

Pérdidas dieléctricas y conductividad iónica de monocristales de ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 totalmente estabilizados

J. D. SOLIER

Departamento de Física. Universidad de Extremadura. 06071 Badajoz

A. DOMINGUEZ-RODRIGUEZ

Departamento de Optica. Facultad de Física. 41080 Sevilla

M. A. PEREZ JUBINDO y M. R. DE LA FUENTE

Departamento de Física. Universidad del País Vasco. Lejona (Vizcaya)

RESUMEN.—Pérdidas dieléctricas y conductividad iónica de monocristales de ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 totalmente estabilizados.

Se estudian las pérdidas dieléctricas y la conductividad de monocristales de ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 en el rango de frecuencia de 10^2 - 10^6 Hz y en el intervalo de temperatura de 20-500° C. Los datos experimentales se han analizado mediante la técnica de espectroscopía de impedancia y módulo complejos. Este análisis permite separar las dos contribuciones a la impedancia total de la celda: la de la muestra y la de fenómenos interfaciales. La conductividad eléctrica, que se ha determinado a través de diagramas de Cole-Cole para la impedancia, es térmicamente activada. La energía de activación cambia de 1,19 a 0,93 eV conforme aumenta la temperatura.

ABSTRACT.—Dielectric losses and ionic conductivity of fully stabilized ZrO_2 -9.4 mol% Y_2O_3 monocrystals.

The dielectric loss and conductivity of single crystals of yttria-stabilized cubic zirconia (ZrO_2 -9.4 m/o Y_2O_3) have been studied in the temperature ranges from 20 to 500° C and frequency from 10^2 to 10^6 Hz. The experimental data have been analyzed using the impedance and modulus spectroscopy method. This complex representation allows the separation of several contributions to the total cell impedance, arising from bulk conduction and interfacial phenomena. The electrical conductivity, which is determined from impedance Cole-Cole plots is thermally activated and the activation energy changes from 1.19 to 0.93 eV when the temperature increased.

1. INTRODUCCION

El óxido de circonio puro ZrO_2 posee la estructura cúbica tipo fluorita solamente a muy alta temperatura, por encima de 2600 K. Sin embargo, la estructura cúbica puede ser estabilizada a bajas temperaturas mediante dopado con óxidos entre los que destacan: MgO , Al_2O_3 , CaO , Y_2O_3 , etc. Los de menor valencia catiónica (Y^{3+} , Ca^{2+}) dan lugar a la formación de vacantes de oxígeno para conservar el balance local de carga. Estos defectos son muy móviles y posibilitan la migración de iones de oxígeno responsables de la alta conductividad iónica de estos sistemas. El estudio del reordenamiento de los defectos en estos óxidos cerámicos es de gran interés, no solamente desde un punto de vista de Ciencia Básica, sino también por sus aplicaciones tecnológicas potenciales, dada la creciente utilización de estos materiales como sensores de oxígeno, celdas de combustible, etc.

La aplicación de un campo eléctrico sobre un sólido que contiene defectos puede causar, bajo ciertas condiciones, reorientación de defectos y así dar lugar a relajación dieléctrica. Por tanto, se pueden utilizar medidas de pérdidas dieléctricas y conductividad para estudiar los defectos.

Se han realizado varias investigaciones mediante esta técnica en óxidos puros que presentan la estructura cúbica tipo fluorita, tales como ThO_2 , WACHTMANN (1), y CeO_2 , WANG (2), ANDERSON (3). En ZrO_2 el estudio de las propiedades de defectos es complicada, ya que se necesitan grandes concentraciones de dopado para estabilizar la fase cúbica, WELLER (4). Estas altas concentraciones implican una fuerte interacción de defectos y puede dar lugar a la formación de complejos. En nuestro laboratorio, se ha realizado un estu-

dio sistemático de las propiedades de defectos en materiales cerámicos basados en zirconia estabilizada con distintas concentraciones de óxido de ytrio. En este trabajo se estudian las propiedades dieléctricas y la conducción iónica en monocristales de ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 .

2. METODO EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas en este trabajo se han preparado en láminas plano paralelas de $6 \times 2,5$ mm² de superficie y 33 μ m de espesor, todas las caras son del tipo {100} y se han pulido cuidadosamente con pasta adiamantada de 3 μ m. Se han utilizado electrodos de oro y laca de plata, observándose muy pocas diferencias entre ellos, no obstante, para evitar los problemas de difusión que se presentan a partir de 400° C con la laca de plata, se han utilizado fundamentalmente los de oro.

El estudio se hace mediante un puente LCZ automático, que cubre el rango de frecuencia de 100 Hz a 1 MHz. La temperatura se mide mediante una termorresistencia de platino a cuatro hilos con un multímetro digital de 100 $\mu\Omega$ de resolución, y se ha investigado el intervalo que va de 20 a 500° C.

Para elaborar los datos experimentales se ha utilizado la técnica de espectroscopía de impedancia y módulo complejos, que fue primeramente aplicada a electrolitos sólidos por BAUERLE (5) y analizada en todas sus posibilidades posteriormente por HODGE y col. (6). Esta técnica permite la separación de las contribuciones a la impedancia total de la celda, suma de la muestra y de los fenómenos de tipo interfacial electrodo-muestra.

Recibido el 10-12-87 y aceptado el 8-11-88.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A partir de los datos experimentales, se analiza primeramente las pérdidas dieléctricas (D) en función de la frecuencia a temperatura constante, que se representa en la figura 1 como $\lg D - \lg f(\text{Hz})$ para distintas temperaturas. Se observa que hasta 150° C no aparece ningún efecto claro, sin embargo, a partir de esta temperatura se empieza a dibujar un pico de relajación, apareciendo claramente definido para temperaturas en torno a 250° C. Este primer pico (que aparece a más baja temperatura) está asociado al comportamiento dieléctrico de la muestra. No obstante, si nos fijamos en la zona de baja frecuencia observamos que los valores de $\lg D$ no tienden a cero, sino que, por el contrario, aumentan. Esto es debido a que a partir de 250° C, se empieza a detectar un segundo pico de relajación solapado con el primero en el rango de frecuencia estudiado. Si aumentamos la temperatura el primer pico se desplaza hacia más alta frecuencia y el segundo se define cada vez más en la zona de baja frecuencia, como se muestra a la temperatura de 350° C. Este efecto (típico de los procesos activados térmicamente) se sigue observando a medida que aumentamos la temperatura y para 450° C el primero ha desaparecido del espectro de frecuencia estudiado dibujándose claramente el segundo. Este pico de asocia a un efecto de polarización en la interfase electrodo-muestra, WELLER (4), BAUERLE (5), ABELARD (7), MACEDO (8). Como se pretende estudiar las propiedades de la muestra, solamente se analiza el primero.

La evolución de las pérdidas dieléctricas con la temperatura a frecuencia fija se muestra en la figura 2, en la que se ha representado $\lg D$ vs $T(^{\circ}\text{C})$ para 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz. Se observa un efecto análogo de dos picos de relajación, correspondiendo el primero (baja temperatura) a las propiedades de la muestra. Para las frecuencias estudiadas la relajación aparece a temperaturas superiores a 150° C y además se pone de manifiesto un corrimiento hacia mayor temperatura a medida que aumenta la frecuencia.

Para realizar el proceso de deconvolución de las dos contribuciones, se ha utilizado la función módulo complejo $M^*(\omega)$, que se define como el recíproco de la permitividad dieléctrica compleja (ϵ^*), HODGE y cols. (6).

$$M^*(\omega) = M1 + jM2 = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \frac{j\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (1)$$

$$= j\omega C_0 Z^* \quad (1')$$

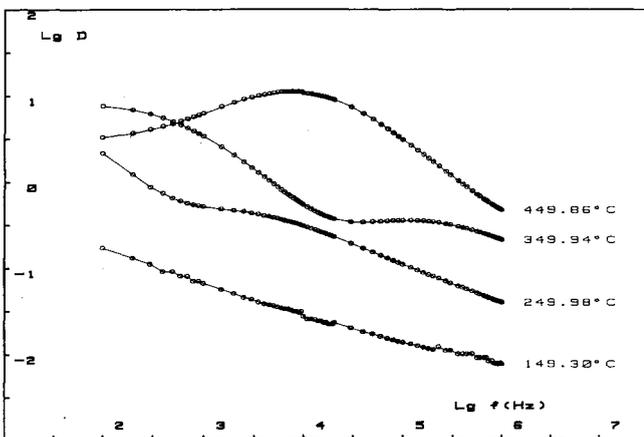


Fig. 1.—Representación de $\lg D$ frente al $\lg f(\text{Hz})$ a temperatura constante.

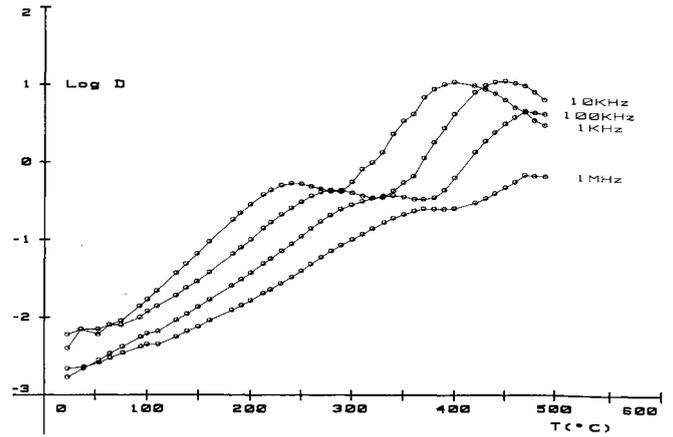


Fig. 2.—Representación de $\lg D$ a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) desde 23 a 490° C a frecuencia constante.

donde ω es la frecuencia angular, C_0 la capacidad en vacío y Z^* la impedancia. Esta función $M^*(\omega)$ tiene la ventaja de que es muy sensible a los picos de relajación y permite un manejo más fácil a través de modelos con circuitos equivalentes simples. Así, representando por un circuito equivalente paralelo R-C cada una de las contribuciones, se puede eliminar con bastante aproximación el efecto interfacial electrodo-muestra.

Considerando solamente los valores de M^* asociados al comportamiento de la muestra, en la figura 3 se representa $M2$ vs $\lg f(\text{Hz})$ a temperatura constante. Se observan dos efectos simultáneos en la evolución del pico conforme aumenta la temperatura, un desplazamiento hacia alta frecuencia y un incremento no uniforme de la altura del pico. Si se representa $M2$ vs $T(^{\circ}\text{C})$ a frecuencia fija (fig. 4) se observa más claramente el efecto observado en la figura 2, esto es, un pico cuyo máximo cae a temperatura cada vez mayor conforme incrementamos el valor de la frecuencia a la que efectuamos el calentamiento.

Se ha de señalar, que si bien a partir de una representación tan simple como un circuito paralelo R-C se ajusta muy bien el efecto interfacial, no ocurre lo mismo con la respuesta

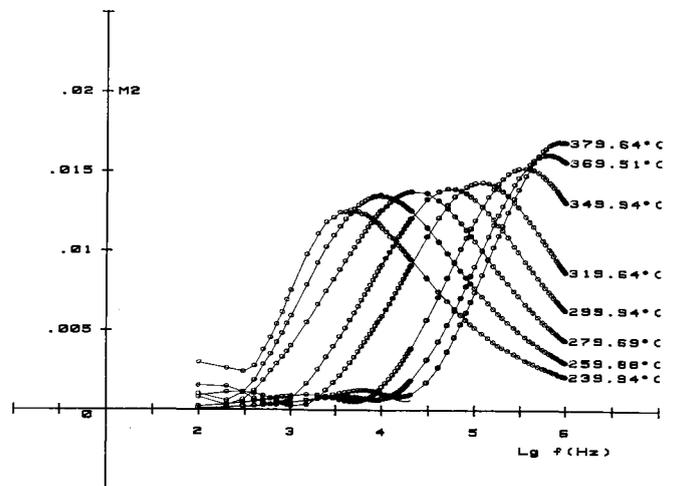


Fig. 3.—Representación de $M2$ frente a $\lg f(\text{Hz})$ a temperatura constante.

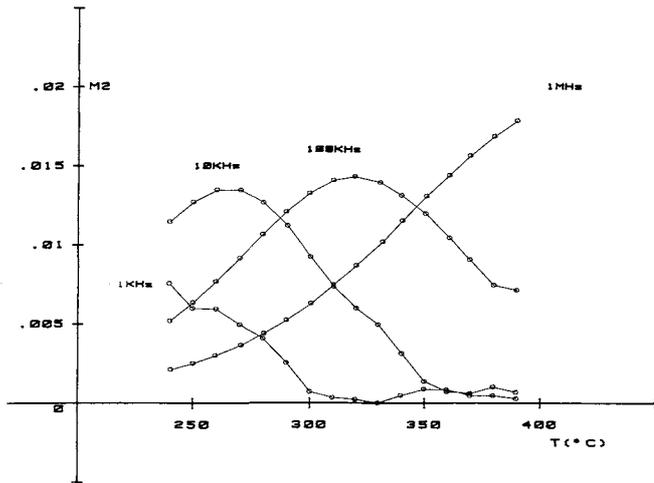


Fig. 4.—Representación de M_2 frente a la temperatura ($^{\circ}C$) desde 240 a 390 $^{\circ}C$ a frecuencia constante.

asociada a la muestra. Dado que para un modelo tan simple, M_2 viene dado por SARKAR (9):

$$M_2 = \frac{(C\omega\tau)}{C_p(1 + (\omega\tau)^2)} \quad (2)$$

$$\tau = R_p C_p \quad (3)$$

donde R_p y C_p son la resistencia y capacidad paralela del circuito equivalente y τ es el tiempo de relajación del mecanismo involucrado. Si tratamos de ajustar los datos experimentales a la función dada por la ecuación (2), podemos representar muy bien la altura y posición del máximo, pero no así la anchura de los picos, siendo la semianchura experimental del orden de 1,5 a 2 veces mayor que la teórica.

La conductividad iónica (σ) se ha determinado mediante ajustes numéricos en diagramas Cole-Cole de la impedancia compleja. Los valores obtenidos se representan como $\ln\sigma T$ vs $1/T$ (fig. 5), y siguen la ley de Arrhenius.

$$\sigma T = B \exp(-E_a/kT) \quad (4)$$

lo que permite determinar la energía de activación (E_a). Se encuentra que E_a cambia de 1,19 a 0,93 eV conforme aumenta T , produciéndose el cambio de pendiente en torno a 326 $^{\circ}C$. Este efecto es análogo al observado por ABELARD (7) para un dopaje de 12 m/o y por SCHOULER (10) para un dopaje del 9 m/o sobre los mismos materiales.

4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Según lo expuesto en los apartados anteriores, vemos que en la circonia Y-FSZ dopada al 9,4 mol% se observa un pico de pérdidas en el rango de frecuencia estudiado para temperaturas entre 225 $^{\circ}C$ y 400 $^{\circ}C$, y que un análisis de los resultados experimentales a partir de las pérdidas dieléctricas no es eficaz por superponerse el efecto interfacial. Este problema se puede obviar utilizando la función módulo complejo que permite la deconvolución fácilmente. Por otra parte, la representación de la respuesta dieléctrica de la muestra

por un circuito R-C paralelo simple no es válida, dado que ajusta la posición del máximo y la altura del pico, pero no la anchura del mismo. Esto sugiere, como ya han señalado otros autores, que no existe un sólo tiempo de relajación, o lo que es lo mismo, un único mecanismo que permita interpretar los resultados experimentales. Ante esta situación, se puede intentar una representación mediante distribuciones de tiempos de relajación discretas o continuas, ABELARD (7), MACEDO (8); o bien proponer modelos microscópicos que permitan obtener las funciones memoria asociadas a ajustes empíricos, DE LA FUENTE (11). No obstante, se puede proponer, siguiendo a WELLER (4) y ABELARD (7), que como consecuencia de la interacción coulombiana entre los cationes dopantes (Y'_{Zr}) y las vacantes de oxígeno ($V_{\ddot{O}}$) se forman complejos. Pero éstos no son de un solo tipo, como sugiere WELLER (concretamente ($Y'_{Zr}, V_{\ddot{O}}$)), sino que deben de ser de varios tipos, ya que si sólo existiesen complejos tipo ($Y'_{Zr}, V_{\ddot{O}}$), el comportamiento dieléctrico debería ajustarse mediante un circuito simple R-C, esto es, con un único tiempo de relajación. Por tanto, la necesidad de considerar una distribución discreta o continua de tiempos de relajación para ajustar los datos experimentales, nos indica la existencia de más de un tipo de asociación en complejos impureza-vacante. No obstante, este punto requiere un estudio más exhaustivo que se pretende hacer en un futuro inmediato.

En cuanto al incremento observado en la altura del pico de M_2 conforme aumenta la temperatura, muestra el aumento de la movilidad de las vacantes de oxígeno ($V_{\ddot{O}}$), SARKAR (9), y se corresponde con el decrecimiento obser-

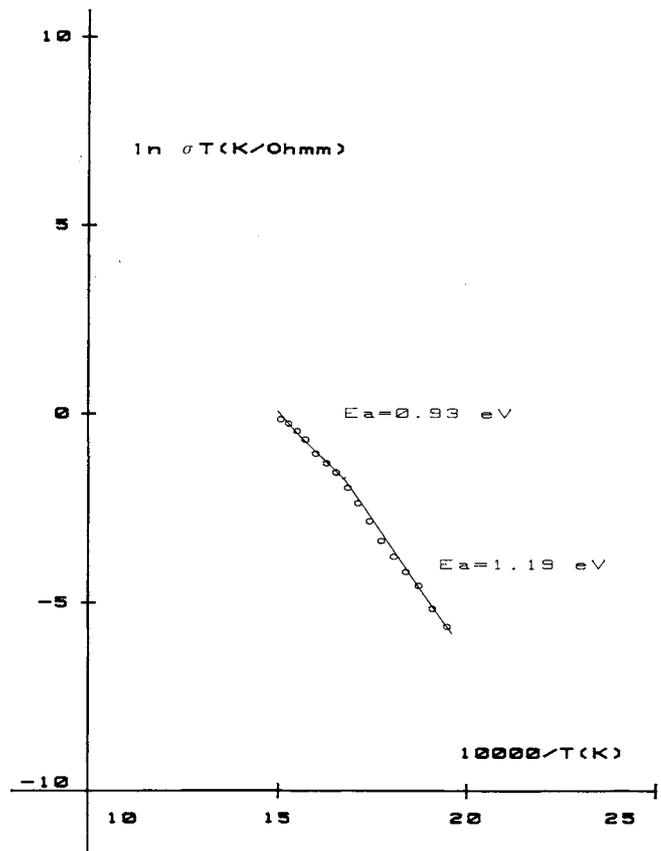


Fig. 5.—Representación de $\ln\sigma T$ frente a $1/T$ $^{\circ}K$ desde 240 a 390 $^{\circ}C$.

vado en la energía de activación que controla la conductividad iónica en el mismo rango de temperatura, situándose la temperatura de transición en torno a 326° C. Esto se puede explicar considerando que para temperaturas suficientemente bajas y con una concentración de defectos fuerte, como en la ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 , existe una gran probabilidad de que una posición aniónica de la red cristalina sea vecina más próxima de uno, dos, tres o incluso cuatro cationes dopantes (Y_{Zr}^2). Estos lugares constituyen verdaderas trampas para las vacantes de oxígeno, que disminuyen su movilidad, BAUMARD (12). Así, la mayor parte de la concentración de vacantes se puede considerar que están ligadas formando complejos. Para migraciones de largo alcance (responsables de la conductividad iónica), las vacantes deberán ser liberadas antes de alcanzar la siguiente posición aniónica, y esto explicaría el alto valor de energía de activación obtenido a estas temperaturas. La disminución de la energía de activación encontrada para temperaturas altas, se explicaría considerando una distribución de cationes dopantes más homogénea en la red cristalina, de manera que desaparecieran en gran medida las trampas. De esta forma las vacantes estarían repartidas más aleatoriamente y su movilidad aumentaría. Esto es consistente con el incremento detectado en el máximo de M2 con el incremento de T.

Así pues, podemos concluir que se ha puesto de manifiesto la existencia de complejos («clusters») en monocristales cúbicos ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 , que éstos son de varios tipos y que se disuelven a medida que aumenta la temperatura. No obstante, para tratar de precisar los tipos de «clusters», este análisis debería de completarse con ensayos más minuciosos en torno a la temperatura de transición y considerando la influencia de la concentración de dopantes catiónicos.

5. REFERENCIAS

1. WACHTMANN, J. B.: Mechanical and electrical relaxation in ThO_2 containing CaO. *Phys. Rev.*, 131 (1963), 2, 517-527.
2. DA YU WANG y NOWICK, A. S.: Dielectric relaxation in Ytria-Doped ceria solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids.*, 44 (1983), 10, 639-646.
3. ANDERSON, M. P. y NOWICK, A. S.: Relaxation peaks produced by defect complexes in cerium dioxide doped with trivalent cations. *J. Phys.*, 65 (1981), 10, 823-828.
4. WELLER, M. y SCHUBERT, H.: Internal friction, dielectric loss, and ionic conductivity of tetragonal ZrO_2 -3% Y_2O_3 (Y-TZP). *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986), 7, 573-577.
5. BAUERLE, J. E.: Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J. Phys. Chem. Solids.*, 30 (1969), 2657-2670.
6. HODGE, I. M., INGRAM, M. D. y WEST, A. R.: Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 74 (1976), 125-143.
7. ABELARD, P. y BAUMARD, J. F.: Study of the dc and ac electrical properties of an yttria-stabilized zirconia single crystal $(ZrO_2)_{0,88}-(Y_2O_3)_{0,12}$. *Phys. Rev. B*, 26 (1982), 1005-1017.
8. MACEDO, P. B., MOYNIHAM, C. T. y BOSE, R.: The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors. *Phys. Chem. Glass.*, 13 (1972), 6, 171-179.
9. SARKAR, P. y NICHOLSON, S.: Ac conductivity and conductivity relaxation studies in the CeO_2 - Y_2O_3 system. *Solid State Ionics*, 21 (1986), 49-53.
10. SCHOULER, E., KLEITZ, M. y DESPORTES, C.: *J. Chim. Phys. (Paris)*, 70 (1973), 1309.
11. DE LA FUENTE, M. R., PEREZ JUBINDO, M. A., SOLIER, J. D. y TELLO, M. J.: The memory effect in dielectric response. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 18 (1985), 6547-6554.
12. BAUMARD, J. F. y ABELARD, P.: Defect Structure and Transport properties of ZrO_2 -Based Solid Electrolytes, *Advances in Ceramics*, vol. 12, Edited by N. Claussen, M. Rühle and A. Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, OH, pp. 555-571 (1985).