resultado de la polarización que se produce en el interior del material, con lo que el material se comporta como un conjunto de resistencias y condensadores interconectados. La impedancia compleja ( $Z^*$ ) se suele expresar como:

$$Z^* = Z' + iZ'' = R + i\left(\frac{1}{\omega C}\right) \quad (5)$$

Donde  $Z'$  es la impedancia real medida en ohmios ( $\Omega$ ) de carácter resistivo;  $Z''$  es la impedancia compleja medida también en ohmios y de carácter capacitivo;  $C$  es la capacidad medida en faradios (F) y  $\omega$  es la frecuencia angular medida en radianes por segundo ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

- La conductividad ( $\sigma$ ), que es la medida de la capacidad de un material para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él, se obtiene en general realizando unas medidas de la resistencia del material ( $R$ ), y en función de  $L$ , la distancia entre electrodos y  $S$ , el área de la superficie del electrodo:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (6)$$

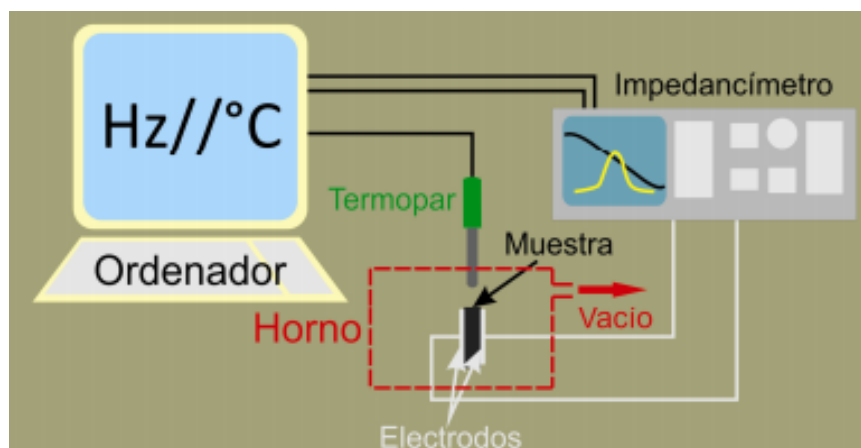
La técnica de espectroscopía de impedancia compleja es la usada para la caracterización de la conducción eléctrica de las muestras. Colocamos la muestra entre dos hilos de platino que funcionarán de electrodos para permitir un buen contacto entre la muestra y el impedancímetro, y todo esto dentro de un horno programable en ambiente de argón para que la muestra no sea dañada. Usamos la siguiente programación del horno para ver la evolución de la resistencia con la temperatura:

- ✓ Calentamiento desde temperatura ambiente hasta  $450^\circ\text{C}$ .
- ✓ Tiempo de llegada a la temperatura que queremos: 1h 30min.
- ✓ Tiempo de estabilización: 5 min.
- ✓ Enfriamiento hasta  $20^\circ\text{C}$  en 1h 30min.

El sistema utilizado para esta técnica se diseñó y montó en el año 2012 [8] y tiene varias partes bien diferenciadas:

- Horno tubular horizontal Hobersal (modelo ST-11), programable por un controlador digital Fuji PXR4 Socke, lugar donde introducimos la muestra para el electrodo y la posterior caracterización eléctrica.
- Bomba de vacío de membrana Electroad modelo C5, con la cual conseguiremos quitar todo el aire para que, mediante la introducción de un flujo de argón lleguemos a la atmósfera necesaria para realizar las medidas sin que las muestras sufran daño.

- Impedancímetro Agilent (HP – 4294A), este dispositivo es el que usamos para realizar la caracterización eléctrica, produciendo ciertos estímulos eléctricos de distintas tensiones e intensidades y con una gran variedad de frecuencias.
- Además, usamos un termopar dispuesto muy cerca de la muestra, un dispositivo de adquisición de datos (Hibok 18) y un software (Termolog) para controlar la temperatura en función del tiempo. Aunque el horno tiene su propio termopar, la temperatura no podría ser homogénea a lo largo de todo el horno y nos interesan los datos de la temperatura cercana a la muestra.
- Finalmente, en el ordenador es donde adquirimos todos los datos tanto del impedancímetro como del termopar. Éste está equipado con ciertos programas como son Termolog, Microsoft Office y Origin Pro 8, que nos han permitido realizar todas las adquisiciones y el procesamiento de los datos.



*Figura 5.- Disposición y conectividad de los elementos de nuestro sistema*

En la representación de  $Z''$  (parte imaginaria de la impedancia de carácter capacitivo) frente a  $Z'$  (parte real de la impedancia de carácter resistivo) nos encontramos con un comportamiento inductivo por la alta conductividad medida en corriente alterna (AC), como podemos observar en la figura 6. Para obtener la resistencia del material en todo el rango de temperatura se han ido adquiriendo datos de la subida y bajada de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$  en  $10^{\circ}\text{C}$  desde la temperatura ambiente hasta  $450^{\circ}\text{C}$ .

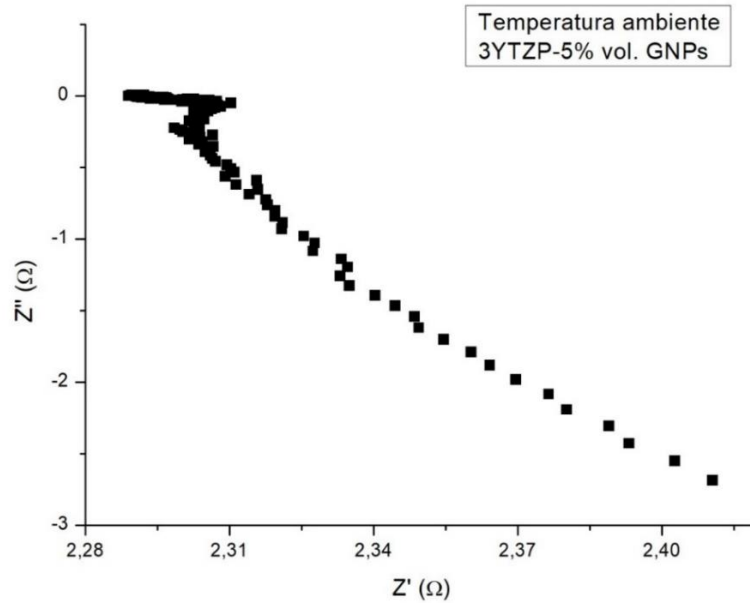


Figura 6.- Gráfica de datos adquiridos en esta técnica para la muestra de 3YTZP- 5%vol.GNPs

Para obtener los datos concretos de la resistencia real del material para cada temperatura, se han cogido dos puntos, a izquierda y derecha de la impedancia real ( $Z'$ ) que oscilaban alrededor de  $Z''=0$  y se ha calculado la media aritmética:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (7)$$

En este trabajo, se han tenido en cuenta los errores de las medidas realizadas. Para calcular los errores de la resistencia media, así como los errores para las medidas realizadas en el análisis de los espectros Raman que veremos más adelante, se ha usado la desviación estándar, que es la medida del grado de dispersión de los datos respecto al valor medio:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (8)$$

Para los cálculos de los errores de la conductividad eléctrica debido a los errores provenientes de las dimensiones de las muestras y de la resistencia eléctrica se ha usado la ecuación 10, correspondiente a la propagación de errores de tipo cuadrático (suponemos medidas independientes entre si). Donde  $x, y, \dots, n$  son las medidas con los errores  $\delta x, \delta y, \dots, \delta n$ .

$$q = f(x, y, \dots, n) \quad (9)$$

$$\delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \delta y\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial n} \delta n\right)^2} \quad (10)$$

### 3.2.4. Espectroscopía Raman

La técnica de la espectroscopía Raman consiste en la obtención de información química y estructural de un compuesto, permitiendo así la identificación de sus componentes. Nos será útil para confirmar la existencia de las GNPs. Además, nos permitirá saber si el material se ha dañado durante las medidas eléctricas en temperatura y si posee o no muchos defectos.

El análisis Raman consiste en un proceso de dispersión inelástica generado al incidir un haz de luz monocromático sobre el material donde parte de esa luz es dispersada realizando diversos cambios de frecuencia característicos de los materiales que se estén analizando. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, no daña la muestra.

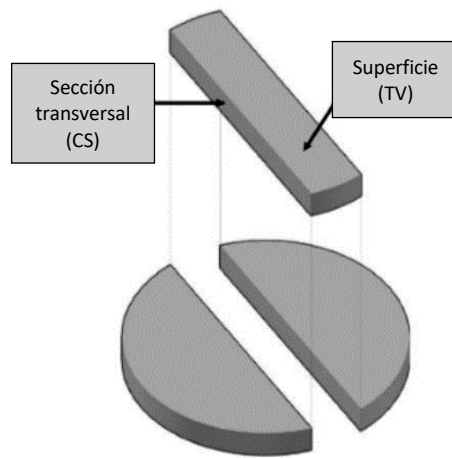


Figura 7.- Espectrómetro Raman situado en el ICMSE (CSIC-US)

Para esta técnica hemos usado un microscopio dispersivo Raman Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, con óptica Olympus BX 41 y un programa de adquisición LabSec 5.25.15 cuya fuente consiste en un láser verde He-Ne (532'05 nm) de 20 mW de potencia. La red de difracción es de 600 g/mm a través de un objetivo de x100 con una apertura de diafragma confocal de 100  $\mu\text{m}$ .

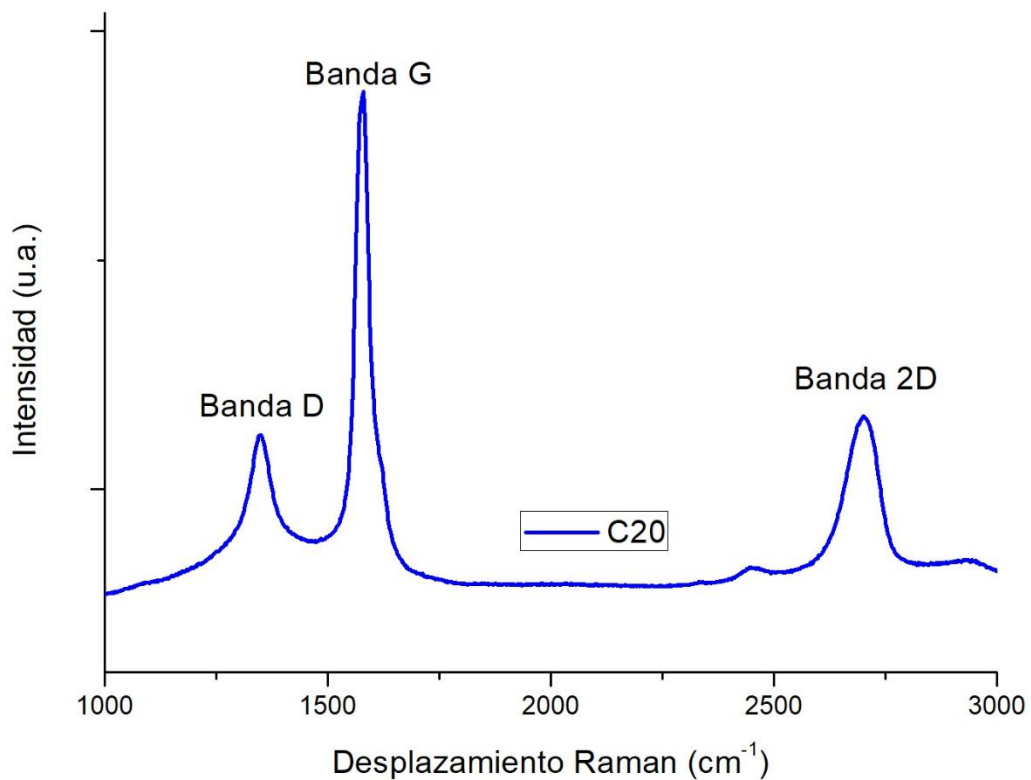
En nuestro trabajo la adquisición de espectros Raman se ha realizado sobre dos superficies de cada muestra, la superficie superior (tv, *top view*) de la muestra y la superficie de la sección

transversal (cs, *cross section*) de la misma. En la figura 8 podemos ver claramente ambas superficies.



*Figura 8.- Esquema aclaratorio del corte y superficies de la muestra sobre las que se han tomado los espectros Raman*

En general, en un espectro Raman de estos materiales podemos observar 3 bandas características como podemos ver en la figura 9:



*Figura 9.- Ejemplo de espectro Raman obtenido en este trabajo para la muestra C20*



La banda D está asociada a los defectos cristalinos en materiales grafiticos, la banda 2D es la asociada al apilamiento de láminas de grafeno.

El cociente entre las intensidades de las bandas D y G se usa como indicador de la población de defectos de materiales grafiticos. Realizaremos el cociente entre estas intensidades para el caso en el que analicemos la superficie superior (*tv, top view*) y la sección transversal (*cs, cross section*) de la muestra.

Este cálculo del cociente de las intensidades de los picos D y G se ha realizado en primer lugar, midiendo las alturas de los picos respecto al fondo y en segundo lugar, integrando los picos usando la función de Lorentz con el fin de comparar los resultados para todas las muestras y sus dos superficies (*top view y cross section*). Estos cálculos se han realizado en nuestro trabajo para varios (7-9) espectros en cada muestra con el fin de hacer la media y obtener su error.

### 3.3. Análisis de resultados

#### 3.3.1. Análisis de la conductividad a temperatura ambiente

Tras obtener los datos de impedancia de los compuestos cerámicos 3YTZP con 5, 10 y 20% vol. de GNPs en ambas direcciones, perpendicular ( $\sigma^\perp$ ) y paralela ( $\sigma^\parallel$ ) al eje de presión durante la sinterización, calculamos la conductividad a temperatura ambiente a partir de los datos adquiridos de la resistencia haciendo uso de la ecuación (6).

Los resultados que obtenemos a una temperatura ambiente de  $T = 303K$  son los que se muestran en la siguiente tabla:

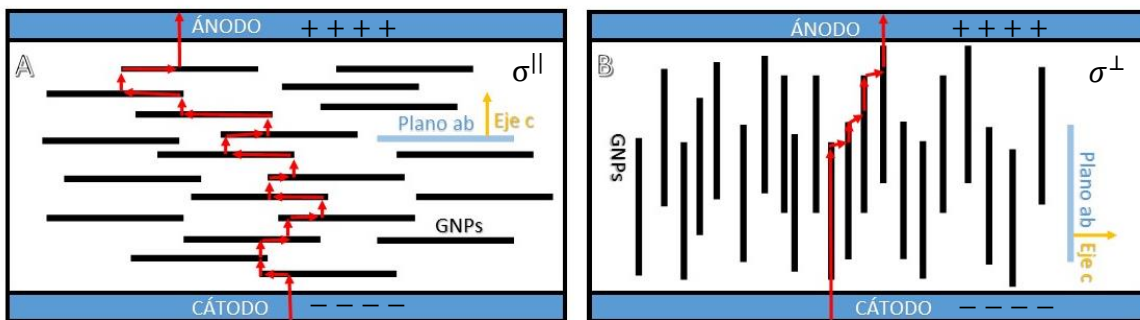
Muestra	Conductividad $\sigma^\perp$ ( $\text{Sm}^{-1}$ )	Conductividad $\sigma^\parallel$ ( $\text{Sm}^{-1}$ )
C5	$45,3 \pm 0,3$	$13,5 \pm 0,1$
C10	$113,3 \pm 0,1$	$16,6 \pm 0,1$
C20	$275,9 \pm 1,9$	$234 \pm 7$

Tabla 6.- Conductividad de las muestras a temperatura ambiente en las direcciones perpendicular y paralela al eje de presión durante la sinterización

En la tabla 6 podemos ver cómo estamos por encima del límite de percolación eléctrica, que, en trabajos anteriores, se ha visto que está entre compuestos con 2,5 y 5%vol. de GNPs, [7].

Como podemos observar, al ir aumentando la cantidad de nano-plaquetas de grafeno en la matriz cerámica 3YTZP, la conductividad va aumentando, lo que tiene lógica debido al hecho de que son estas GNP las que le dan al material la conductividad.

Además, en la tabla 6 se puede observar cómo la conductividad eléctrica en la dirección perpendicular ( $\sigma^\perp$ ) es sistemáticamente mayor que la conductividad en la dirección paralela ( $\sigma^\parallel$ ). Esto se debe a que la dirección perpendicular corresponde a la orientación preferencial del plano ab de las GNP (figura 1), la cual es más conductora [4]. En la figura 10 podemos observar un esquema de los posibles caminos de la corriente para las dos orientaciones de las GNPs, donde podemos ver exactamente a qué nos referimos cuando hablamos de plano ab o eje c.



*Figura 10.- Esquema en 2D de los posibles caminos de conducción para las orientaciones paralela (A) y perpendicular (B) de los compuestos respecto al eje de presión durante la sinterización*

Comparando los datos de conductividad para ambas direcciones, percibimos como la diferencia de las conductividades  $\sigma^\perp$  y  $\sigma^\parallel$  es notable para C5 y C10, pero, sin embargo, es bastante pequeña para C20. Esto puede deberse a lo que mencionamos ya en el punto 3.1.3.3., donde para un contenido lo suficientemente alto de GNPs en el caso de la medida de  $\sigma^\parallel$ , un gran porcentaje de GNPs están muy próximas en la dirección del eje c y el paso de la corriente eléctrica a través de ellas necesariamente implica transporte a través de una fase no conductora muy pequeña, de tamaño comparable al grosor de la GNP, [4]. Es decir, que al tener más GNPs, la distancia entre ellas es menor, se apilan y existe una conductividad eléctrica similar a la que tiene lugar en la configuración  $\sigma^\perp$ .

Esto también lo podemos observar viendo los resultados de los cálculos del factor de anisotropía eléctrica ( $\sigma^\perp/\sigma^\parallel$ ) en la tabla 7. Mientras más pequeño es el factor de anisotropía, más se parecerán las conductividades en ambas direcciones y, por tanto, más posible es que exista este apilamiento de plaquetas con una interfase pequeña.

Muestras	Factor de anisotropía eléctrica ( $\sigma^\perp/\sigma^\parallel$ )
C5	$3,36 \pm 0,05$
C10	$6,84 \pm 0,11$
C20	$1,18 \pm 0,05$

Tabla 7.- Factor de anisotropía eléctrica en los compuestos estudiados

El aumento del factor de anisotropía eléctrica ( $\sigma^\perp/\sigma^\parallel$ ) entre los compuestos C5 y C10 se debe al aumento de  $\sigma^\perp$  mientras que  $\sigma^\parallel$  se mantiene prácticamente constante. Al aumentar el contenido de GNPs de 5 a 10 %vol. las GNPs se interconectan más en la dirección del plano ab favoreciendo  $\sigma^\perp$ . Sin embargo, la cantidad de GNPs no es suficiente para que haya un cambio significativo de la conductividad eléctrica en el eje c. Por contra, al aumentar del 10 al 20 %vol. se produce el apilamiento de GNPs mencionado anteriormente en el eje c y el consiguiente aumento de  $\sigma^\parallel$ , con lo cual, el factor de anisotropía eléctrica disminuye.

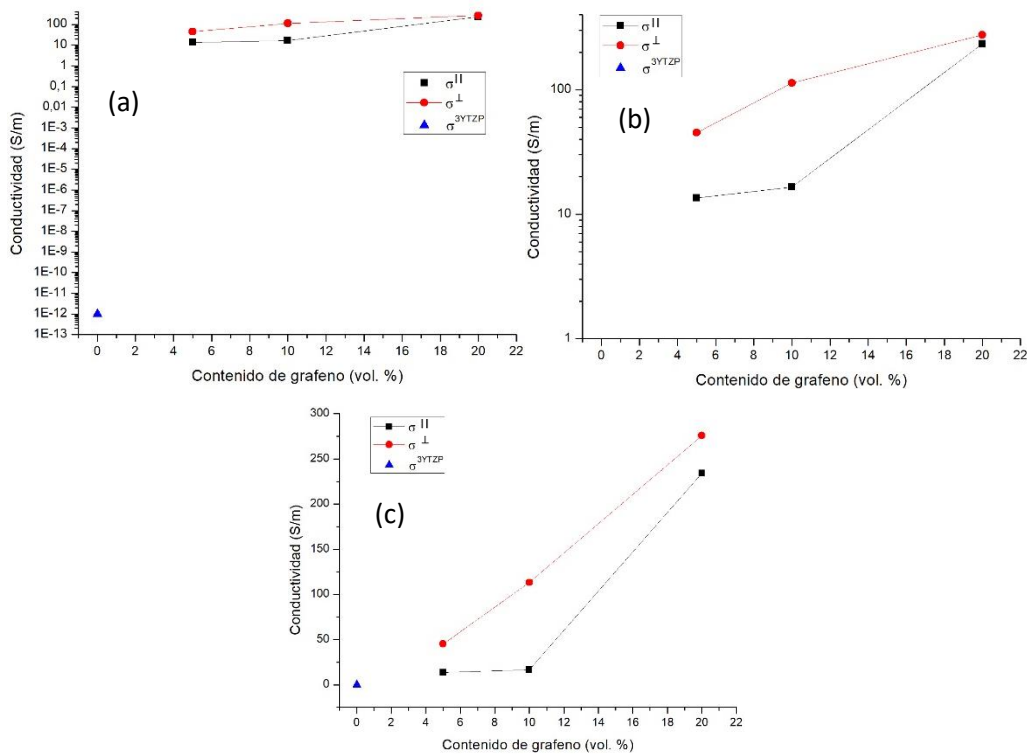


Figura 11.- Gráficas de  $\sigma^\perp$  y  $\sigma^\parallel$  en función del contenido de GNPs a distintas escalas: logarítmica (a), logarítmica ampliada (b) y lineal (c)

Con respecto a los gráficos de la figura 11, donde podemos ver el comportamiento de  $\sigma^\perp$  y  $\sigma^\parallel$  en función del contenido de GNPs, para  $\sigma^\perp$  y  $\sigma^\parallel$  se observa una gran pendiente desde el cerámico puro [9] [10] hasta un contenido del 5 %vol. de GNPs. Cuando variamos el contenido de GNPs de 5 a 10 %vol. podemos observar que  $\sigma^\parallel$  tiene un comportamiento constante y cuando aumentamos el contenido de GNPs a un 20 %vol. tenemos una gran pendiente. Con respecto a  $\sigma^\perp$  podemos decir que existe un comportamiento progresivo y casi lineal con el aumento del contenido en GNPs a partir del contenido de 5 %vol. de GNPs.

Para compuestos con matriz cerámica de carburo de silicio (SiC) [5] se ha publicado un comportamiento parecido con una gran pendiente para bajos contenidos de GNPs que después se va relajando a medida que va subiendo su contenido.

En la figura 11 también podemos observar para ambas direcciones que las conductividades aumentan mucho cuando se van añadiendo las GNPs y además se confirma el efecto esperado de que las GNPs mejoran la conductividad del compuesto.

Mediante el uso de la regla general de las mezclas (ecuación 2) como primera aproximación para describir la dependencia composicional de la conductividad eléctrica de los compuestos, hemos realizado el cálculo de  $n$ , parámetro de conectividad de las fases, para nuestros compuestos. Como ya dijimos, tomamos los valores de la tabla 2 usando  $\sigma_{GNP}^{AB}$  para  $\sigma^\perp$  y  $\sigma_{GNP}^C$  para  $\sigma^\parallel$ . Además de esto, asumimos que el segundo término de la regla general de la mezcla (ecuación 2) es cero debido a que nuestra matriz no es conductora de la electricidad.

$$\sigma^n = f_{v,GNP} \cdot \sigma_{GNP}^n + (1 - f_{v,GNP})\sigma_m^n \quad (2)$$

Para el cálculo del parámetro de conectividad de las fases  $n$ , como podemos ver en la figura 12, representamos  $\sigma^n$  en función de  $n$  tanto de forma teórica, haciendo uso de la ecuación 2 con los datos de  $f_{v,GNP}$  y  $\sigma_{GNP}$ , como de forma experimental haciendo uso de los valores de la tabla 6. Vamos dando valores entre -1 y 1 a  $n$  con el fin de representar ambos gráficos. El punto de intersección de las curvas teórica y experimental nos indica el valor del parámetro de conectividad de las fases ( $n$ ) con la precisión que nos da el programa Origin Pro 8 para la obtención de la medida.

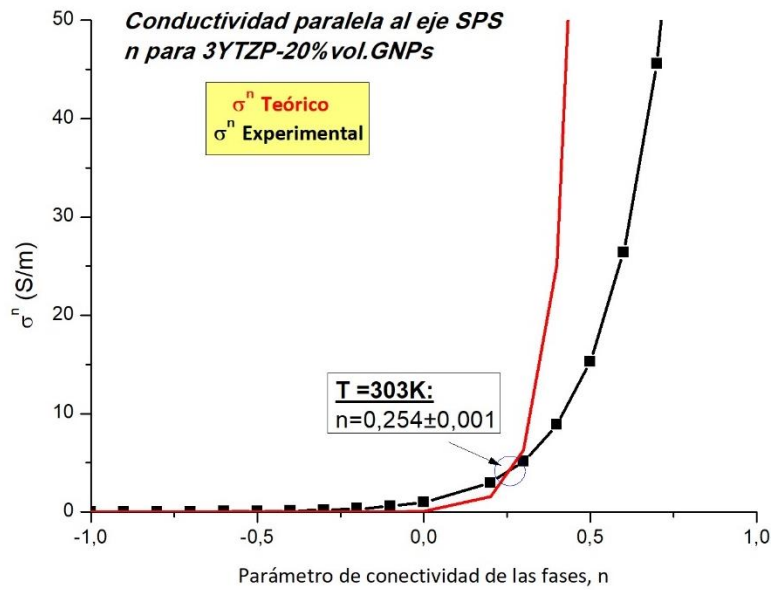


Figura 12.- Obtención del parámetro de conectividad de las fases para la muestra C20 en la dirección paralela al eje de presión durante la sinterización para una temperatura de 303 K

Muestra	$n^{\perp}$	$n^{\parallel}$
C5	$0,54 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$
C10	$0,51 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$
C20	$0,63 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$

Tabla 8.- Datos calculados del parámetro de conectividad de las fases ( $n$ ) para cada muestra en las direcciones paralela ( $n^{\parallel}$ ) y perpendicular ( $n^{\perp}$ ) al eje de presión durante la sinterización

Como vimos en el apartado 3.1.3.2. de este trabajo y analizando los datos de la tabla 8, podemos ver que  $n$  corresponde en todos los casos a fases mixtas de disposiciones en paralelo ( $n=1$ ) y en serie ( $n=-1$ ), siendo más relevante la disposición paralela debido a que los valores tanto de  $n^{\perp}$  como de  $n^{\parallel}$  para todos los compuestos son positivos y más cercanos a 1.

Estos valores de  $n$  son similares para todas las composiciones con distinto contenido en GNPs en cada orientación, pudiendo obtenerse los valores medios de  $\bar{n}^{\perp} = 0,56 \pm 0,05$  y  $\bar{n}^{\parallel} = 0,23 \pm 0,02$ . Esto indica que el modo de conectividad de las fases es independiente del contenido de GNPs y sólo depende de su distribución geométrica en la estructura. Otros autores indican valores de  $n$  positivos y menores de 0,35 para compuestos de matriz de carburo de silicio (SiC), [5].

Sería interesante medir este parámetro para compuestos con otro tipo de grafeno como son las láminas de grafeno (FLGs, *Few Layer Graphene*) y para otro tipo de sinterización sin presión uniaxial, en la que la anisotropía debida a la orientación preferencial de las GNPs es menor.

### 3.3.2. Análisis de la conductividad en función de la temperatura

A partir de la espectroscopía de impedancia compleja, hemos obtenido datos de la resistencia de los compuestos cerámicos con GNPs en función de la temperatura. Con las dimensiones de las muestras (Tablas 4 y 5) calculamos mediante la ecuación 6 su conductividad eléctrica ( $\sigma$ ).

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (6)$$

En primer lugar, hemos querido ver si nuestras muestras siguen o no el modelo de salto de rango variable (2D-VRH, *Two Dimensional Variable Range Hopping*), explicado en el apartado introductorio y aproximado como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BT^{-1/3}} \quad (3)$$

Para ello realizamos los gráficos de conductividad eléctrica,  $\sigma$  (en escala logarítmica) en función de  $T^{-1/3}$  tanto para  $\sigma^\perp$  como para  $\sigma^\parallel$ , como muestran las figuras 13 y 14.

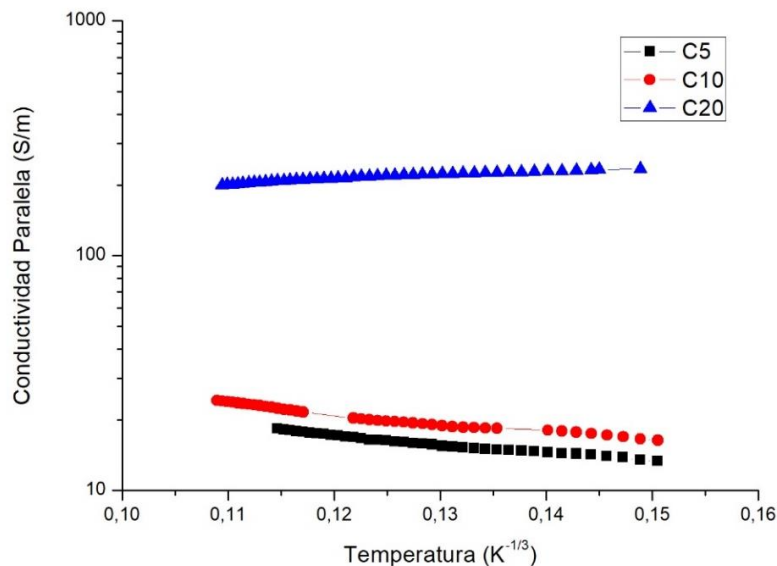


Figura 13.- Conductividad en la dirección paralela al eje de presión SPS en función de la temperatura

Para las conductividades en la dirección paralela al eje de presión durante la sinterización,  $\sigma^{\parallel}$ , podemos visualizar en la figura 13, que para los compuestos C5 y C10, el modelo puede ser apropiado y presentan un comportamiento semiconductor  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) > 0$ , sin embargo, para la muestra C20, obtenemos un comportamiento metálico con pendiente negativa  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) < 0$ , que no cumple la hipótesis de este modelo, con lo cual este modelo no funciona y deja de tener validez.

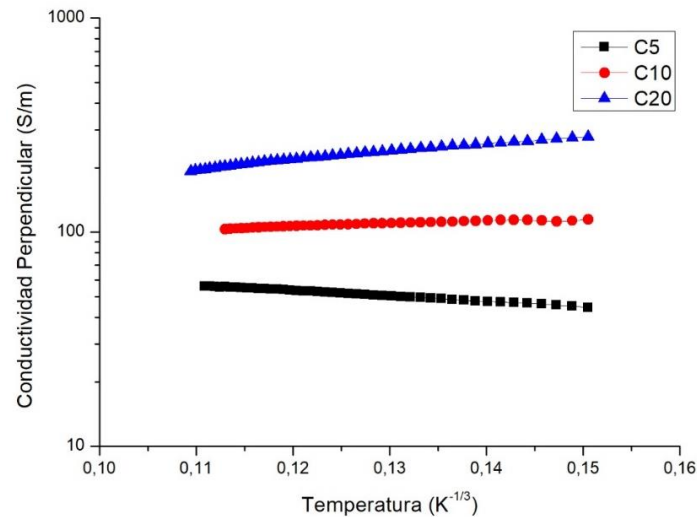


Figura 14.- Conductividad en la dirección perpendicular al eje de presión SPS en función de la temperatura

Para las muestras medidas en la dirección perpendicular al eje de presión durante la sinterización,  $\sigma^{\perp}$ , podemos visualizar en la figura 14, que el compuesto C5 presenta un comportamiento semiconductor  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) > 0$ , por lo que el modelo puede ser apropiado. Sin embargo, para los compuestos C10 y C20, con mayor contenido de GNPs presentan un comportamiento metálico, de aumento de la resistividad con la temperatura  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) < 0$ , con lo que de nuevo este modelo no funciona y deja de tener validez.

Muestras	$B^{\parallel} (K^{-1/3})$	$B^{\perp} (K^{-1/3})$
C5	$8,4 \pm 0,1$	$5,75 \pm 0,03$
C10	$9,7 \pm 0,2$	$-2,7 \pm 0,1^*$
C20	$-6,8 \pm 0,1^*$	$-5,2 \pm 0,1^*$

\*Nota: Los valores negativos de B no tienen sentido físico

Tabla 9.- Parámetro de salto (B) calculado para  $\sigma^{\parallel}$  y  $\sigma^{\perp}$  de los compuestos estudiados

El parámetro B, que se muestra en la tabla 9, se ha calculado a partir de la ecuación 3, realizando una estimación lineal del logaritmo neperiano de la conductividad en función de  $T^{-1/3}$ .

Como vimos en el apartado de introducción teórica, cuanto mayor sea este parámetro de salto (B), mayor es la concentración de “defectos”, por lo tanto, comparando este parámetro en ambas direcciones de la muestra C5 podemos concluir que la dirección paralela al eje de presión del SPS contiene más concentración de “defectos” o mayores zonas no conductoras entre los dominios de grafeno que en la dirección perpendicular al eje de presión del SPS.

Otros autores han obtenido para compuestos de matriz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [4] para  $B^{\parallel}$  un valor constante e igual a  $9,5 \pm 0,5 \text{ K}^{-1/3}$  donde tampoco les varía con la composición.

### 3.3.3. Análisis de la espectroscopía Raman

Se han adquirido espectros Raman en los compuestos C5, C10 y C20 después de haber sido calentados hasta  $450^{\circ}\text{C}$ , sobre las dos superficies definidas en la figura 8: sección transversal (*cross section*) y superficie (*top view*).

En los siguientes gráficos (figuras 15 y 16) podemos observar los espectros Raman adquiridos y en ellos, las tres bandas (D, G y 2D) características de las GNPs, lo que quiere decir que las GNPs de los compuestos C5, C10 y C20 no se han dañado tras los cambios de temperatura aplicados sobre ellas para el estudio de la conductividad eléctrica, ya que los espectros son similares a los adquiridos antes de las medidas, [7].



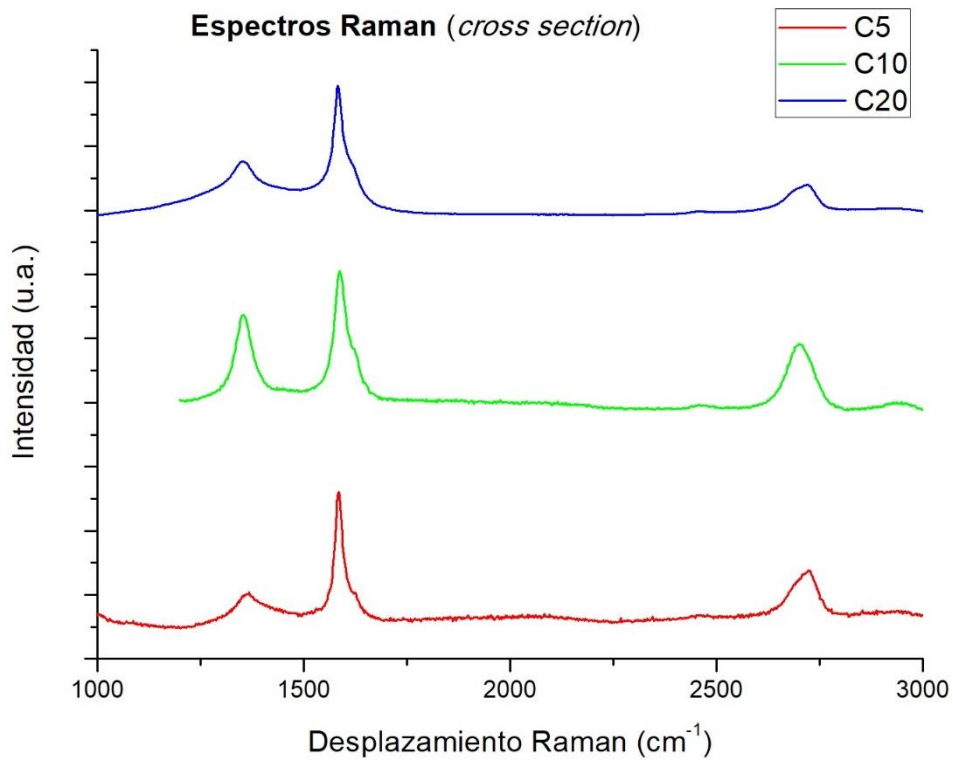


Figura 15.- Espectros Raman adquiridos en la sección transversal de las muestras

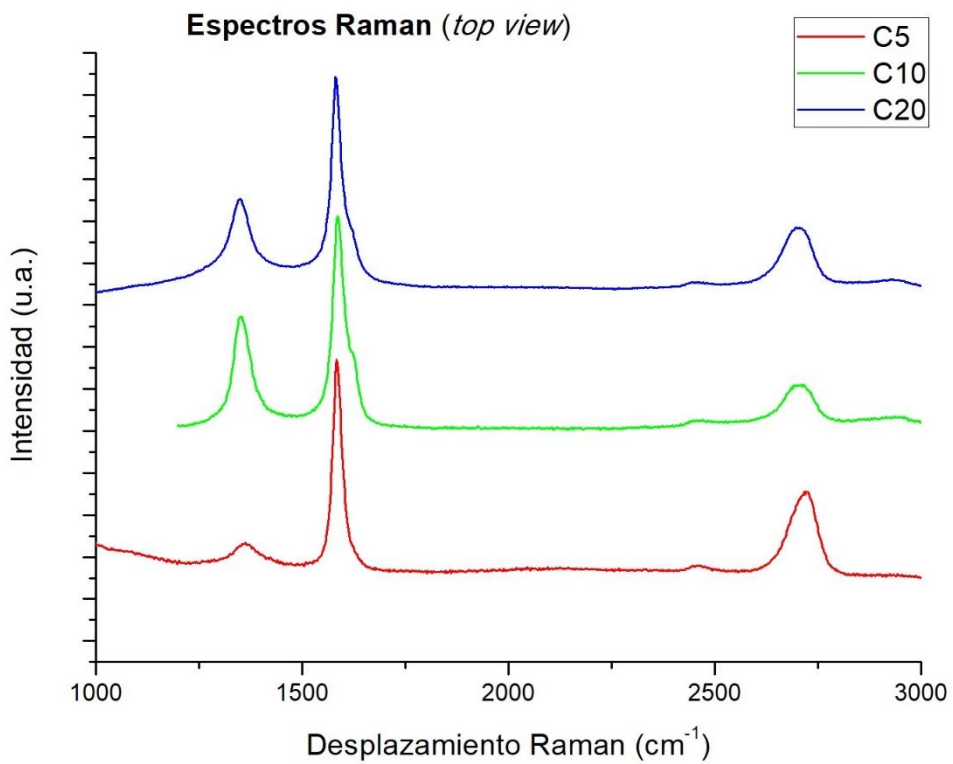


Figura 16.- Espectros Raman adquiridos en la superficie de las muestras

Muestra	$I_D/I_G$ (cross section)		$I_D/I_G$ (top view)	
	Altura	Integrada	Altura	Integrada
C5	$0,27 \pm 0,10$	$0,5 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,11$	$0,4 \pm 0,2$
C10	$0,68 \pm 0,14$	$1,0 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,3$
C20	$0,5 \pm 0,2$	$0,63 \pm 0,09$	$0,39 \pm 0,07$	$0,81 \pm 0,08$

Tabla 10.- Razón entre las intensidades de las bandas D y G del espectro Raman calculadas a partir de su altura y a partir de la integración de las mismas usando la función de Lorentz tanto para la sección transversal (cs) como para la superficie de las muestras (tv)

Como se ha mencionado anteriormente la razón  $I_D/I_G$  está relacionada con la población de defectos de las GNPs. En la tabla 10 si observamos la razón entre las intensidades de las bandas D y G calculadas a partir de la altura de los picos tanto de la superficie como de la sección transversal podemos darnos cuenta de que para todos los compuestos es mayor este cociente para la cross section que para la superficie. Esta tendencia se mantiene independientemente del método usado para los cálculos (cociente de altura entre picos o de su área integrada).

Esto tiene sentido debido a que con la técnica de espectroscopía Raman en la sección transversal de los compuestos se pueden detectar más bordes de las GNPs e identificarlos como defectos, por tanto, el cociente entre las intensidades de las bandas D y G será mayor en la sección transversal que en la superficie. Está comprobado por otros autores [5] que han construido mapas Raman a lo largo de la superficie de una muestra de matriz de SiC mediante la integración de las intensidades de las bandas D y 2D, que los defectos se concentran en los bordes de las GNPs. Este resultado da cuenta de la anisotropía microestructural de los compuestos.

## 4. Conclusiones

Del estudio de la conductividad en compuestos cerámicos de 3YTZP con 5, 10 y 20%vol. de GNPs, concluimos los siguientes aspectos:

- Los porcentajes en volumen de nano-plaquetas de grafeno (GNPs) en estos compuestos son superiores al límite de percolación eléctrica, ya que todos los compuestos son conductores de la electricidad.
- La conductividad eléctrica medida en la dirección perpendicular al eje de presión durante la sinterización ( $\sigma^\perp$ ) es mayor a la medida en la dirección paralela a este eje ( $\sigma^\parallel$ ) para todos los contenidos de GNPs. Esto se debe a la orientación preferente de las GNPs, que se disponen perpendicularmente al eje de presión durante la sinterización, y a la anisotropía intrínseca del grafeno ( $\sigma_{GNP}^{AB} > \sigma_{GNP}^C$ ).
- El factor de anisotropía eléctrica ( $\sigma^\perp/\sigma^\parallel$ ) es próximo a 1 para el compuesto con 20%vol. de GNPs. Esto se debe a que para altos contenidos de GNPs, la distancia entre las plaquetas en la dirección del eje de presión durante la sinterización es muy pequeña y comparable al grosor de las GNPs, resultando en un aumento de  $\sigma^\parallel$ .
- La dependencia de la conductividad eléctrica con el contenido de GNPs se ha modelado mediante la regla de las mezclas y se ha obtenido el parámetro de conectividad de las fases (n). Este parámetro es independiente del porcentaje en volumen de GNPs y sólo depende de la dirección en la que se haya medido la conductividad ( $\sigma^\perp$  o  $\sigma^\parallel$ ).

En lo que respecta a la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para estos compuestos, se puede concluir que:

- El compuesto con menor contenido en GNPs (5%vol.) presenta un comportamiento semiconductor tanto para  $\sigma^\perp$  como para  $\sigma^\parallel$ , que ha sido descrito utilizando el modelo bidimensional de salto de rango variable (2D-VRH).
- El compuesto con 10%vol. de GNPs presenta un comportamiento semiconductor únicamente para  $\sigma^\parallel$  mientras que en la dirección perpendicular al eje de presión durante la sinterización es de tipo metálico.
- El compuesto con mayor contenido en GNPs (20%vol.) presenta un comportamiento metálico tanto para  $\sigma^\perp$  como para  $\sigma^\parallel$ .

A partir del estudio de los espectros Raman de estos compuestos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- No se han producido daños estructurales en las GNPs durante las medidas a temperaturas próximas a 450°C.
- Existe anisotropía microestructural en los compuestos lo cual se traduce en una mayor cantidad de defectos en las secciones transversales de las muestras.

## 5. Bibliografía

- [1] A.K. Geim and K.S. Novoselov. (2007). The Rise of Graphene. *Nature Materials* 6, 183-191.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [2] Kaiser, A. B., & Skákalová, V. (2011). Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3786.  
<https://doi.org/10.1039/c0cs00103a>
- [3] Lee, J. H. (2003). Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications. *Journal of Materials Science*, 38(21), 4247–4257.  
<https://doi.org/10.1023/A:1026366628297>
- [4] Ramírez, C., Figueiredo, F. M., Miranzo, P., Poza, P., & Osendi, M. I. (2012). Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity. *Carbon*, 50(10), 3607–3615. Retrieved from  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312002795>.
- [5] Román-Manso, B., Domingues, E., Figueiredo, F. M., Belmonte, M., & Miranzo, P. (2015). Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(10), 2723–2731.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.044>.
- [6] Kim, H. J., Lee, S.-M., Oh, Y.-S., Yang, Y.-H., Lim, Y. S., Yoon, D. H., & Ruoff, R. S. (2014). Unoxidized Graphene/Alumina Nanocomposite: Fracture- and Wear-Resistance Effects of Graphene on Alumina Matrix. *Scientific Reports*, 4, 1–10.  
<https://doi.org/10.1038/srep05176>
- [7] Gallardo-López, A., Márquez Abril, I., Morales-Rodríguez, A., Muñoz, A., Poyato, R. (2017). Dense graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: Processing, hardness and electrical conductivity. *Ceramics International*. (En prensa)

- [8] García, A. (2012). Implementación de un sistema de medida de impedancia compleja y su aplicación para la caracterización de cerámicas avanzadas. Proyecto fin de carrera. Universidad de Sevilla.
- [9] Melk, L., Antti, M. L., & Anglada, M. (2015). Material removal mechanisms by EDM of zirconia reinforced MWCNT nanocomposites. *Ceramics International*, (January), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.120>
- [10] W. Martienssen, H. Warlimont (2006), *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*.

