

# Espectroscopía de impedancia de monocristales 4.7 mol% Y-PSZ

I. CACHADIÑA, J.D. SOLIER, I. FATUARTE Y F. SÁNCHEZ-BAJO

Departamento de Física, Universidad de Extremadura. Avda. de Elvas s/n, 06071 BADAJOZ

A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ

Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla, 41080 SEVILLA

El ajuste mediante el método Rietveld del espectro de difracción de rayos-X de un monocristal  $ZrO_2-4.7\text{mol}\%Y_2O_3$ , muestra la existencia de una microestructura de dos fases  $t+t'$ . Los espectros de impedancia de este material determinan que su respuesta eléctrica esta controlada por los mismos procesos que en monocristales de circonia totalmente estabilizados con 9.5 mol% de itria. El análisis de la impedancia con un modelo circuital de una resistencia en paralelo con un condensador dependiente de la frecuencia, como una función tipo Havriliak-Negami, permite determinar las energías de activación de 0.94 eV y 1.10 eV para la conductividad iónica en las muestras de dos fases ( $t+t'$ ) y una fase ( $c$ ), respectivamente.

*Palabras clave:* Difracción, circonia parcialmente estabilizada con itria, microestructura, espectroscopía de impedancia compleja

## Impedance spectroscopy of 4.7 mol% Y-FSZ

Fitting X-ray diffraction patterns of  $ZrO_2-4.7\text{mol}\%Y_2O_3$  single crystal by Rietveld method, demonstrate the existence of a two-phases  $t+t'$  microstructure. The impedance spectra of this material shows that its electric response is controlled by the same process that in a single-phase 9.5 mol% yttria-fully-stabilized-zirconia. Impedance analysis using an equivalent model based on a resistor in parallel with a frequency-dependent capacitance, type Havriliak-Negami function, allows us to calculate the activation energies of 0.94 eV and 1.10 eV of the ionic conductivity in two-phases ( $t+t'$ ) and single-phase ( $c$ ) systems, respectively.

*Keywords:* Diffraction, yttria-partially-stabilized-zirconia, microstructure, complex impedance spectroscopy

## 1. INTRODUCCION

Los sistemas cerámicos basados en  $ZrO_2-Y_2O_3$  tienen una gran importancia en la actualidad debido a dos características fundamentales: por una parte presentan una conductividad electrolítica que los sitúan entre los mejores electrolitos sólidos existentes en el mercado (con aplicaciones como sensores de oxígeno, células de fuel, etc.), y por otra, presentan una buena resistencia a la fractura como consecuencia de la transformación martensítica de la fase tetragonal a la fase monoclinica que tiene lugar en punta de fisura asistida por tensión.

La circonia ( $ZrO_2$ ) en estado puro presenta tres variantes polimórficas: cúbica ( $c$ ), tetragonal ( $t$ ) y monoclinica ( $m$ ). La estructura con simetría monoclinica se observa desde temperatura ambiente hasta 1170 °C. A partir de esta temperatura y hasta 2370 °C presenta estructura con simetría tetragonal, y por encima de 2370 °C y hasta el punto de fusión se encuentra la cúbica.

La adición de  $Y_2O_3$  en una proporción mayor o igual que 9 mol% permite que la estructura con simetría cúbica sea estable desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión, dando lugar a lo que se conoce como "Yttria Fully Stabilized Zirconia" (Y-FSZ). Cuando el contenido de  $Y_2O_3$  es inferior a 9 mol% y hasta aproximadamente el 3 mol%, dependiendo de la historia térmica, presenta mezcla de fases cúbica y tetragonal y/o

monoclinica. Dada la existencia de las distintas fases en estos sistemas, se les denomina "Yttria Partially Stabilized Zirconia" (Y-PSZ). Es bien conocido que en estos sistemas hay dos fases tetragonales diferentes: una de alto contenido de  $Y_2O_3$ , no transformable martensiticamente a  $m$  y de baja relación de tetragonalidad (pseudocúbica) denominada  $t'$ ; y otra con bajo contenido de  $Y_2O_3$ , capaz de transformarse martensiticamente a fase  $m$  y de alta relación de tetragonalidad, la propiamente tetragonal  $t$ .

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la coexistencia de varias de las anteriormente mencionadas fases sobre las propiedades eléctricas de estos materiales. El material estudiado es un monocristal de 4.7 mol% Y-PSZ, y este estudio se desarrollará primeramente caracterizando microestructuralmente la muestra mediante difracción de rayos-X para así determinar la naturaleza, cuantía y estabilidad de las fases presentes en ella. A continuación, se analizará su respuesta eléctrica comparándola con un sistema mono-fase de buenas prestaciones eléctricas y ampliamente estudiado como los monocristales de 9.5 mol% Y-FSZ.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este estudio se han utilizado monocristales de  $ZrO_2-4.7\text{mol}\%Y_2O_3$  parcialmente estabilizados (Y-PSZ) y de  $ZrO_2-9.5\text{mol}\%Y_2O_3$

totalmente estabilizados (Y-FSZ), ambos crecidos mediante el método de "skull melting" (suministrados por Ceres Inc. Watham, MA, U.S.A.). Para el estudio de las propiedades eléctricas, las muestras se cortaron en forma de láminas planoparalelas de similar espesor. Una de las muestras Y-PSZ fue estudiada como la recibimos (sin-tratar) y otra se sometió a un tratamiento de 1100°C durante dos horas y se enfrió a temperatura ambiente (templada). Sobre las superficies planoparalelas mayores de cada muestra se pintaron cuidadosamente electrodos con laca de platino y posteriormente se secaron durante dos horas a 800 °C para eliminar las impurezas orgánicas.

La respuesta eléctrica de las muestras se ha obtenido mediante la técnica de espectroscopía de impedancia utilizando un analizador de impedancia (Hewlett-Packard mod. 4284A). Se han seleccionado cien valores de frecuencia uniformemente distribuidas entre 20Hz y 1MHz y a cada temperatura se han realizado cuatro medidas, dos aumentando la frecuencia (1ª y 3ª) y dos disminuyéndola (2ª y 4ª). El rango de temperatura estudiado ha sido entre 650 °C y 100 °C a intervalos de 25 °C, enfriando con un ritmo de 5 °C/min. y estabilizando la temperatura durante 5 minutos antes de la toma de datos. El ciclo térmico de medida ha sido el mismo para todas las muestras, y esto se ha conseguido utilizando un sistema automático de control de temperatura de sonda térmica única para control y medida.

Para determinar la microestructura del monocristal Y-PSZ, se realizaron espectros de difracción de rayos-X de una muestra pulverizada hasta un tamaño de grano suficientemente pequeño con un mortero de ágata. Los espectros de la muestra-polvo sin-tratar se obtuvieron después de someterla al mismo proceso de templado y ciclo térmico que la lámina estudiada eléctricamente, y fueron realizados con un difractor de polvo automático Philips PW 1800 operando a 40kV y 25mA con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54183$  Å) y un monocromador de grafito. Se barrió entre 20 ° y 40 ° (2 $\theta$ ) con un paso de 0.02°.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestran comparativamente los espectros de difracción de la muestra sin-tratar (A), templada a 1100 °C (B) y de la templada después de ser sometida al ciclo térmico de medida (C). Las reflexiones que se observan a 20.9° y a 26.7° en los tres difractogramas son debidas a los planos (1 0 0) y (1 0 1) del ágata (residuo obtenido al triturar la muestra en un mortero de ágata). En el espectro de la muestra sin-tratar (Fig. 1A) se observa un pico (28.4°) correspondiente a la reflexión (1 1  $\bar{1}$ ) de la fase monoclinica (1-3), que no se observa después del tratamiento a 1100 °C ni después del ciclo térmico de medida (Fig. 1B,C). Según el diagrama de fases generalmente aceptado para el sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,5), si la muestra ZrO<sub>2</sub>-4.7mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es enfriada lentamente desde la temperatura de fusión, adopta la estructura cúbica (c) hasta aproximadamente 2000 °C, desde esta temperatura y hasta alrededor de 600 °C coexisten las fases tetragonal (t) y cúbica. Para temperaturas inferiores, las fases presentes son la monoclinica (m) y la c. Sin embargo, si después del proceso de crecimiento cristalino (método "skull melting") el monocristal es enfriado con suficiente rapidez, las transformaciones polimórficas anteriormente mencionadas no tienen lugar y a temperatura ambiente se obtiene una matriz t' con pequeños precipitados t-ZrO<sub>2</sub> (6). Estudios microestructurales realizados sobre estas muestras por Domínguez-Rodríguez y colaboradores (7-9) demuestran la estabilidad de los precipitados t-ZrO<sub>2</sub> después de someter a las muestras a recocidos a 1600 °C durante tiempos muy largos. Con el objetivo de determinar la estructura

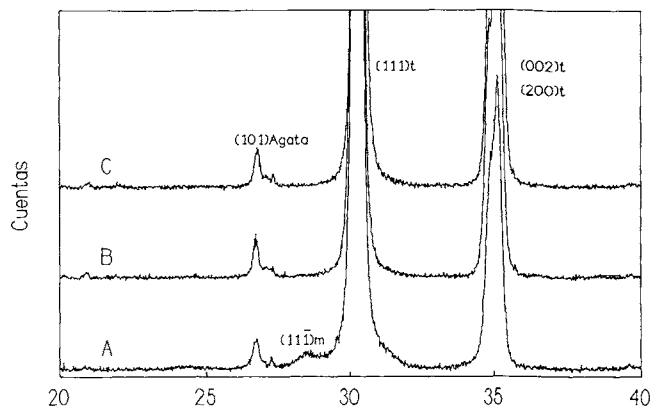


Fig. 1: Diagrama de difracción de rayos X para las muestras 4.7 mol% Y-PSZ sin tratar (A), templada a 1100 °C (B) y después de los procesos térmicos de medida (C).

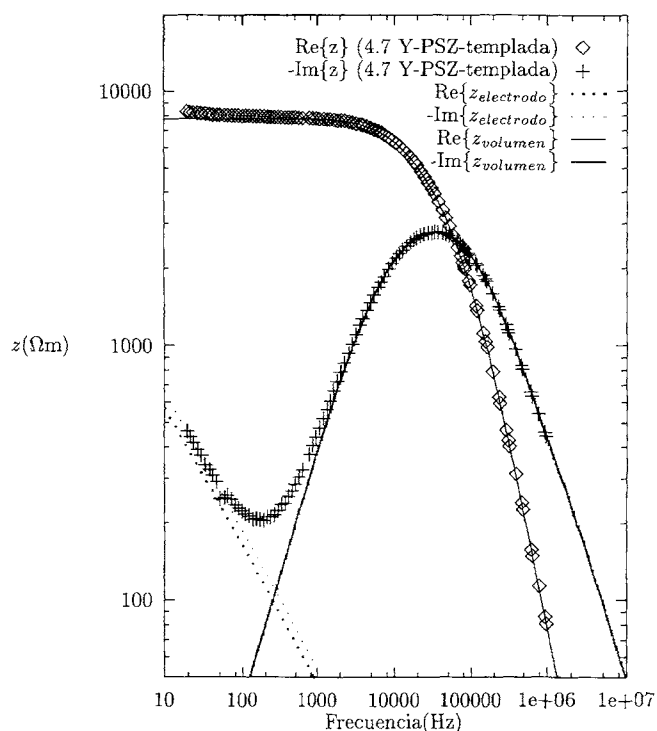


Fig. 2: Espectro de impedancia a 276 °C de la muestra 4.7 mol% Y-PSZ templada y las distintas contribuciones del modelo de ajuste.

de nuestras muestras fue ajustado, mediante el método Rietveld (10), el perfil de un espectro de difracción realizado entre 20 ° y 95 ° de ángulo 2 $\theta$  sobre la muestra pulverizada después de someterla a los mismos procesos térmicos de recocido y medida que las muestras monocristalinas. Solamente se consiguió un ajuste representativo del espectro cuando se consideró un sistema bifasado t+t' con mucha mayor proporción de la fase t', resultado que está muy de acuerdo con los obtenidos en los estudios microestructurales mencionados anteriormente (6-9). Por tanto, dada la estabilidad de los precipitados t-ZrO<sub>2</sub> en estas muestras, la fase m observada (Fig. 1A) debe ser consecuencia del proceso de triturado.

Una vez analizada la microestructura de las muestras Y-PSZ y su estabilidad frente a los procesos térmicos de medida, veamos los resultados de espectroscopía de impedancia. A 276 °C, el espectro de la impedancia compleja específica (z( $\omega$ )) de la muestra

4.7 mol%Y-PSZ templada se muestra en la figura 2 (escala logarítmica) y los de las muestras 4.7 mol%Y-PSZ sin-tratar, templada y de la 9.5mol%Y-FSZ se muestran comparativamente en la figura 3. En estas, se aprecian las contribuciones de la interfase electrodo-muestra (bajas frecuencias) y la del volumen de la muestra (frecuencias altas) (11). Con el objetivo de determinar las anteriores contribuciones y evaluar la aportación de las vacantes de oxígeno libres (conductiva) y de las ancladas o atrapadas (dieléctrica) a la respuesta eléctrica de la muestra, se ha escogido la función impedancia  $Z(\omega)$  propuesta por Bates y Wang (11) para monocristales 13 mol%Y-FSZ. Esta es:

$$Z(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R + A(j\omega)^{-n}} + j\omega \left[ C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \right]}, \quad (1)$$

donde  $R$  es la resistencia de la muestra (contribución conductiva), el efecto interfacial electrodo-muestra se elige como una función tipo ángulo de fase constante (12) (CPA) de parámetros  $A$  y  $n$ , y la contribución dieléctrica se introduce como una capacidad dependiente de la frecuencia tipo Havriliak-Negami (HN) (13,14) de parámetros  $C_0$ ,  $C_\infty$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ . La función  $Z(\omega)$  anterior se ha ajustado a los datos experimentales utilizando un método de ajuste por mínimos cuadrados no lineal. Así, para cada temperatura se ha minimizado la expresión:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\text{Re}\{Z_i - Z(\omega_i)\}}{\text{Re}\{\sigma_i\}} \right]^2 + \left[ \frac{\text{Im}\{Z_i - Z(\omega_i)\}}{\text{Im}\{\sigma_i\}} \right]^2, \quad (2)$$

donde  $Z_i$  y  $\sigma_i$  son respectivamente la media y la desviación de las medidas tomadas a la frecuencia  $\omega_i$ . En la figura 2, se han representado separadamente las contribuciones del electrodo y de la muestra a la impedancia total a 276 °C, para la muestra Y-PSZ templada. Aunque ambas contribuciones son térmicamente activadas, a esta temperatura el efecto electrodo es despreciable frente al de la muestra para frecuencias superiores a 1KHz y es la contribución dominante en la parte imaginaria de la impedancia para frecuencias inferiores. Los parámetros ajustados con el modelo dieléctrico para todas las muestras se han resumido en la tabla I. Es de resaltar la gran coincidencia entre los respectivos valores de la contribución de volumen de las muestras Y-PSZ.

Los espectros de impedancia de las muestras Y-PSZ sin-tratar y templada son prácticamente coincidentes en todas las temperaturas estudiadas (véase Fig. 3 para 276 °C), las pequeñas desviaciones entre ambos espectros se observan en el rango de frecuencia en el que la contribución del electrodo es significativa (Fig.2). Este

TABLA I: VALORES DE LOS PARÁMETROS DE AJUSTE DE LA FUNCIÓN BATES-WANG A 276° C PARA LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Muestra	$R(\Omega m)$	$A(\Omega m)$	$n$	$C_0(\times 10^{-10} F/m)$	$C_\infty(\times 10^{-10} F/m)$
9.4 Y-FSZ	8829	10765	0.64	7.35	3.13
4.7 Y-PSZ (sin-tratar)	7493	6397	0.50	10.6	3.16
4.7 Y-PSZ (tratada)	7786	8234	0.53	10.5	3.09

Muestra	$\tau(\times 10^{-5} \text{seg})$	$\alpha$	$\beta$
9.4 Y-PSZ	0.916	0.27	0.67
4.7 Y-PSZ (sin-tratar)	1.68	0.24	0.72
4.7 Y-PSZ (tratada)	1.69	0.24	0.72

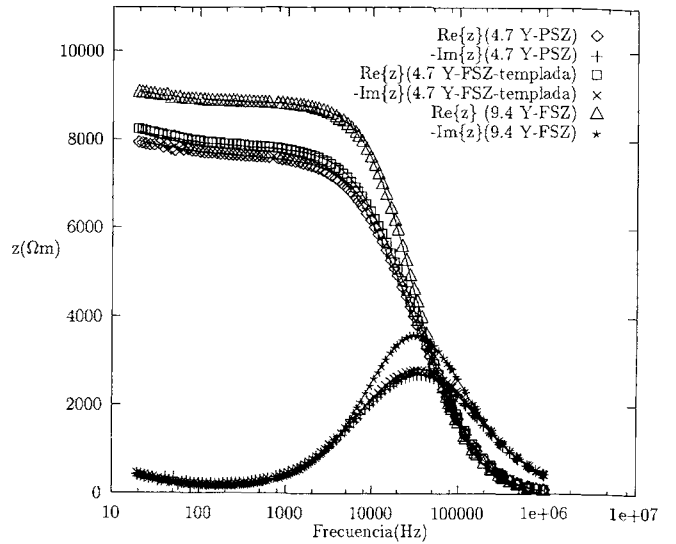


Fig. 3: Espectros de impedancia a 276 °C de las muestras 4.7 mol% Y-PSZ sin tratar, templada a 1100 °C y de la 9.5 mol%Y-FSZ.

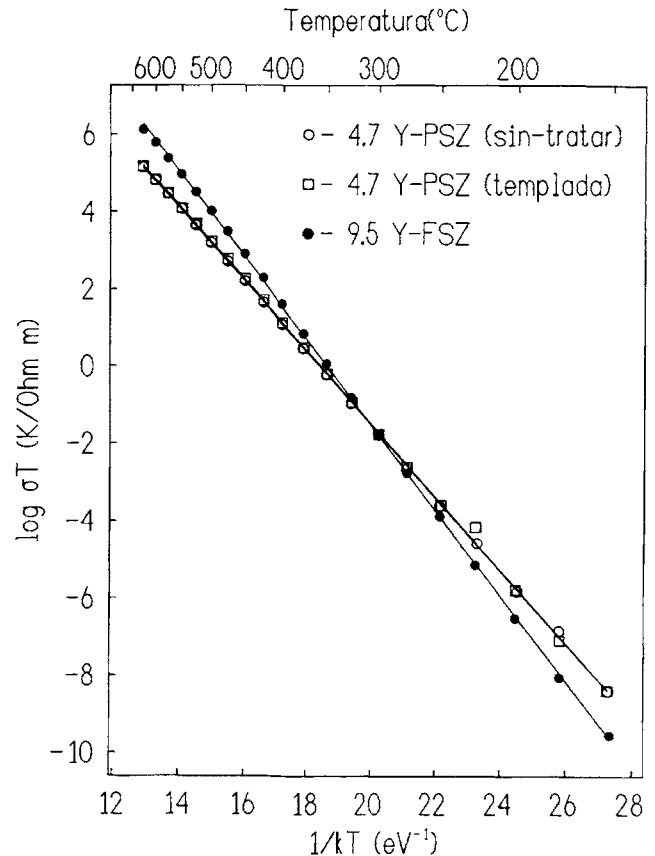


Fig. 4: Diagrama de Arrhenius de la conductividad iónica para las distintas muestras junto con los ajustes a la ley de Arrhenius lineal.

resultado es el esperado teniendo en cuenta que la microestructura no ha cambiado, se ha medido en condiciones eléctricas y térmicas idénticas, y es imposible conseguir igual textura en la interfase electrodo-muestra para ambas muestras. La similitud de los espectros de impedancia (Fig. 3) de la muestras Y-PSZ (bifase t+t') y la muestra Y-FSZ (monofase c), señala al mismo proceso físico como responsable de la respuesta eléctrica de ambos sistemas.

TABLA II: ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN Y PARÁMETROS PREEXPONENCIALES DE LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA PARA LAS DIFERENTES MUESTRAS

Muestra	$E_{\sigma}$ (eV)	$\ln A_{\sigma}$ (K/ $\Omega$ m)
9.4 mol% Y-FSZ	1.10	20.491
4.7 mol% Y-PSZ (sin-tratar)	0.94	17.41
4.7 mol% Y-PSZ (templada)	0.94	17.29

Esto es, la migración de largo alcance de las vacantes de oxígeno libres es la responsable de la conducción eléctrica en el sistema Y-PSZ y la migración de corto alcance de las vacantes atrapadas entorno a los cationes, como acomodación de la red a la migración de las libres, la responsable de la contribución dieléctrica (11,15,16). La mayor semianchura del pico dieléctrico de las muestras Y-PSZ frente al observado en las cúbicas (Y-FSZ), indica una mayor dispersión de los procesos de relajación en el sistema Y-PSZ consecuencia de la coexistencia de la fase dominante  $t'$  (muy similar a la cúbica) y los precipitados  $t$  con simetría tetragonal propiamente dicha.

En la figura 4, se muestran los diagramas de Arrhenius de la conductividad iónica de ambos sistemas. Se observa la superposición de las curvas Y-PSZ sin-tratar y templada, así como un comportamiento lineal en el rango de temperatura estudiado. Este comportamiento experimental está muy de acuerdo con la estabilidad microestructural del sistema. En relación a la muestra cúbica los valores de conductividad iónica son similares, aunque para temperaturas inferiores a 300 °C la conductividad de las muestras Y-PSZ es superior a la Y-FSZ y a temperaturas superiores la cúbica muestra mayor conductividad. Comportamientos similares fueron obtenidos por Badwal *et al* (17,18) para sistemas Y-PSZ y Y-FSZ con otros contenidos de  $Y_2O_3$ . La conductividad iónica ( $\sigma$ ) de todas las muestras se ha ajustado mediante la ley de Arrhenius:

$$\sigma T = A_{\sigma} \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{kT}\right).$$

obteniéndose los parámetros preexponenciales ( $A_{\sigma}$ ) y las energías de activación ( $E_{\sigma}$ ) mostradas en la tabla II. La energía de activación  $E_{\sigma}$  de las muestras tetragonales es inferior a la de la muestra cúbica (0.94 eV y 1.10 eV, respectivamente), mientras que los parámetros preexponenciales de las tetragonales son inferiores al de la cúbica. Esta alternancia hace que la muestra tetragonal tenga conductividades iónicas a baja temperatura mayores que las de la cúbica y, a medida que aumenta la temperatura, esta situación se invierte. Según el modelo EPJ para la conductividad iónica desarrollado por Solier *et al* (19), el factor ( $A_{\sigma}$ ) es proporcional a la fracción en volumen de vacantes, por tanto cabría esperar mayor conductividad en las muestras cúbicas. Sin embargo, para temperaturas inferiores a 400 °C todas las vacantes están asociadas [19] y la energía de activación es mayor en las muestras cúbicas. Esto es, aunque hay más vacantes estas están más fuertemente ligadas y así se explicaría la menor conductividad.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la CICYT la financiación de este trabajo en el proyecto MAT94-0120-C03 así como a IBERDROLA S.A., también queremos expresar nuestra gratitud al profesor F.L. Cumbreira (Universidad de Extremadura) por su valiosa ayuda con los análisis Rietveld de las muestras. ♦

## BIBLIOGRAFIA

- Li, I-Wei Chen and J. E. Penner-Hahn. "X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structure". *Phys. Rev. B*, **48**, 14, 10063-73 (1993)
- F. Sánchez-Bajo, F.L. Cumbreira, F. Guiberteau. "Microstructural characterization of Y-PSZ (4 mol%) polycrystals by means of X-ray diffraction experiments". *Material Letters* **15**, 39-44 (1992).
- Ram Srinivasan, R. J. De Angelis, Gene Ice and B.H. Davis. "Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source". *J. Mater. Res.*, **6**, 6, 1287-1292 (1991).
- H.G. Scott. "Phase relationships in the zirconia-yttria system". *J. Mater. Sci.* **10**, 1527 (1975).
- V.S. Stubican. "Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems  $ZrO_2$ -MgO,  $ZrO_2$ -CaO, and  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ". *Advances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia, edited by S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Hanagida), p. 71, Am. Ceram. Soc. Westerville, Ohio (1988).
- V. Lanteri, A.H. Heuer and T.E. Mitchell. "Tetragonal Phase in the System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ". *Advanced in ceramics*, **12**, 118-130 (1984).
- J. Martínez-Fernández, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, G. Behrens and A.H. Heuer. "On the Stability of Tetragonal precipitates in  $Y_2O_3$ -Partially Stabilized  $ZrO_2$ -Single Crystals". *Proc. Fifth Int. Conf. on the Science and Technology of Zirconia*, Melbourne, Australia. Technomic Publishing, Lancaster, Pa (1993).
- J. Martínez-Fernández, M. Jiménez-Melendo and A. Domínguez-Rodríguez. "Microstructural evolution and stability of tetragonal precipitates in  $Y_2O_3$  partially-stabilized  $ZrO_2$  single crystals". *Acta Metall. Mater.* **43**, 2, 593-601 (1995).
- Domínguez-Rodríguez A., Jiménez-Melendo M. and Martínez-Fernández J.. "Tetragonal precipitation in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ". *Electron Microscopy*, pp. 357-61, Vol 2, EUREM 92, Granada, Spain, 1992.
- D.L. Bish and S.A. Howard. "Quantitative phase analysis using the Rietveld method". *J. Appl. Cryst* **21**, 86-91 (1988).
- J.B. Bates and J.C. Wang. "Dielectric response of ionic conductors". *Solid State Ionics*, **28-30**, 115-119 (1988).
- J.B. Bates, J.C. Wang and Y.T. Chu. "Impedance of metal-solid electrolyte interfaces". *Solid State Ionics*, **18&19**, 1045-1049 (1986).
- S. Havriliak and S. Negami. "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers". *Polymer* **8**, 161-210 (1967).
- C.J.F. Böttcher and P. Bordewijk, *Theory of electric polarization*, Vol. 2 (Elsevier, Amsterdam, 1978).
- J.D. Solier, M. A. Pérez-Jubindo, A. Domínguez-Rodríguez and Arthur H. Heuer. "Low-temperature ionic conductivity of 9.4-mol%-yttria-stabilized zirconia single crystals". *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 8, 1500-502 (1989).
- I. Cachadiña, J.D. Solier, A. Domínguez-Rodríguez. "Electrical properties of  $ZrO_2$ -12mol%  $Y_2O_3$  single crystals" *Proc. Third EuroCeramic*, Vol. 2, 259, Edited by P. Durán & J.F. Fernández. (1993)
- S.P.S. Badwal, M.V. Swain. " $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ : electrical conductivity of some fully and partially sated single grains". *J. Mater. Sci. Lett.* **4**, 487-489 (1985).
- A.P. Sellars and B.C.H. Steele. "The effect of  $Y_2O_3$  content on the oxygen ion conductivity of stabilized  $ZrO_2$ ". *Euro-Ceramics II*, Vol.3, Ed. by G. Ziegler and H. Hausner, Deuts. Ker. Ges. e.V. 2091-95 (1991).
- J.D. Solier, I. Cachadiña and A. Domínguez-Rodríguez. "Ionic conductivity of  $ZrO_2$ -12mol%  $Y_2O_3$  single crystals". *Phys. Rev. B*, **48** 6, 3704-3712 (1993)