

Comportamiento eléctrico de monocristales 4.7mol% Y-PSZ

I. CACHADIÑA, J. D. SOLIER* Y A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ**

Departamento de Informática. Universidad de Extremadura. 10071 CACERES.

* Departamento de Física, Fac. de Ciencias. Univ. de Extremadura. 06071 BADAJOZ.

** Dpto. de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla, 41080 SEVILLA

La función respuesta escalón de Kohlrausch-Williams-Watts ha permitido incorporar la contribución dieléctrica a la respuesta eléctrica de los monocristales $Y_2O_3 - ZrO_2$. El modelo de divergencia infrarroja permite interpretar microscópicamente los resultados. Mediante el análisis del comportamiento dieléctrico se ha mostrado la existencia de dipolos permanentes en las muestras de 4.7mol%itria-parcialmente-estabilizada-circona.

Palabras clave: Circona parcialmente estabilizada con itria, respuesta dieléctrica, dipolos, microestructura.

Electric behaviour of 4.7 mol% Y-PSZ single crystals

The Kohlrausch-Williams-Watts step response function allows us to include the dielectric contribution in the electric response of $Y_2O_3 - ZrO_2$ single crystals. The infrared divergence response model allows us to interpret the results from a microscopic point of view. By the analysis of the complex dielectric behaviour it have been shown that there are permanent dipoles in 4.7mol%Ytria-Partially-Stabilized-Zirconia samples.

Keywords: Ytria-Partially-Stabilized-Zirconia, dielectrics response, dipoles, microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

La conductividad de los materiales cerámicos basados en $ZrO_2 - Y_2O_3$ ha sido ampliamente estudiada desde un punto de vista experimental (1-7), no obstante, la respuesta eléctrica de estos materiales a temperatura constante presenta una dispersión con la frecuencia que usualmente no se tiene en cuenta (8-12). Esto es debido a que el comportamiento eléctrico de los materiales cerámicos a medias y altas temperaturas está dominado por la conducción, y la conductividad es una magnitud que se puede determinar experimentalmente midiéndola directamente a cuatro terminales (13,14), o bien indirectamente mediante la técnica de espectroscopía de impedancia compleja $Z^*(\omega)$ (15). Sin embargo, asociada a la conducción hay una contribución dieléctrica mucho más débil pero suficiente para distorsionar el espectro de impedancia, impidiendo que éste pueda ser ajustado mediante un circuito equivalente simple. La principal dificultad a la hora de tener en cuenta esta contribución es que no existe una función empírica o modelo teórico que permita elaborar, analizar e interpretar de manera satisfactoria los datos experimentales. Sin embargo, a pesar de esta gran dificultad, si se quiere estudiar la respuesta eléctrica de estos materiales hay que considerar o introducir ineludiblemente la superposición de ambas contribuciones.

En este trabajo se analiza la respuesta eléctrica de monocristales de circona impurificados con 4.7 mol% de itria, incorporando la contribución dieléctrica mediante la función respuesta escalón de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) (16). Para esta composición, y dependiendo del historial térmico, se observan

diferentes estructuras polidominio en las que coexisten varias fases (circona parcialmente estabilizada con itria, Y-PSZ) (17). Por ello, con el objetivo de determinar el efecto de la estructura polidominio se aplica este mismo análisis a monocristales cúbicos de ZrO_2 totalmente estabilizados con 9.5mol% de Y_2O_3 (Y-CSZ).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras monocristalinas de composición nominal 4.7mol% y 9.5 mol% de Y_2O_3 utilizadas en este trabajo han sido crecidas mediante el método "skull melting" y han sido suministradas por Ceres Corp. North Bellerica, MA, USA. La microestructura de la muestra de composición 9.5 mol% en Y_2O_3 no ofrece duda por estar localizada en la zona cúbica del diagrama de fases en todo el rango de temperatura (18,19). Sin embargo, la composición de la muestra 4.7mol%Y-PSZ está localizada en la mitad de la zona bifase tetragonal (t)-cúbica (c) o monoclinica (m)-cúbica según sea la temperatura y su historia térmica (17). Por tanto, es necesario conocer la microestructura de las muestras 4.7 mol%Y-PSZ a la hora de estudiar sus propiedades eléctricas. La muestra 4.7mol% Y-PSZ estudiada en este trabajo ha sido previamente caracterizada microestructuralmente mediante análisis Rietveld de los espectros de difracción de rayos X (20) y presenta una estructura bifasada de precipitados tetragonales (t) en el seno de una matriz tetragonal (t') (pseudocúbica o tetragonal no transformable a monoclinica). Además, la principal característica de

esta aleación es la extraordinaria estabilidad de los precipitados tetragonales en los procesos de envejecimiento (21) y en los ciclos térmicos de medida (12).

Para el estudio de las propiedades eléctricas se cortaron las muestras en forma de láminas plano-paralelas. El procedimiento de pintado y secado de los electrodos de platino, el dispositivo de medida basado en la técnica de espectroscopia de impedancia, así como los ciclos térmicos de medida entre 100°C y 650°C, ya han sido descritos en trabajos anteriores (11,12). Los ciclos se realizan de manera automática mediante un programa diseñado en nuestro laboratorio que utiliza la sonda térmica de medida (termopar Pt-Pt10%Rh, pegado a la muestra) como sonda de control. Así, este método permite reproducir las mismas condiciones de medida en cada ciclo. Sobre la muestra Y-PSZ se han efectuado dos experiencias. En la primera de éstas (m47-2) se ha realizado un proceso de calentamiento hasta 650°C y posteriormente se han efectuado medidas cada 25°C en el proceso de enfriamiento desde 650°C hasta 100°C. En la segunda experiencia (m47-6), se ha sometido a la muestra a recocidos de 12 horas a 250, 300 y 350°C, y a continuación se ha procedido al mismo proceso de medida que para la (m47-2). De este modo, los espectros de impedancia de ambas medidas se han obtenido en idénticas condiciones experimentales pero con distinta historia térmica. Los espectros de impedancia de la muestra 9.5mol% Y-CSZ (ZY9-2) se han obtenido con el mismo ciclo térmico que el utilizado para la muestra (m47-2).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de impedancia de las medidas sobre las muestras Y-PSZ y Y-CSZ se han ajustado mediante el circuito equivalente mostrado en la figura 1, en el cual se ha considerado el efecto interfacial electrodo-muestra mediante una impedancia tipo CPA (constant phase angle) (22), ($Z^*_{CPA} = A(j\omega)^{-n}$) y, en serie, la respuesta de la muestra representada por un circuito RC(ω) paralelo. La resistencia R tiene en cuenta la resistividad (conductividad) de la muestra y la capacidad dependiente de la frecuencia C(ω), su contribución dieléctrica. Es necesario introducir esta dependencia frecuencial para poder ajustar la dispersión con la frecuencia observada en los espectros de impedancia de estos materiales (8,9,11,12). Para tener en cuenta esta dispersión se ha considerado la función respuesta escalón de Kohlrausch-Williams-Watts [16] dada por:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_p)^\beta] \tag{1}$$

donde τ_p es un tiempo de relajación característico y β un parámetro de valor $0 < \beta \leq 1$. Esta función está relacionada con la permitividad dieléctrica compleja $\epsilon^*(\omega)$ mediante la relación (16):

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)F\{-d\phi/dt\} \tag{2}$$

donde $\epsilon_0, \epsilon_\infty$ son los límites de baja y alta frecuencia de la permitividad dieléctrica, respectivamente, y F significa transformada de Fourier del dominio de tiempos al de frecuencias. Si tenemos en cuenta que $C(\omega) = K \epsilon^*(\omega)$ siendo K la constante geométrica de muestra, la impedancia del circuito equivalente (Fig. 1), a temperatura constante, es una función de la frecuencia con siete parámetros de ajuste (A, n, R, $\epsilon_0, \epsilon_\infty, \tau_p$, y β). Se ha elegido la función respuesta escalón Kohlrausch-

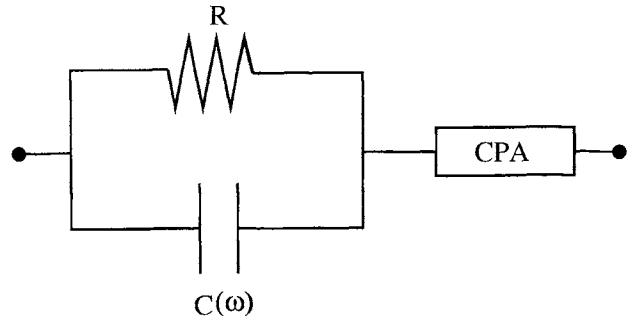


Fig. 1. Circuito equivalente utilizado para ajustar los espectros de impedancia.

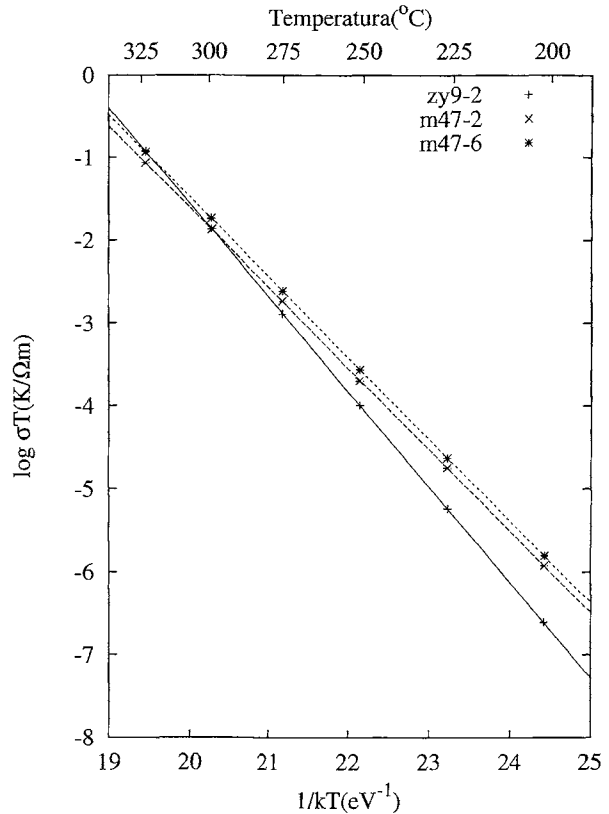


Fig. 2. Representaciones de Arrhenius comparativas para la conductividad iónica de las muestras 4.7mol%Y-PSZ (+,x) y 9.5mol%Y-CSZ (*). Las líneas son los ajustes a la Ley de Arrhenius.

Williams-Watts para incluir la contribución dieléctrica de las muestras, debido a que su dependencia funcional es análoga a la obtenida en el modelo de divergencia infrarroja (IRD), propuesto por Ngai (23) para explicar el comportamiento dieléctrico de los materiales.

Aunque se ha tomado un espectro de impedancia cada 25°C entre 100°C y 650°C, en el rango de frecuencia estudiado (100Hz-1MHz), la contribución del volumen de la muestra sólo se ha observado con claridad en el intervalo desde 200°C hasta 325°C. Es por este motivo por el que únicamente se analizan los espectros correspondientes a las temperaturas contenidas en este intervalo. En la figura 2, se muestran comparativamente las conductividades (representación de Arrhenius) de las medidas inicial (m47-2), después de recocer (m47-6) en las muestras Y-PSZ y de la muestra Y-CSZ. La pequeña dife-

rencia observada entre las dos medidas Y-PSZ no se debe a un cambio de comportamiento sino a un efecto de electrodo ya que los productos RC_{∞} y $R(C_0 - C_{\infty})$ coinciden en ambas medidas. Como ya se ha mostrado para muestras Y-PSZ (12) y para muestras con simetría tetragonal (24-28), se observa que a baja temperatura la conductividad del sistema 4.7mol%Y-PSZ es mayor que en el 9.5mol% Y-CSZ. Mediante ajustes a la Ley de Arrhenius (líneas en la figura), se han determinado las energías de activación de 0.98 ± 0.05 eV para la Y-PSZ y de 1.14 ± 0.05 eV para la Y-CSZ, y los factores preexponenciales en unidades $(K/\Omega m)$ $(6.2 \pm 0.7)10^7$ y $(7.4 \pm 0.7)10^7$ en las medidas de Y-PSZ y $(1.8 \pm 0.2)10^9$ en la cúbica. Estos valores, dentro de los errores experimentales, están muy de acuerdo con los encontrados en la literatura (10,12,24-29), especialmente con los obtenidos por Sellars *et al* (28) en muestras 4.8mol%Y-PSZ bifasadas $t + c$ con proporción en peso similar a la proporción determinada para la bifase $t + t'$ de nuestra Y-PSZ (20).

En la figura 3 se muestra el comportamiento observado para todas las medidas del logaritmo neperiano de $1/\tau_p$ vs $1/kT$ (k constante de Boltzman). Según el modelo IDR (23, 30), este comportamiento térmicamente activado viene dado por:

$$\tau_p = \tau'_{\infty} \exp(E'_{\tau}/kT) \quad [3]$$

donde τ'_{∞} y E'_{τ} son valores aparentes de tiempo propio de salto y energía de activación, respectivamente (23, 30). Estos valores aparentes están relacionados con los reales τ_{∞} y E_{τ} mediante las expresiones:

$$\ln \tau'_{\infty} = \ln \tau_{\infty} + 0.577(1-\beta) + \ln \beta + (1-\beta) \ln(\omega_c \tau_{\infty}) \quad [4]$$

$$E_{\tau} = \beta E'_{\tau} \quad [4']$$

donde ω_c es un parámetro característico del modelo IDR que marca el límite superior de las excitaciones de baja energía. Después de ajustar los datos de cada medida mediante la Ec. 3 (líneas en la figura 3), con la Ec. 4' se obtienen los valores de la energía de activación (E_{τ}) de los mecanismos responsables de la contribución dieléctrica. E_{τ} toma los valores 0.61 eV y 0.60 eV en las muestras Y-PSZ y 0.55 eV en la Y-CSZ. Considerando una estructura con simetría cúbica, Bingham, Tasker y Cormack (31) han calculado mediante simulación teórica la energía de asociación de 0.6 eV para los defectos "cluster" vecinos más próximos $\{V''_O, Y'_{Zr}\}_{nn}$ y de 0.4 eV cuando la situación relativa es siguientes vecinos más próximos, $\{V''_O, Y'_{Zr}\}_{nnn}$. El valor determinado en nuestra muestra cúbica es ligeramente superior al valor medio de los dos valores teóricos, lo que nos hace pensar que se den los dos tipos de defectos "clusters" y en similar proporción. Sin embargo, los valores determinados en la muestra bifasada $t+t'$, nos indican que en ésta sólo son posibles defectos $\{V''_O, Y'_{Zr}\}_{nn}$ y éstos deben hallarse en la fase t' (una muy ligera distorsión de la cúbica, difícil de discriminar de ésta (20)) pues la energía determinada teóricamente para estos defectos en la fase tetragonal es de 0.4 eV. Esto es consistente con el enriquecimiento de cationes Y'_{Zr} que muestra la fase pseudocúbica (t') frente al empobrecimiento de los mismos en la fase tetragonal propiamente dicha (t).

Los valores del parámetro β para ambas muestras se representan en la figura 4a, donde puede observarse que, dentro de las limitaciones experimentales, son constantes con la temperatura. Por otra parte, la diferencia ($\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$) muestra una dependencia acusada con la temperatura en el sistema Y-PSZ y no se observa ninguna dependencia en el cúbico (Fig. 4b).

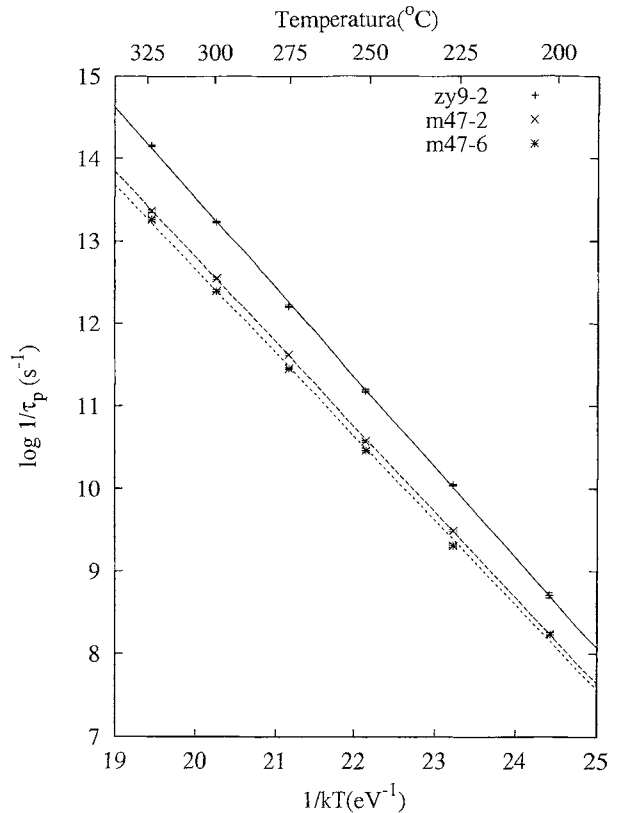


Fig. 3. Representación comparativa de los tiempos propios de salto aparentes (modelo IDR) vs la temperatura. Las líneas representan el ajuste al comportamiento térmicamente activado.

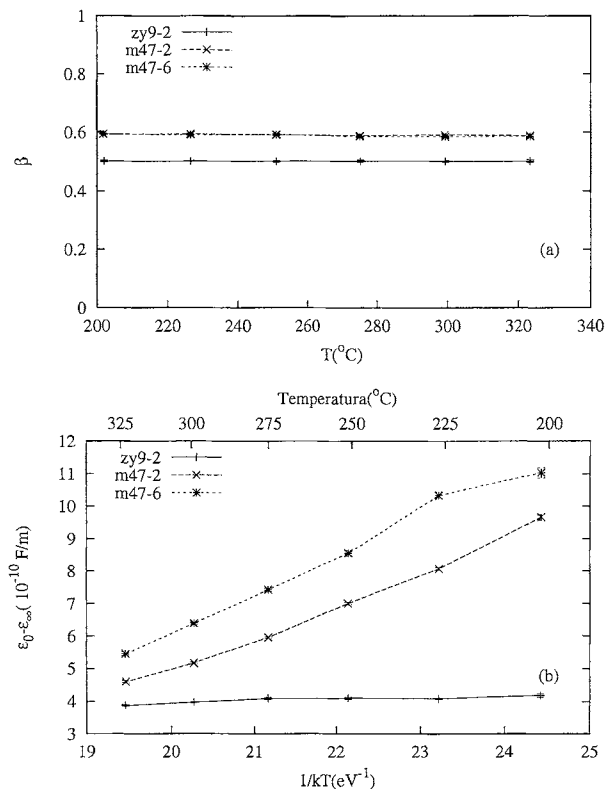


Fig. 4. (a) Comportamiento de β vs a la temperatura de las medidas Y-PSZ (+, x) y Y-CSZ (*). (b) Comportamiento de $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ vs $1/kT$ para cada medida de las muestras Y-PSZ (+, x) y Y-CSZ (*).

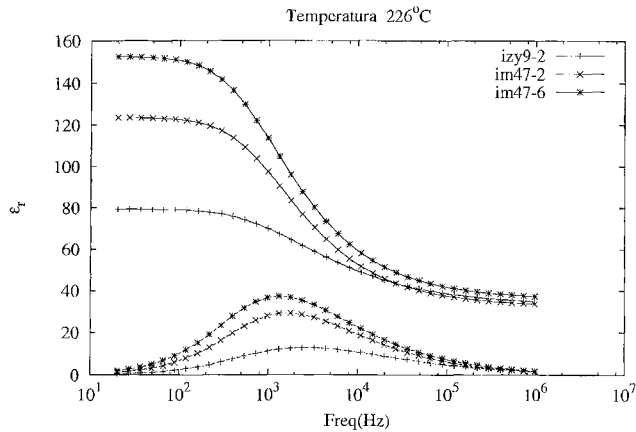


Fig. 5. Curvas de dispersión de la permitividad dieléctrica compleja relativa de las medidas Y-PSZ (+, x) y Y-CSZ (*).

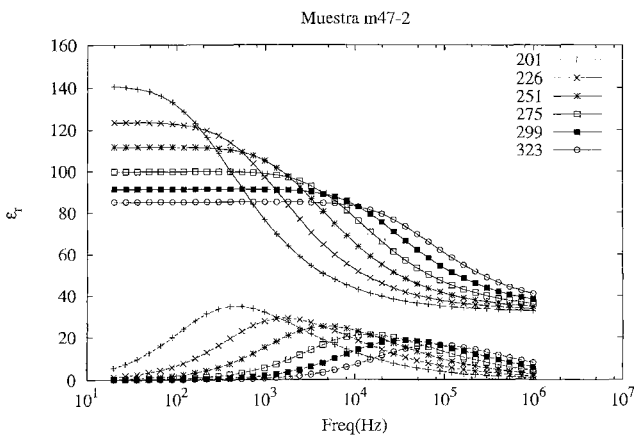


Fig. 6. Evolución con T de las curvas de dispersión de la permitividad dieléctrica compleja relativa de la medida m47-2 en Y-PSZ.

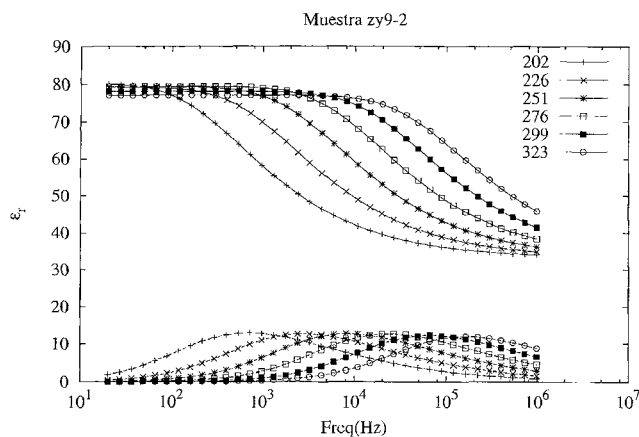


Fig. 7. Evolución con T de las curvas de dispersión de la permitividad dieléctrica compleja relativa de la medida zy9-2 en Y-CSZ.

Estos comportamientos nos indican la presencia de dipolos permanentes en el sistema bifasado ($t+t'$) (32) que deben estar relacionados con las interfases entre la matriz t' y los precipitados t , por no presentarse en la matriz monodominio cúbica.

La dispersión dieléctrica determinada desde el espectro de

impedancia en cada muestra a la temperatura de 226°C se representa comparativamente en la figura 5. La muestra Y-PSZ presenta mayor relajación y pico de absorción que la Y-CSZ, aumentando la magnitud de la relajación y de la absorción después del tratamiento de recocido de la muestra. Sin embargo, si representamos la evolución con la temperatura del comportamiento dieléctrico en ambas muestras, observaremos que la contribución dieléctrica en el sistema bifasado $t+t'$ (Fig. 6) decrece hasta prácticamente coincidir con la contribución del sistema monofase cúbico al aumentar la temperatura y que esta última permanece prácticamente constante en todo el rango de temperatura analizado (Fig. 7).

Podemos concluir que la función respuesta escalón de Kohlrausch-Williams-Watts permite determinar la contribución dieléctrica a la respuesta eléctrica de los materiales monocristalinos $Y_2O_3 - ZrO_2$ y, dada la relación de esta función con el modelo dieléctrico de divergencia infrarroja (IRD), podemos interpretar los resultados desde un punto de vista microscópico. Así, se ha determinado la energía de asociación de las vacantes en defectos "clusters" en los sistemas 4.7 mol%Y-PSZ y 9.5mol%Y-CSZ. Por otra parte, la existencia de dipolos permanentes en la muestra Y-PSZ, la mayor relajación y absorción dieléctrica mostrada frente a la cúbica monofase así como su variación con la temperatura, posiblemente sean consecuencia de las interfases creadas por los precipitados tetragonales en el seno de la matriz pseudo-cúbica y esto requiere un estudio y análisis más detallado que está en progreso.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Extremadura (C.E.J.) Fondo Social Europeo (PRI96060081 - EIA96-19) y por la CICYT (MAT-94-0120-C03-02). ◆

BIBLIOGRAFÍA

- Advances in Ceramics. Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, Ed. by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, USA (1981).
- Advances in Ceramics. Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Ed. by N. Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, USA (1984).
- Advances in Ceramics. Vol. 24A-B, Science and Technology of Zirconia III, Ed. by S. Sömiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, USA (1984).
- Proc. Euroceramics II, Vol. 3, Ed. by G. Ziegler and H. Hausner, Deuts. Ker. Ges. e.V. (1991).
- Proc. Fifth Int. Conf. on The science and Technology of Zirconia, Melbourne, Australia. Technomic Publishing, Lancaster, Pa (1993).
- Proc. Third Euro-Ceramics, Ed. by P. Durán and J.F. Fernández, Faenza Editrice Iberica S.L., Castellón de la Plana, Spain (1993).
- Proc. Fourth Euro-Ceramics, Ed. by G. Gusmano and E. Traversa, Faenza Editrice S p A., Faenza Italy (1995).
- J. B. Bates and J.C. Wang, "Dielectric response of ionic conductors", Solid State Ionics 28-30, 115-19, (1988).
- Abelard and J.F. Baumard, "Study of the dc and ac electrical properties of an yttria-stabilized-zirconia single crystal $(ZrO_2)_{0.88}-(Y_2O_3)_{0.1281}$ ", Phys. Rev B 26,2, 1005-17 (1989).
- J.D. Solier, M.A. Pérez-Jubindo, A. Domínguez-Rodríguez and A. H. Heuer, "Low-temperature ionic conductivity of 9.4-mol%-yttria-stabilized-zirconia single crystals", J. Am. Ceram. Soc., 72, [8], 1500-2 (1989).
- I. Cachadiña, J.D. Solier, A. Domínguez-Rodríguez, "Electrical properties of ZrO_2 -12mol% Y_2O_3 single crystals", ver Ref 6, pp 259-64.
- I. Cachadiña, J.D. Solier, I. Fatuarte, F. Sanchez-Bajo y A. Domínguez-Rodríguez, "Espectroscopia de impedancia de monocristales 4.7 mol% Y-PSZ", Bol. Soc. Esp. Cerám y Vidrio, 34 [4], 391-4 (1995).

13. 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, 3704-12, (1993).
14. Y. Suzuki, T. Takahashi and Ngae, "The behavior of electrical conductivity of Y_2O_3 -Stabilized Zirconia", *Solid State Ionics*, 3-4, 483 (1981).
15. J. E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657-70, (1969).
16. G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev and A. M. North, "Further considerations of non symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function", *Proc. Far. Soc.*, 67, 1323-35, (1971).
17. A.H. Heuer, R. Chaim and V. Lanteri, "Review: Phase transformations and microstructural characterization of alloys in the system Y_2O_3 - ZrO_2 ", ver Ref. 3, pp 3-21.
18. M. Yoshimura, "Phase stability of zirconia", *Ceramics Bulletin*, 67,12, 1950-55, (1988)
19. V. S. Stubican, "Phase equilibria and metastabilities in the systems ZrO_2 - MgO , - CaO , ZrO_2 - Y_2O_3 ", ver Ref. 3, pp 71-82.
20. F. Sanchez-Bajo, I. Cachadiña, J.D. Solier, F. Guiberteau and F.L. Cumbreira, "Differentiation between pseudocubic and cubic phases in Y - ZrO_2 using Rietveld analysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, [1], 232-36, (1997).
21. J. Martínez-Fernández, M. Jimenez-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).
22. J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy", J. Wiley and Sons Inc. USA, (1987).
23. K.L. Ngai and C.T. White, "Frequency dependence of dielectric loss in condensed matter", *Phys. Rev. B*, 20, 6, 2475-86, (1979).
24. S.P.S. Badwal, M.V. Swain, " ZrO_2 - Y_2O_3 : electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains", *J. Mat. Sci. Lett.* 4, 487-89, (1985).
25. M. Filal, C. Patot, M. Nokchah, c. Chateau, J.L. Carpenter, "Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect", *Solid State Ionics*, 52, 15-21, (1992).
26. S.P.S. Badwal, "Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity", *Solid State Ionics*, 52, 23-32, (1992).
27. W. Weppner, "Tetragonal zirconia polycrystals a high performance solid oxygen ion conductor", *Solid State Ionics*, 52, 15-21,(1992).
28. A.P. Sellars and B.C.H. Steele, "The effect of Y_2O_3 content on the oxygen ion conductivity of stabilized ZrO_2 ", ver Ref. 4, pp. 2091-95.
29. H. Bonanos, R.K. Slotwinski, B.C.H. Steele, E.P. Butler, "High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal Y_2O_3 - ZrO_2 ". *J. Mat. Sci. Lett.* 3 (1984) 245-248.
30. K.L. Ngai and V. Strom, "Dielectric response of $Na\beta$ -alumina: Evidence for a glass transition", *Phys. Rev. B*, 27,10,6031-36, (1983).
31. D. Bingham, P.W. Tasker and A. N. Cormack, "Simulated grain-boundary structures and ionic conductivity in tetragonal zirconia", *Philos. Mag. A*, 60, 1, 1-14, (1989)
32. C.J.F. Böttcher and P. Bordewijk, "Theory of electric polarization", Vol 1, Elsevier, Amsterdam,(1978).

