

PACS: 81.40.Vw, 82.80.Fk

В.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Е.В. Кузьмин, И.А. Даниленко,  
Т.Е. Константинова, Н.В. Токий

### ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ , КОМПАКТИРОВАННЫХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 830114, Украина

Статья поступила в редакцию 26 июня 2006 года

*Методом импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония, компактированного гидростатическим давлением. Обнаружено, что повышение давления компактирования приводит к увеличению проводимости керамики. Энергия активации ионной проводимости равняется энергии миграции кислородной вакансии. Сделан вывод о том, что увеличение проводимости обусловлено ростом концентрации вакансий.*

#### Введение

Для исследования кинетики электрохимических процессов, происходящих в керамике с кислород-ионной проводимостью на основе порошков диоксида циркония, применяется метод импедансной спектроскопии [1]. Он состоит в воздействии внешних малых возмущений, созданных с помощью переменного электрического напряжения, на зарядовую систему исследуемого материала и в измерении отклика носителей заряда на возмущение. Измеряют частотные зависимости реальной и мнимой составляющих комплексного сопротивления (импеданса) образца. Эти характеристики зависят от механизмов переноса зарядов в кристаллитах и межкристаллитных прослойках керамики и могут быть использованы для вычисления ионной проводимости.

Основная проблема при интерпретации результатов импедансной спектроскопии возникает из-за того, что эквивалентная схема измерительной ячейки (содержащей измеряемый образец) заранее неизвестна, а предполагаемая модель этой схемы может не соответствовать реальным свойствам образца. Поэтому для обнаружения характерных особенностей импедансного спектра, свойственных как образцу, так и модельной эквивалентной схеме, измерения выполняют в широком интервале частот.

Настоящая работа выполнена с целью определения ионной проводимости керамики из нанокристаллического порошка  $ZrO_2 + 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ , компактированного гидростатическим давлением.

### Эксперимент

Образцы для измерений изготавливали в форме дисков диаметром 15 mm и толщиной 3 mm одноосным прессованием наноразмерного порошка диоксида циркония при давлении 10 МПа, после чего их подвергали компактированию гидростатическим давлением в диапазоне от 10 до 500 МПа. После компактирования образцы спекали в муфельной печи при температуре 1200°C в течение 2 h в окружающей атмосфере.

Для создания электрических контактов на торцевые поверхности спеченных керамических образцов наносили слой серебряной пасты (толщиной 40–50  $\mu\text{m}$ ), которую вжигали при температуре 910°C в течение 30 min. К образовавшимся металлическим контактам прижимали платиновые проводники, подключенные к входным клеммам измерителя-анализатора импеданса.

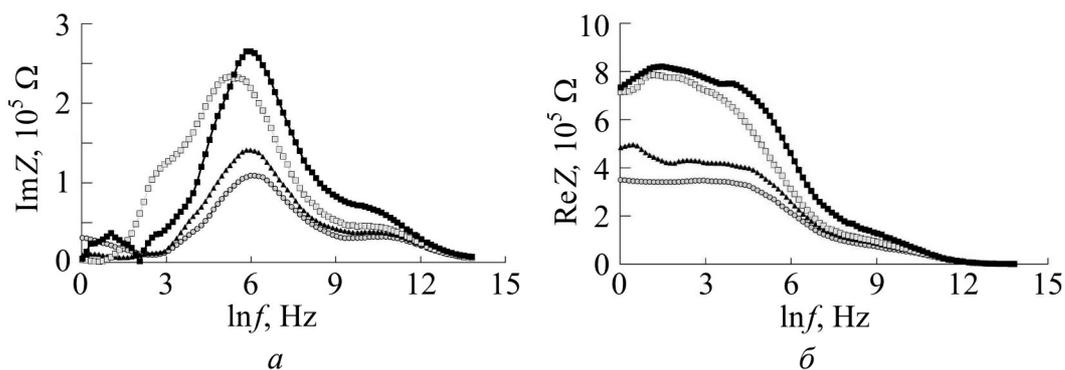
Исследования температурной зависимости ионной проводимости керамических образцов выполняли при атмосферном давлении, в режимах нагрева и охлаждения образцов, со стабилизацией температуры при фиксированных значениях в интервале 553–673 К. Частотные зависимости мнимой  $\text{Im}Z$  и реальной  $\text{Re}Z$  составляющих комплексного сопротивления  $Z$  образцов в диапазоне частот от 1 Hz до 1 MHz измеряли с помощью прецизионного виртуального измерителя-анализатора параметров импеданса [2]. Погрешность измерения экспериментальных данных составляла 5%.

### Результаты и обсуждение

Результаты измерения частотных зависимостей  $\text{Im}Z$  и  $\text{Re}Z$  для образцов, компактированных различным по величине гидростатическим давлением, представлены на рис. 1. Для образца, компактированного при давлении 100 МПа, максимум  $\text{Im}Z$  заметно смещен в низкочастотную сторону по сравнению с положениями максимумов, соответствующих образцам, компактированным при минимальном и более высоких давлениях (рис. 1,а). Амплитуда максимума наибольшая для образца, компактированного при минимальном давлении. Но в области высоких частот различие величин  $\text{Im}Z$  для разных образцов постепенно уменьшается.

Подобное поведение в высокочастотной области имеет также частотная зависимость  $\text{Re}Z$  (рис. 1,б). Однако в низкочастотной области отсутствуют ярко выраженные максимумы, появляются участки с мало изменяющейся величиной  $\text{Re}Z$ , что особенно заметно для образца, компактированного при давлении 500 МПа и более.

Экспериментальные частотные зависимости  $\text{Im}Z$  и  $\text{Re}Z$ , измеренные при фиксированной температуре нагрева образцов, были использованы для построения годографов – зависимости  $\text{Im}Z$  от  $\text{Re}Z$ . Как известно из теории



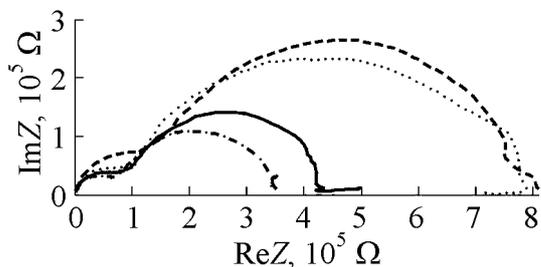
**Рис. 1.** Частотные зависимости  $\text{Im}Z$  (а) и  $\text{Re}Z$  (б) для образцов, компактированных гидростатическим давлением  $P$ , МПа: ■ – 10, □ – 100, ▲ – 250, ○ – 500. Температура измерения 553 К

электрических цепей, годографу в виде двух правильных полуокружностей соответствует эквивалентная схема, состоящая из двух последовательно включенных резисторов, шунтированных конденсаторами.

В исследованном диапазоне температур годографы образцов, компактированных при разных давлениях, имеют вид двух слегка деформированных полуокружностей с центрами, лежащими ниже оси абсцисс (рис. 2). Отклонение вида годографов образцов от теоретической формы говорит о том, что для моделирования частотных свойств образцов необходимо использовать более сложную эквивалентную схему.

Первая от начала координат слабо выраженная часть полуокружности (рис. 2) регистрируется в высокочастотной области спектра и является графическим отображением процесса миграции основных носителей заряда (анионных вакансий кислорода) в «объеме» зерен [3]. Присутствие этой полуокружности обусловлено наличием в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора  $R_{\text{vol}}$  и частотно-зависимого элемента  $P_{\text{vol}}(\omega)$  [4], моделирующих процессы транспорта электрических зарядов в «объеме» зерен. Величина  $R_{\text{vol}}$  может быть найдена экстраполяцией полуокружности до пересечения с осью абсцисс.

Вторая, ярко выраженная деформированная полуокружность со смещенным относительно оси абсцисс центром, регистрируется в низкочастотной области спектра. В эквивалентной электрической схеме ей соответствует параллельно соединенные резистор  $R_{\text{gb}}$  и частотно-зависимый элемент  $P_{\text{gb}}(\omega)$ , моделирующие процессы переноса зарядов в межзеренных прослойках [3].



**Рис. 2.** Годографы для образцов, компактированных гидростатическим давлением  $P$ , МПа: --- – 10, ..... – 100, — – 250, -.-.- – 500. Температура измерения 553 К

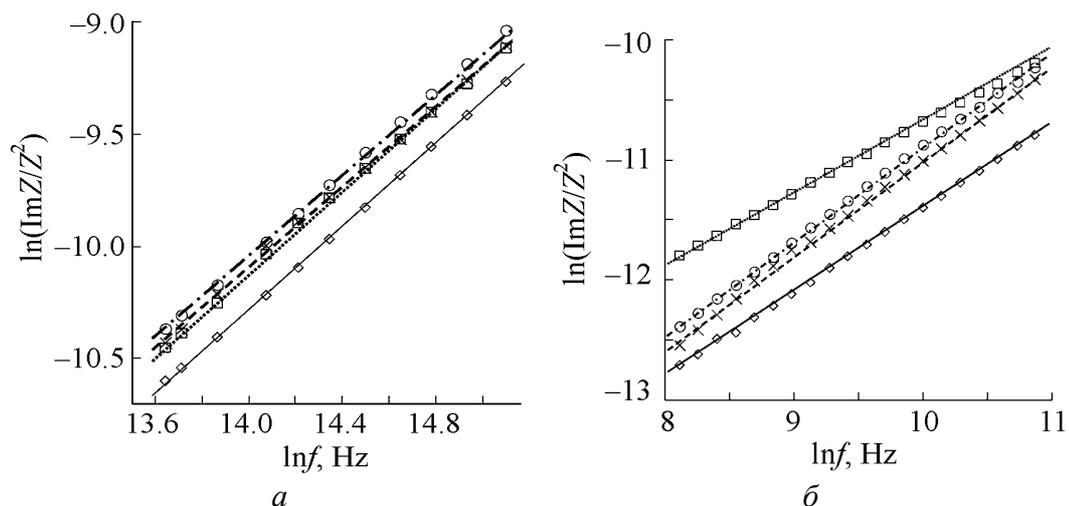
Импеданс частотно-зависимых элементов  $P_{\text{vol}}(\omega)$  и  $P_{\text{gb}}(\omega)$  в принятой эквивалентной схеме можно представить в виде [4]:

$$Z = Z_0(i\omega)^{-N},$$

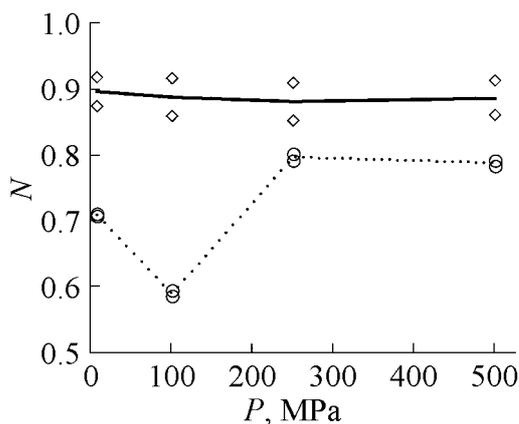
где  $i$  – мнимая единица,  $\omega$  – круговая частота,  $N$  – показатель, величина которого зависит от степени однородности (по размеру кристаллитов и пористости межкристаллитных прослоек) электрофизических свойств исследуемой керамики. При идеальной полуокружности ( $N = 1$ ) элементы  $P_{\text{vol}}(\omega)$  и  $P_{\text{gb}}(\omega)$  имеют частотные свойства, аналогичные конденсаторам.

Для высокочастотной полуокружности, соответствующей свойствам «объема» кристаллитов керамики, показатель  $N_{\text{vol}}$  можно найти по наклону частотных зависимостей логарифма отношения мнимой составляющей импеданса к квадрату его модуля в высокочастотной области, в которой импеданс измерительной ячейки определяется электрическими релаксационными процессами в «объеме» зерен. Экспериментальные данные для образцов, компактированных при различных давлениях, приведены на рис. 3,а. Соответствующие зависимости имеют одинаковый угол наклона (в пределах погрешности эксперимента), из чего следует, что гидростатическое давление, приложенное при компактировании порошка, существенно не влияет на однородность электрофизических свойств зерен керамики.

Аналогичный показатель для межзеренных прослоек  $N_{\text{gb}}$  можно определить по наклону частотных зависимостей логарифма отношения  $\text{Im}Z$  к квадрату его модуля в области частот, в которой импеданс измерительной ячейки определяется электрическими релаксационными процессами на межзеренных прослойках поликристаллического образца. Экспериментальные данные для тех же образцов приведены на рис. 3,б. Названные зависимости имеют заметно различающиеся углы наклона, из чего следует, что однородность электрофизических свойств межзеренных прослоек зависит от давления, приложенного при компактировании наноразмерного порошка.



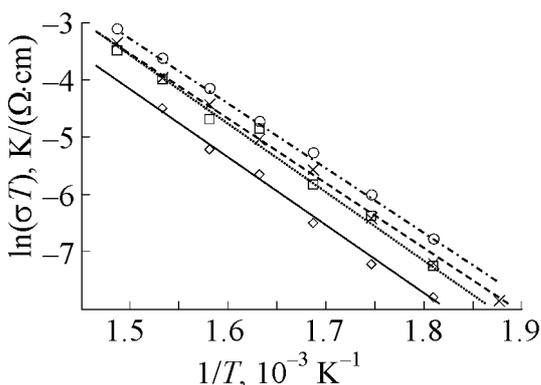
**Рис. 3.** Высоко- (а) и низкочастотные (б) зависимости логарифма отношения мнимой составляющей импеданса к квадрату его модуля для образцов, компактированных гидростатическим давлением  $P$ , МПа:  $\diamond$  – 10,  $\square$  – 100,  $\times$  – 250,  $\circ$  – 500. Температура измерения 553 К



**Рис. 4.** Барические зависимости величины показателей однородности  $N_{vol}$  (—) и  $N_{gb}$  (····) для образцов, компактированных гидростатическим давлением. Температура измерения 553 К

параллельно соединенных резисторов и конденсаторов, не точно моделирует частотно-зависимые процессы переноса носителей зарядов в кристаллитах и межкристаллитных прослойках керамических образцов.

Диффузионные движения ионов кислорода в кристаллической решетке, как известно, обуславливают высокую ионную проводимость в стабилизированном диоксиде циркония. Для определения влияния давления компактирования наноразмерного порошка на эту проводимость была рассчитана удельная проводимость  $\sigma$  в диапазоне температур 553–673 К по формуле  $\sigma = L/R_{vol}S$ , где  $L$  – толщина образца,  $S$  – площадь контакта [5]. Значения  $R_{vol}$  рассчитывали из частотно-независимых значений  $ReZ$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости внутризеренной проводимости для образцов, компактированных гидростатическим давлением  $P$ , МПа:  $\diamond$  – 10,  $\square$  – 100,  $\times$  – 250,  $\circ$  – 500

Рис. 3 дает возможность вычислить величины показателей  $N_{vol}$  и  $N_{gb}$  для образцов, компактированных при различном гидростатическом давлении. Результаты таких вычислений представлены на рис. 4, на котором отчетливо видно различие поведения  $N_{vol}$  и  $N_{gb}$  в указанном диапазоне давлений. Величина  $N_{vol} = 0.9$  в пределах погрешности измерений не зависит от давления, тогда как  $N_{gb}$  имеет минимум при давлении 100 МПа.

Отклонение от единицы величин показателей  $N_{vol}$  и  $N_{gb}$ , вычисленных из экспериментальных данных, указывает на то, что простая эквивалентная схема, состоящая из парал-

Результаты этих вычислений приведены на рис. 5. Температурные зависимости внутризеренной ионной проводимости удовлетворяли известному уравнению Аррениуса–Френкеля  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\delta H/kT)$ . Это позволило определить параметры ионного переноса в области температур 553–673 К, энтальпию активации миграции ( $\delta H \approx 1$  eV) и величины предэкспоненциальных множителей  $\sigma_0$ , пропорциональные концентрации анионных вакансий. Энергия активации ионной проводимости равняется энергии миграции кислородной вакансии, а

увеличение проводимости обусловлено увеличением концентрации вакансий почти в три раза для образцов, компактированных при давлении 500 МПа, по сравнению с образцами, компактированными при 10 МПа. При температуре 653 К ионная проводимость  $\sigma$  в зависимости от величины гидростатического давления при компактировании наноразмерного порошка изменяется от  $1.7 \cdot 10^{-5}$  S/cm до  $4.1 \cdot 10^{-5}$  S/cm.

### Выводы

1. Показано, что метод импедансной спектроскопии позволяет определять степень однородности электрофизических свойств кристаллитов и межкристаллитных прослоек в керамике, спеченной из нанопорошков  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ .

2. Обнаружено немонотонное поведение степени однородности электрофизических свойств межкристаллитных прослоек в керамике в зависимости от гидростатического давления компактирования нанокристаллического порошка диоксида циркония. При увеличении давления от 10 до 100 МПа наблюдается снижение этой степени до 0.58 с последующим возрастанием до 0.78 при давлении 500 МПа.

3. Обнаружено увеличение ионной проводимости в «объеме» кристаллитов керамики при повышении давления компактирования нанокристаллического порошка диоксида циркония. При давлении компактирования больше 500 МПа ионная проводимость спеченной керамики достигает величины, характерной для монокристаллов диоксида циркония.

4. Установлено, что увеличение ионной проводимости в образцах керамики обусловлено ростом концентрации анионных вакансий в «объеме» кристаллитов почти в три раза при увеличении давления компактирования порошка до 500 МПа по сравнению с образцами, компактированными при минимальном давлении 10 МПа.

1. *J.R. Macdonald*, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1987).
2. *Ю.З. Агамалов, Д.Ф. Бобылев, В.Ю. Кнеллер*, Датчики и системы № 5, 14 (2004).
3. *A. Cheikh, A. Madani, A. Touati, H. Boussetta, C. Monty*, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1837 (2001).
4. *J. Ross Macdonald*, Solid State Ionics **13**, 147 (1984).
5. *Jianghong Gong, Ying Li, Zhongtai Zhang, Zilong Tang*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 648 (2000).

*V.V. Tokiy, B.I. Perekrestov, E.V. Kuzmin, I.A. Danylenko, T.E. Konstantinova, N.V. Tokiy*

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF CERAMICS BASED  
ON NANOCRYSTALLINE  $ZrO_2 + 3 \text{ mol}\% Y_2O_3$  POWDERS  
COMPACTED BY HYDROSTATIC PRESSURE

The impedance spectroscopy method has been used to investigate ionic conductivity of ceramics prepared from nanocrystalline zirconia powder compacted by hydrostatic pressure. It has been found that conductivity of the ceramics increases with the compacting pressure. Energy of ionic-conductivity activation equals the energy of oxygen-vacancy migration. It has been concluded that conductivity increases due to the growth of vacancy concentration.

**Fig. 1.** Frequency dependences of  $\text{Im}Z$  ( $a$ ) and  $\text{Re}Z$  ( $b$ ) for samples compacted by hydrostatic pressure  $P$ , MPa: ■ – 10, □ – 100, ▲ – 250, ○ – 500. Temperature of measurement 553 K

**Fig. 2.** Loci for specimens compacted by hydrostatic pressure  $P$ , MPa: --- – 10, .... – 100, — – 250, - - - - - – 500. Temperature of measurement 553 K

**Fig. 3.** High-frequency ( $a$ ) and low-frequency ( $b$ ) dependences of the logarithm of ratio of the imaginary impedance component to its modulus squared for samples compacted by hydrostatic pressure  $P$ , MPa: ◇ – 10, □ – 100, × – 250, ○ – 500. Temperature of measurement 553 K

**Fig. 4.** Pressure dependences of the value of uniformity indices  $N_{\text{vol}}$  (—) and  $N_{\text{gb}}$  (....) for samples compacted by hydrostatic pressure. Temperature of measurement 553 K

**Fig. 5.** Temperature dependences of intragrain conductivity for samples compacted by hydrostatic pressure  $P$ , MPa: ◇ – 10, □ – 100, × – 250, ○ – 500