

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИМПЕДАНСНЫМ МЕТОДОМ

Л.А. Дунюшкина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: lidung@list.ru

Изучение пленок твердооксидных электролитов имеет большой практический интерес в связи с перспективой их применения в среднетемпературных ТОТЭ. Известно, что свойства пленочных и массивных электролитов одинакового состава могут существенно различаться [1-3]. Это обусловлено тем, что поликристаллические пленки представляют собой более дефектные объекты по сравнению с массивными поликристаллами – в связи с малым размером зерна в них выше плотность межзеренных границ, выше пористость с локализацией пор вдоль границ зерен, больше дислокаций, возникающих из-за напряжений растяжения (сжатия) на границе подложка/пленка. Поэтому изучение электропроводности пленок твердооксидных электролитов является актуальным.

Для измерения сопротивления пленок в поперечном направлении обычно используют подложки, имеющие высокую электронную проводимость – металлы или полупроводники. В этом случае подложка одновременно является электродом, а противоэлектрод наносится на поверхность пленки. Очевидно, что дефекты в пленке, такие как поры или микротрещины, могут приводить к короткому замыканию электродов. Кроме того, в тонких пленках электролита толщиной до нескольких десятков нанометров возможно протекание туннельного тока, что исключает возможность корректного измерения электропроводности пленки.

Для того чтобы исключить короткое замыкание и туннельный эффект при измерении поперечного сопротивления пленок, в качестве подложек могут быть использованы материалы с ионной проводимостью, например, электролит YSZ. Очевидно, что электрические измерения на таких объектах возможны только на переменном токе, так как постоянный ток будет блокироваться подложкой. Метод электрохимического импеданса позволяет выделить процессы переноса заряда через объем монокристаллической подложки, межзеренные границы в пленке и межфазную границу подложка/пленка.

В данной работе рассматривается метод определения поперечного сопротивления пленок на примере пленочных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция, осажденных на монокристаллических ионопроводящих подложках YSZ, из данных импедансной спектроскопии.

Установлено, что нанесение пленки на монокристалл влечет появление дополнительного отклика на годографах импеданса в среднечастотной области (рисунок 1). Показано, что среднечастотная дуга чувствительна к микроструктуре пленки – она возрастает с уменьшением размера зерна. Пленки

$\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY) с разным размером зерна получены путем отжига разной продолжительности (2 и 20 часов) при 1000°C (рисунок 2).

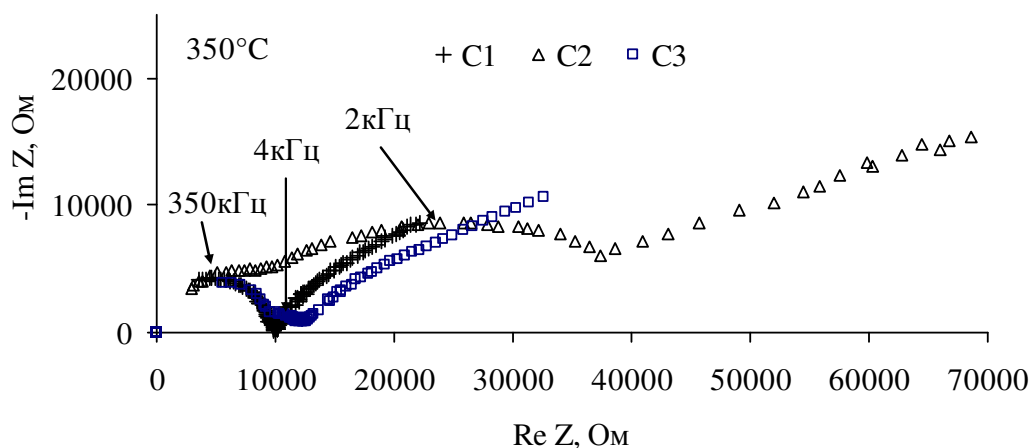


Рисунок 1. Годографы импеданса ячеек Pt/YSZ/Pt (C1), Pt/YSZ/SZY-film/Pt с мелкозернистой пленкой SZY (C2) и Pt/YSZ/SZY-film/Pt с крупнозернистой пленкой SZY (C3) при температуре 350°C .

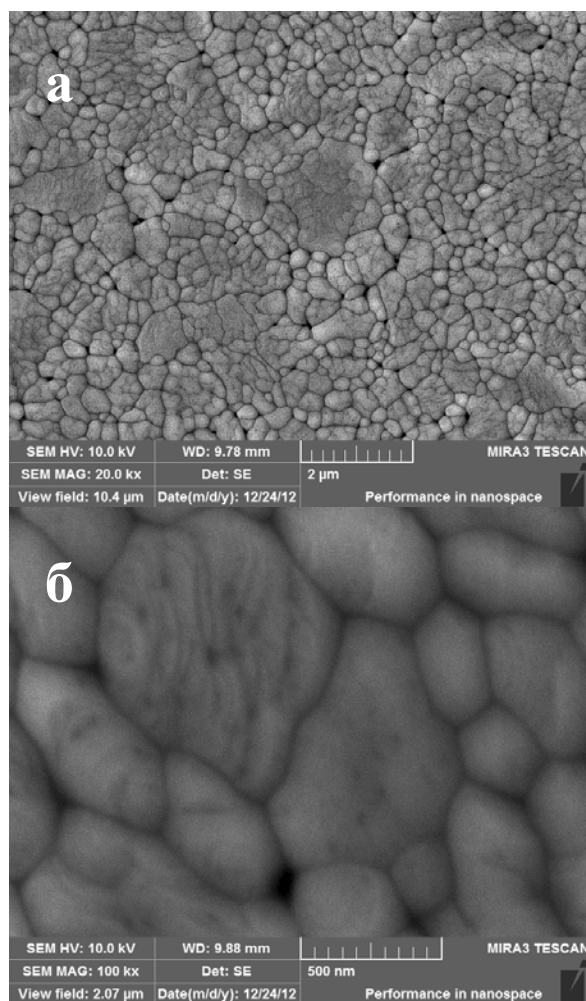


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности пленок SZY после отжига в течение 2 ч (а) и 20 ч (б), полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Установлено, что на среднечастотный отклик влияет внешняя поляризация – смена полярности и величины внешнего электрического поля сопровождается закономерным изменением среднечастотного участка годографов ячеек C2 и C3 (часть годографов приведена на рисунке 3). Высокочастотный участок годографа, соответствующий отклику монокристалла YSZ, как и следовало ожидать, не зависит от внешней поляризации.

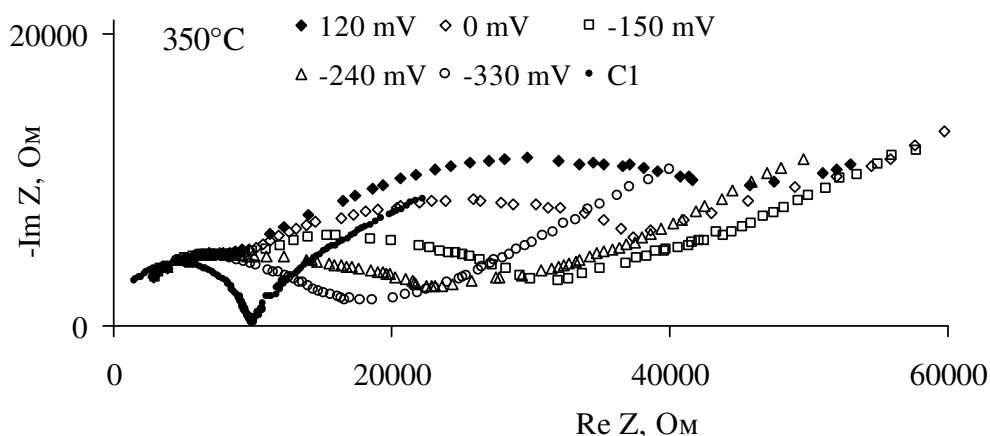


Рисунок 3. Годографы импеданса ячейки Pt/YSZ/SZY-film/Pt с мелкозернистой пленкой SZY (C2) в условиях внешней поляризации при температуре 350°C. Для сравнения приведен годограф ячейки Pt/YSZ/Pt (C1).

Сделано заключение, что среднечастотный отклик на годографах импеданса ячеек с пленкой обусловлен границами зерен в пленке и межфазной границей подложка/пленка. Показано, что при помощи измерений импеданса в условиях внешней постоянно-токовой поляризации, возможно разделение откликов межзеренных и межфазной границ.

Список литературы

1. Jiang, J., Hertz, J.L. // J. Electroceram. 2014. V. 32. P. 37-46.
2. Kosacki, I., Suzuki, T., Petrovsky, V., Anderson, H.U. // Solid State Ionics. 2000. V. 136-137. P. 1225-1233.
3. Guo, X., Vasco, E., Mi, S.B., Szot, K., Wachsman, E., Waser, R. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 5161-5166.