

На правах рукописи

РГБ ОД

13 ИЮН 2000

СЕМЕНОВА ТАТЬЯНА ЛЕОНИДОВНА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА АНОДНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Специальность 02.00.04 - "Физическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток- 2000

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор
ГОРДИЕНКО П.С.;
кандидат технических наук
ЕФИМЕНКО А.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор ШАПКИН Н.П.;
доктор физико-математических
наук ЗАВОДИНСКИЙ В.Г.

Ведущая организация - Государственный научный центр Российской
Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л.Я. Карпова"

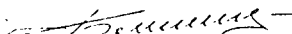
Защита диссертации состоится "20" ИЮНЯ 2000г.
в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.06.10 в Президиуме
Дальневосточного отделения РАН по адресу: 690022, Владивосток, 22,
Проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан "19" МАЯ 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



Н.С. Блищенко

Г 576.7, 0
Г 124.423.1-4.0

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Диоксид циркония в настоящее время является перспективным материалом, используемым в качестве химически стойкой, тугоплавкой керамики. Известно, что ZrO_2 существует в трех полиморфных модификациях: моноклинной (М), тетрагональной (Т) и кубической (С). Причем, высокотемпературные С и Т фазы стабилизируют добавлением оксидов двух и трех валентных металлов (щелочноземельных, Y, Sc, лантаноидов). Наибольший интерес представляет его высокотемпературная кубическая стабилизированная модификация (CSZ). Относящаяся к структурному типу флюорита, она являющаяся не только имитатором алмаза, известная как «Фианит», но и твердым электролитом, который получил широкое применение в различных областях науки и техники в качестве прецизионных датчиков на кислород, лямбда-датчиков контроля полноты сгорания топлива, использующихся в ТЭЦ и автомобильной промышленности, источника ИК-излучения (штифт Нернста) и др. На основе CSZ создана серия приборов для измерения концентраций кислорода типа «Лазурит», «Фианит», «Флюорит». Область изучения твердых электролитов, в настоящее время, выделилась в отдельное направление - твердотельную ионику. В связи с миниатюризацией электрохимических устройств, особую актуальность приобретает развитие новых методов синтеза и исследования пленочных материалов CSZ.

Известные способы получения пленок CSZ недостаточно эффективны, пленки имеют ряд недостатков и не всегда удовлетворяют требуемым электрохимическим параметрам. Одним из наиболее перспективных методов формирования газоплотных, бездефектных пленок, является оксидирование вентильных металлов (Al, Ti, Nb, Zr и др.) в водных электролитах при потенциалах искрения. Однако, к настоящему времени отсутствует концепция фазообразования анодных оксидных пленок (АОП), которая должна основываться на моделях и механизмах твердофазных реакций в зонах искрения с участием элемен-

тов электролита и анода. Поэтому задача установления принципов и механизмов формирования структур АОП заданного фазового состава является актуальной. Также важной и перспективной задачей является изучение электрохимических свойств, установления корреляции электрохимических и структурных параметров сформированных АОП CSZ.

Известно, что свойства CSZ, как твердого электролита, наиболее полно изучены в высокотемпературной области (900-1800K). Исследование электрохимических свойств в низкотемпературном диапазоне (300-700K) структур металл-АОП, могут открыть новые перспективы в применении CSZ, как элементов электрохимических устройств. В литературе широко представлен ряд исследований электрохимических свойств АОП вентильных металлов, но объяснения и трактовки электронно-ионных процессов в АОП противоречивы. Недостаточно изучена роль хемосорбционных, адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности и механизм электропереноса в АОП.

Таким образом, формирование АОП ZrO_2 заданного фазового состава при потенциалах искрения и изучение электрохимических свойств сложных структур металл-АОП-металл представляет научный и практический интерес и является актуальной задачей, решение которой может открыть большие возможности в создании класса миниатюризированных, быстродействующих, с малым энергопотреблением, высокочувствительных газовых сенсоров.

Цель и задачи исследования. Цель работы состояла в установлении закономерностей формирования и изучении электрохимических свойств анодных оксидных пленок диоксида циркония заданного фазового состава, полученных в водных электролитах при потенциалах искрения.

Для достижения указанной цели необходимо:

- изучить влияние состава и концентрации электролитов, напряжения анодирования на фазовый состав анодных пленок ZrO_2 ;
- исследовать закономерности фазобразования в АОП ZrO_2 , полученных мето-

дом микроискрового оксидирования (МИО) в водном электролите гипофосфита кальция;

- изучить механизмы электронно-ионных процессов в АОП ZrO_2 для структур металл-оксид-металл (МОМ) в диапазоне температур 300-700 К;
- установить природу э.д.с. АОП CSZ, как гальванической ячейки структуры МОМ. Экспериментально и теоретически обосновать зависимость э.д.с. от температуры в диапазоне 450-700 К.

Научная новизна:

- установлены закономерности формирования методом МИО АОП ZrO_2 заданного фазового состава (М -моноклинной, Т- тетрагональной и С - кубической фаз), основанные на моделях твердофазных реакций замещения циркония в узлах кристаллической решетки ZrO_2 разновалентными катионами при потенциалах искрения в водных электролитах;
- разработана методика формирования и получены АОП высокотемпературной кубической стабилизированной модификации диоксида циркония в растворе гипофосфита кальция;
- получена фазовая диаграмма областей существования кристаллических модификаций ZrO_2 в АОП, сформированных методом МИО, в координатах напряжения анодирования и концентраций электролитов гипофосфита кальция;
- определены закономерности фазовых переходов в АОП ZrO_2 в процессах МИО; экспериментально и теоретически обоснованы формулы расчета относительного содержания М-,Т-,С- фаз в АОП в зависимости от величин напряжений МИО;
- изучено влияние адсорбции паров воды на электропроводность АОП ZrO_2 ; определена роль и влияние "диодного" эффекта на электропроводность АОП во влажной среде; установлена зависимость величины поверхностного потенциального барьера АОП от влажности среды;

- определена природа термостимулированных токов (ТСТ) в АОП ZrO_2 ; установлено, что в диапазоне температур 380-450К ТСТ обусловлен десорбцией гидроксил-радикалов с поверхности АОП, а при температуре выше 450К - генерацией э.д.с. окисления циркония;
- установлено, что аномальная, не нернстовкая зависимость генерации э.д.с. гальванической ячейки (г.я.) типа $Zr | CSZ | Pt, O_2$ в диапазоне температур 450-700К обусловлена суперпозицией электронно-ионных процессов.

Практическая ценность. В соответствии с комплексной постановкой задачи и цели исследования сформулированной по схеме: формирование - структура - свойства:

- разработан экспрессный, простой, недорогостоящий способ формирования анодных пленок кубической стабилизированной модификации диоксида циркония (CSZ) на цирконии методом МИО в электролите гипофосфита кальция (патент СССР);

- изученные электронно-ионные процессы в АОП CSZ в диапазоне температур (450-700К) явились экспериментально-теоретической основой для создания высокочувствительных, потенциметрических, миниатюризированных ($2 \times 1 \times 0,2$ мм) газовых сенсоров нового класса (патент РФ);

- благодаря разработанному способу формирования пленок CSZ методом МИО, стало возможным получение в разовой операции более 10.000 штук идентичных по параметрам полуэлементов-сенсоров, содержащих съемный контакт (циркониевая подложка - пленка CSZ);

На основе созданного газо-чувствительного элемента в АОП "Изумруд" разработана и изготовлена опытная партия высокочувствительных, портативных индикаторов-газоизмерителей. Приборы для определения алкоголя в крови успешно проходят апробацию в наркологических службах (ГИБДД г. Владивостока). Чувствительность портативного индикатора –газоизмерителя к парам этанола ($5 \cdot 10^{-6}$ об.%) на два порядка превышает чувствительность применяе-

мого в настоящее время в наркологических службах малогабаритного хроматографа МХ ($5 \cdot 10^{-4}$ об. %);

- совместно с филиалом НПО "Спецавтоматика" (г. Бийск) разработана и изготовлена на основе сенсоров, чувствительных к СО, опытная модель стационарной системы противопожарной сигнализации раннего оповещения. Причем, благодаря разработанному преобразователю, сенсоры взаимно заменяемы с применяемыми в настоящее время инфракрасными датчиками ДИП-212 в существующих системах контроля. Чувствительность разработанных сенсоров к очагам возгорания по предварительным оценкам на два порядка выше чувствительности ДИП-212. Противопожарные системы, содержащие сенсоры на горючие газы и пары нефтепродуктов, могут быть использованы в качестве стационарной системы сигнализации взрывоопасных содержаний горючих газов и паров нефтепродуктов, как в газо- и нефтеперерабатывающей, так и горной промышленности.

На защиту выносятся:

- принципы и закономерности формирования методом МИО анодных пленок диоксида циркония заданного фазового состава: моноклинной (М), тетрагональной (Т), кубической (С)-модификаций;

- фазовая диаграмма областей существования кристаллических модификаций ZrO_2 АОП в координатах напряжений формирования и концентраций электролитов гидрофосфита кальция. Закономерности фазовых превращений в АОП ZrO_2 в процессах МИО. Формулы расчета относительного содержания тетрагональной, кубической фаз в зависимости от потенциалов искрения;

- электронно-ионные процессы в АОП ZrO_2 в диапазоне температур 300-700К, особенности электропроводности и природа термостимулированных токов (ТСТ);

- механизм генерации э.д.с. в АОП CSZ, зависимость э.д.с. структуры МОМ, как гальванической ячейки, от температуры.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на: XIV Всесоюзном совещании по жаростойким покрытиям (г. Одесса, 1989г.); Отраслевой научно-технической конференции «Защита материалов и изделий от атмосферной, биологической коррозии и тропикостойкость материалов и изделий» (г. Минск, 1989г.); Всесоюзной конференции «Анод - 90» (г. Казань, 1990г.); Всесоюзной конференции «Оксид циркония» (г. Звенигород, 1991г.); Международной конференции «Психическое здоровье человека» (г. Владивосток, 1994 г.); Научно-технической конференции «Современные технологии и предпринимательство: региональные проблемы АТР» (г. Владивосток, 1994г.г.); Всесоюзной конференции «Химия твердого тела и новые материалы» (г. Екатеринбург, 1996 г.); Семинаре Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Азиатские приоритеты в материаловедении» (г. Новосибирск, 1999г.); Международной научно-практической конференции «Транскультуральная психиатрия и психология» (г. Владивосток, 1999г.); Всероссийской конференции «Функциональные материалы и структуры для сенсорных систем» (Москва, 1999г.).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 14 научных работах.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, содержит 152 страниц текста, включая 6 таблиц, 39 рисунков, библиографического списка использованной литературы из 192 наименований и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, указаны основные положения выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены вопросы полиморфизма диоксида циркония, принципы и

методы формирования высокотемпературной кубической стабилизированной модификации диоксида циркония (CSZ), как твердого электролита, применяемого в элементах электрохимических устройств. Проанализированы способы и недостатки получения CSZ, в том числе и в виде пленок, необходимых для миниатюризации газоизмерительных приборов. Рассмотрен перспективный метод формирования анодных оксидных пленок (АОП) на вентильных металлах, легированных катионами водных электролитов, при потенциалах искрения, открывающий возможности получения пленок заданного состава высокого качества. Представлены данные о роли и влиянии состава электролита на структуры АОП вентильных металлов. Отражены особенности формирования АОП в режимах микроискрового оксидирования (МИО). В следствии того, что в литературе сведения о формировании и электрохимических свойствах АОП ZrO_2 этим методом немногочисленны (в том числе и CSZ), проведен анализ литературных данных по МИО вентильных металлов и электрохимическим свойствам структур M/MeO на основе АОП.

Во второй главе дано описание методик получения оксидных пленок ZrO_2 методом МИО. Представлены методики исследования структурных и электрохимических свойств АОП, включающие рентгенофазовый и микрорентгеноспектральные анализы, методы измерения э.д.с., термостимулированных токов (ТСТ) и термолюминесценции (ТСЛ), электропроводности и емкости в газовых средах.

В третьей главе изложены результаты исследования закономерностей формирования на цирконии методом МИО анодных пленок ZrO_2 М-моноклинной, Т-тетрагональной, С-кубической модификаций. Обычно, традиционный синтез кубической стабилизированной модификации осуществляется при высокотемпературном спекании (1500К) ZrO_2 с оксидами щелочноземельных металлов, Ca, Y, Sc, лантаноидов за счет протекания твердофазных реакций вычитания с замещением. Чаще всего используется оксид CaO. В процес-

сах МИО, как известно, в локальных объемах возникновения искры все элементы электролита и анода находятся в ионизированном плазменном состоянии. В областях пробоя АОП развиваются высокие температуры. Мы предположили, что в этих условиях возможно протекание твердофазной реакции с участием элементов электролита и анода. Для выяснения закономерностей фазообразования в АОП ZrO_2 были получены серии АОП ZrO_2 сформированных в электролитах, содержащих катионы как пониженной (на примере катионов кальция), так и повышенной валентности относительно четырехзарядного иона Zr^{4+} в кристаллической решетке диоксида циркония.

Осуществление твердофазных реакций в процессе МИО подтверждались формированием АОП ZrO_2 моноклинной (М) модификации в электролитах, содержащих катионы повышенной валентности (Mo^{6+} , W^{6+}) в соответствии с твердофазными реакциями:



Легирование ZrO_2 катионами W^{6+} , Mo^{6+} приводило к уменьшению концентраций вакансий кислорода и формированию моноклинной модификации. Здесь W^{**} , Mo^{**} - эффективный положительный заряд катиона заместителя в узле кристаллической решетки ZrO_2 ; V_o^{**} - эффективный положительный заряд кислородной вакансии.

В электролите на основе гипофосфита кальция, содержащем катионы пониженной валентности, в процессе МИО, осуществлялось инициирование твердофазной реакции замещения катионов циркония катионами кальция - $Ca^{II}(Zr)$ в узлах решетки ZrO_2 с образованием эквивалентного числа анионных вакансий (V_o^{**}):

$CaO \leftrightarrow Ca^{II}(Zr) + V_o^{**} + ZrO_2 \quad (3)$, где $Ca^{II}(Zr)$ - эффективный отрицательный заряд катиона заместителя в узле кристаллической решетки. Были сформированы анодные пленки тетрагональной (Т) и кубической (С) модификаций ZrO_2 и исследована зависимость фазового состава АОП от концентраций гипофосфита

кальция в растворах и напряжений МИО. Рентгенофазовый анализ подтвердил начало формирования кубической стабилизированной модификации (CSZ) при концентрации электролита 15г/л $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Последовательность изменений фазового состава с увеличением потенциала анодирования до предельного, не вызывающего разрушение пленки, при концентрации электролита 18г/л $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ осуществлялась по схеме последовательного формирования фаз: $\text{M} \rightarrow \text{M}+\text{T} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{T}+\text{C} \rightarrow \text{C}$. Рентгенограммы сформированных АОП CSZ совпадали с рентгенограммой эталонного образца CSZ, а микрондовый рентгеноспектральный анализ подтверждал соответствующее содержание кальция.

При изучении взаимосвязи фазового состава АОП от концентраций электролита и напряжений анодирования был составлен ряд водных электролитов с возрастающей концентрацией гипофосфита кальция (1-30 г/л). В каждом из электролитов были получены серии анодных пленок, соответствующие различным (по мере возрастания) фиксированным напряжениям МИО. На основе экспериментальных данных построена фазовая диаграмма, рис.1, устанавливающая зависимость фазового состава АОП ZrO_2 , полученных методом МИО

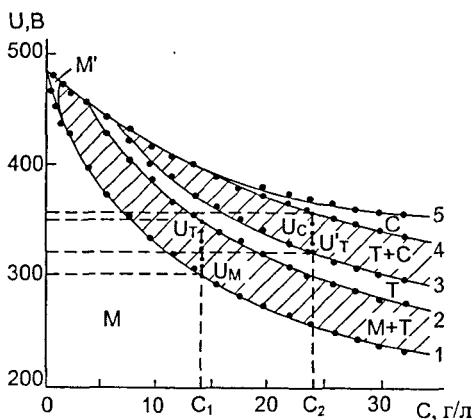


Рис. 1. Фазовая диаграмма анодных пленок ZrO_2 , полученных МИО в водных растворах гипофосфита кальция

от параметров анодирования: величин напряжений и концентраций электролитов.

На фазовой диаграмме было выделено пять областей фазового состава анодных пленок: М, М+Т; Т; Т+С; С ограниченных кривыми 1; 1-2; 2-3; 3-4; 4-5 соответственно. Общей закономерностью последовательности изменений фазового состава анодных пленок ZrO_2 : $M \rightarrow M+T \rightarrow T \rightarrow T+C \rightarrow C$ являлось увеличение доли Т и С модификаций в результате повышения напряжения искрения, либо концентрации катионов кальция в электролитах. Если проводить аналогию с традиционным высокотемпературным (1500К) синтезом стабилизированной кубической модификации методом спекания исходных оксидов ZrO_2 и CaO , то величина потенциала МИО, вызывающая микроискрение, выполняла роль температурного фактора в твердофазной реакции замещения катионов циркония катионами кальция в решетке ZrO_2 .

Экспериментальные зависимости изменений относительного содержания тетрагональной фазы (относительно моноклинной) $C_{T(T+M)}$ (в области М + Т, рис.1) и кубической фазы (относительно тетрагональной) $C_{C(C+T)}$ (в области Т+С, рис.1) в пленках от величин потенциалов МИО, полученные при $C_1=14г/л$ и $C_2=24г/л$ соответственно, имели экспоненциальный характер. Были получены теоретические зависимости относительного содержания Т- и С-фаз в АОП ZrO_2 от напряжений МИО в виде:

$$C_{T(T+M)} = \exp\left(-\frac{\alpha E_T \xi}{e \Delta}\right) \quad (4), \quad C_{C(C+T)} = \exp\left(-\frac{\alpha E_C \xi'}{e \Delta'}\right), \quad (5)$$

где E_T и E_C - энергии активации фазовых переходов $M \rightarrow T$ и $T \rightarrow C$; e - заряд электрона; U , U_M и U_T , U_T и U_C - величины напряжений МИО и напряжений соответствующих границам фазовых переходов $M \rightarrow T$ и $T \rightarrow C$; $\Delta = U_T - U_M$,

$\Delta' = U_C - U_T$; $\xi = \frac{U_T - U}{U - U_M}$, $\xi' = \frac{U_C - U}{U - U_T}$ - безразмерные переменные параметры;

α - константа, определяющая корреляцию величин напряжений анодирования и энергетику электронных процессов пробоя пленки при МИО.

На основе экспериментальных данных, представленных в таблицах 1 и 2, были построены зависимости $C_{T(T+M)}$ от ξ и $C_{C(C+T)}$ от ξ' (рис.2 и 3). В логарифмическом масштабе эти зависимости преобразовывались в прямые (рис.2, 3):

$$\ln C_{T(T+M)} = -\frac{\alpha E_T}{e \Delta} \xi, \quad (6) \quad \ln C_{C(C+T)} = -\frac{\alpha E_C}{e \Delta'} \xi'. \quad (7)$$

По тангенсу угла наклона этих прямых определили энергии активаций фазовых переходов $M \rightarrow T$ и $T \rightarrow C$:

$$E_T = \frac{e \Delta \operatorname{tg} \beta_1}{\alpha} \quad (8) \quad E_C = \frac{e \Delta' \operatorname{tg} \beta_2}{\alpha}. \quad (9)$$

Константа $\alpha = e \Delta \operatorname{tg} \beta_1 / E_T$ была получена на основе экспериментальных данных, представленных в табл.1, с использованием табличного значения энтальпии перехода $M \rightarrow T$: $E_T = 8 \text{ кДж/моль}$ или $0,08 \text{ эВ}$. Полученное значение константы составило $\alpha = 500$. С использованием экспериментальных значений Δ' , $\operatorname{tg} \beta_2$ и α по формуле (9) была рассчитана энергия активации E_C перехода $T \rightarrow C$: $E_C = 0,15 \text{ эВ}$ (или 15 кДж/моль), удовлетворительно согласующаяся с табличной величиной $E_C = 0,13 \text{ эВ}$. Формулы для расчета энергии активации переходов $M \rightarrow T$ и $T \rightarrow C$ можно представить в виде:

$$E_T = \frac{e \Delta \ln(0.5)}{\alpha \xi_{0.5}} \quad (10), \quad E_C = \frac{e \Delta \ln(0.5)}{\alpha \xi'_{0.5}} \quad (11).$$

$\xi_{0.5}$ и $\xi'_{0.5}$ - значения параметров, соответствующие таким напряжениям МИО, при которых содержание фаз в АОП равны: $M=T$ и $T=C$, см. табл. 1,2 и рис. 2,3.

Таким образом, формирование анодных пленок ZrO_2 различного фазового состава методом МИО и закономерности фазовых переходов определяются общими принципами, основанными на протекании твердофазных реакций. Подтверждением фазовых переходов в пленках диоксида циркония может служить соответствие фазовых диаграмм $CaO - ZrO_2$, полученных принципиально

различающимися методами - МИО и высокотемпературным спеканием.

Таблица 1. Характеристики фазового перехода М→Т

U, В	ξ	$C_{T(T+M)}$	$C_{M(M+T)}$	$\ln C_{T(T+M)}$	Параметры
300		0	1		$U_M=300$ В
310	4	0.06	0.94	2.8	$U_T=350$ В
315	2.33	0.18	0.82	1.7	$\Delta=50$ В
320	1.5	0.26	0.74	1.3	$\text{tg}\beta_1 = 0.8$
330	0.67	0.52	0.48	0.65	$\xi_{0.5}=0.86$
340	0.25	0.83	0.17	0.18	$\alpha=500$
350	0	1	0	0	

Таблица 2. Характеристики фазового перехода Т→С

U, В	ξ'	$C_{C(C+T)}$	$C_{T(T+C)}$	$C'C_{(C+T)}$	$\ln C_{C(C+T)}$	$\ln C'C_{(C+T)}$	Параметры
320		0	1	0			$U_T = 320$ В
330	3	0	1	0.008			$U_C = 360$ В
335	1.66	0.06	0.94	0.07	2.8	2.65	$\Delta' = 40$ В
340	1	0.13	0.87	0.2	2.04	1.61	$\text{tg}\beta_2=1.87$
345	0.6	0.36	0.64	0.38	1.02	0.97	$\xi'_{0.5}=0.36$
350	0.33	0.45	0.55	0.59	0.8	0.53	
360	0	1	0	1	0	0	

Экспериментальные зависимости изменений относительного содержания ($C_{M(M+T)}$) М-фазы и ($C_{T(T+M)}$)Т-фазы (М→Т переход, рис.1) от параметра напряжения МИО ξ (табл.1)представлены на рис.2, а ($C_{T(T+C)}$) Т-фазы и ($C_{C(C+T)}$) С-фазы (Т→ С переход, рис.2) от ξ' (табл.2)- на рис.3.Теоретическая зависимость относительного содержания ($C'_{C(C+T)}$) С- фазы от ξ' (табл.2) , рассчитанная с ис-

использованием табличного значения $E_c = 0,13 \text{эВ}$ представлена на рис.3.

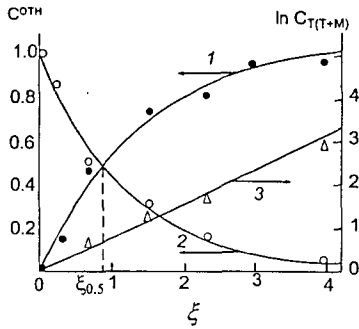


Рис. 2. Экспериментальные зависимости относительного содержания $C_{M(T+T)}$ М-фазы (1) и $C_{T(T+M)}$ Т-фазы (2) в пленках ZrO_2 от ξ ; зависимость относительного содержания $C_{T(T+M)}$ Т-фазы представленная в логарифмическом масштабе (3)

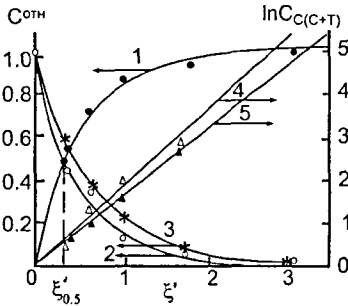


Рис. 3. Экспериментальные зависимости относительного содержания ($C_{T(T+C)}$) Т-фазы (1), ($C_{C(C+T)}$) С-фазы (2) и теоретическая ($C'_{C(C+T)}$) С- фазы (3) в пленках ZrO_2 от ξ' ; зависимость относительного содержания $C_{C(C+T)}$ С-фазы (4) и теоретическая зависимость относительного содержания $C'_{C(C+T)}$ С-фазы (5), представленные в логарифмическом масштабе

В четвертой главе приведены результаты исследований электрохимических свойств АОП ZrO_2 , сформированных в различных электролитах при потенциалах искрения, в диапазоне температур 300-700К, обусловленных ад-

сорбционно-десорбционными и электронно-ионными процессами.

Было установлено, что электропроводность АОП в структурах $Zr-ZrO_2-M$ (металл-оксид-металл (МОМ)) в диапазоне температур 300-380К определяется влажностью атмосферы и поверхностным потенциальным барьером, формирующимся в основном за счет образованного на поверхности оксида хемосорбционного заряженного комплекса $OH^- \cdot V^*$. Электропроводность АОП, вследствие ее высокой пористости, в зависимости от влажности может изменяться на порядки. Основной вклад в изменение электропроводности от влажности вносит проводящий адсорбционный слой влаги на поверхности АОП, а крутизна характеристики определяется толщиной беспористого слоя пленки, прилегающего к металлу. На основе анализа экспериментальных результатов установлено влияние поверхностного потенциального барьера на проводимость АОП и его роль в процессах электронного переноса в условиях изменения влажности атмосферы. Вольтамперные характеристики (ВАХ) АОП, рис.4, соответствовали типичной характеристике диода. P-n переход в структуре $Zr-ZrO_2-Pt$ (МОМ) был обусловлен поверхностным потенциальным барьером, возникающим за счет образования хемосорбционного отрицательного заряда на поверхности пленки. При измерениях в режиме переменного тока, положительной полярности на циркониевом электроде соответствовал обратный ток ВАХ p-n перехода. С повышением влажности величина барьера уменьшалась и наблюдался рост обратного тока, а следовательно, и электропроводности АОП. Понижение величины барьера происходило за счет компенсации поверхностного отрицательного заряда АОП диполями адсорбирующихся молекул воды и ориентирующихся положительным зарядом к поверхности АОП. В пользу рассмотренной модели процесса свидетельствовали проведенные измерения токов смещений. При скачкообразном повышении влажности наблюдались токи, соответствующие возрастанию положительного заряда на поверхности АОП,

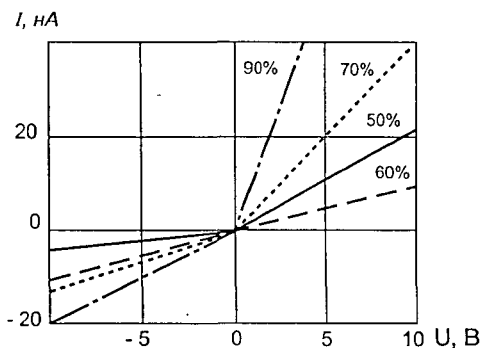


Рис.4. Динамика изменений вольтамперных характеристик АОП ZrO_2 при повышении влажности

обусловленные увеличением адсорбции и повышением концентрации ориентированных (к поверхности плюсом) диполей воды. При установлении равновесия с парами воды, ток отсутствовал. Подтверждением рассмотренной модели роли и влияния р-п перехода на электропроводность АОП являлось и то, что при измерениях электропроводности между симметричными контактами на поверхности АОП (встречное включение "диодов"), рис.4, кривая при влажности 60%, электропроводность и зависимость ее от влажности резко уменьшалась. В этом случае при любой полярности напряжения р-п переход был закрыт.

Были также изучены механизмы электронно-ионных процессов в АОП ZrO_2 в диапазоне температур 450-700К. На основе экспериментальных результатов установлено, что влажность атмосферы не оказывала существенного влияния на параметры АОП. Электрохимические свойства АОП в рассматриваемом диапазоне температур определялись процессами хемосорбции на поверхности АОП и окислением циркониевой подложки. Как следовало из анализа термостимулированных токов (ТСТ) в АОП, рис.5, наблюдаемый пик ТСТ

при температуре 450К был обусловлен процессом термостимулированной десорбции хемосорбированных на поверхности АОП OH_5^- групп. Процесс десорбции сопровождался освобождением электронов, в соответствии с реакцией: $2OH_5^- \rightarrow O_5^- + H_2O + e$ (8).

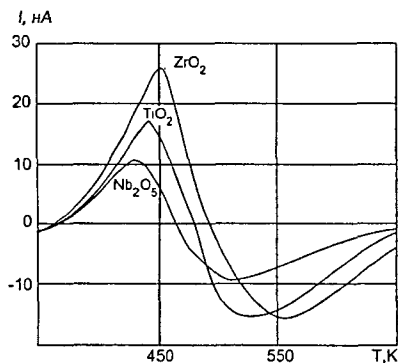


Рис. 5. Зависимости ТСТ от температуры в гальванической ячейке АОП оксидов циркония, титана, ниобия

Все анодные оксидные пленки характеризовались пиком термостимулированных токов. По-видимому, хемосорбция OH^- -групп осуществлялась в процессе МИО на кислородных вакансиях с образованием комплексов типа $OH^- \cdot V^*$. Пик ТСТ проявлялся и в отоженных АОП после длительного хранения во влажной атмосфере, за счет медленной хемосорбции гидроксилрадикалов на их поверхности по реакции: $2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2 \uparrow$, с образованием хемосорбционных комплексов типа $OH^- \cdot V^*$. Количество заполненных центров, пропорциональных концентрации вакансий, характеризовалось площадью, ограниченной кривой ТСТ. Полученные временные зависимости изменения ТСТ показали соответствие экспериментальных результатов предлагаемой модели центра адсорбции. С увеличением концентраций вакансий в ряду

$M \rightarrow T \rightarrow C$ АОП ZrO_2 , относительные величины пиков ТСТ, нормированные на электропроводность, возрасали. Аналогичные пики ТСТ проявлялись в АОП ряда оксидов вентильных металлов - Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , рис.5, что свидетельствовало об общности механизма и природы хемосорбционных центров. Согласно механизму десорбции, реакция (8), полярность ТСТ соответствовала возрастанию отрицательного заряда на поверхности АОП.

Энергия активации десорбции OH^- с поверхности анодных оксидных пленок, рассчитывалась по начальному участку кривой ТСТ, подчиняющейся экспоненциальной зависимости: $I = A\omega e^{-E_a/kT}$ (9), где ω - частотный фактор, A - константа, E_a - энергия активации. Рассчитанные на основании экспоненциальных кривых ТСТ энергии активации десорбции OH^- с поверхности анодных оксидных пленок вентильных металлов Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 составляли 0.22, 0.28, 0.32 эВ и изменялись в последовательности, соответствующей увеличению ширины запрещенной зоны в рассматриваемом ряду оксидов. Энергии активации определяли глубину локальных поверхностных уровней в запрещенной зоне оксидов, образованных хемосорбционными комплексами $OH^- \cdot V^*$. С увеличением ширины запрещенной зоны в ряду оксидов вентильных металлов Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , глубина локальных уровней повышалась. Полученные закономерности согласуются с общими положениями и моделями взаимосвязи энергетических характеристик оксидов, согласно которым глубина уровней однотипных центров захвата в гомологическом ряду оксидов пропорциональна ширине запрещенной зоны.

Установлено, что ТСТ обратной полярности, возникающий в АОП ZrO_2 при более высоких температурах (выше 450 К), рис.5, в отличие от релаксационного тока хемосорбционной природы (при $T \sim 390$ К), обусловлен генерацией э.д.с. гальванической ячейки (г.я.) за счет окисления циркония. Окислительный процесс характеризовался направлением тока, соответствующим переносу O^{2-} через АОП к циркониевому электроду и пропорцио-

нальной зависимостью величины тока от парциальных давлений кислорода.

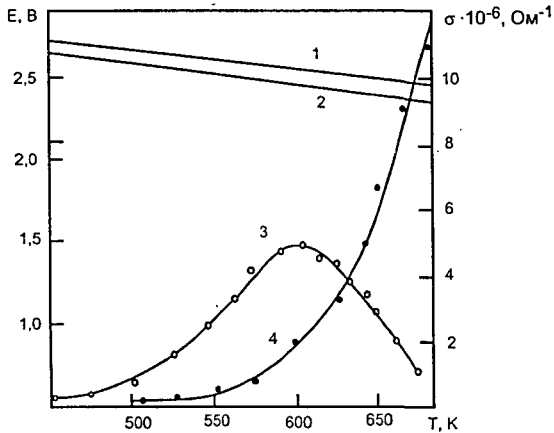


Рис.6. Температурные зависимости э.д.с. и электропроводности гальванической ячейки: 1 - термодинамической E_0 ; 2 - E_1 , с учетом электронной составляющей проводимости; 3 - экспериментальной, E_3 ; 4 - электропроводности, σ

На основании анализа экспериментальных результатов были разработаны модели и установлены механизмы, определяющие генерацию э.д.с. в г.я. типа $ZrO_2 | CSZ | Pt, O_2$. Экспериментально полученная сложная зависимость э.д.с. г.я. от температуры, рис.6, (3), обусловлена суперпозицией ряда электронно-ионных процессов. Выявлена роль электронной составляющей и влияния газонепроницаемого циркониевого электрода, ограничивающего диффузию O^2- на э.д.с. г.я.. Установлено, что в рассматриваемом низкотемпературном диапазоне ($T \sim 600K$) основную роль играют процессы хемосорбции кислорода. Анализ и расчеты э.д.с. г.я. проводили на основе уравнения Нернста: $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_0}$ (10), где P_2 и P_0 - атмосферное давление кислорода и давление разложения ZrO_2 .

Рассчитанное на основе значений теплоты образования $P_0=2\Delta G/4,57T$, где ΔG -табличное значение, а $\lg P_0 = -57550/T + 10,1$, давление P_0 составляло 10^{-85} атм. при $T \sim 600K$. Вследствие низких давлений кислорода в приграничной с цирконием области АОП в соответствии с реакцией $\frac{1}{2}O_2 + V^{**} + 2e = 0$, формировался обедненный кислородом слой, возникала электронная составляющая. На основе теории Вагнера электронно-ионных процессов в разупорядоченных оксидах было получено общее выражение э.д.с. г.я. с учетом электронной составляющей в виде:

$$E = \frac{RT}{F} \lg \frac{(P_2)^{1/4} + (P^*)^{1/4}}{(P_0)^{1/4} + (P^*)^{1/4}} \quad (11), \text{ где } P^* - \text{характеристический параметр твердого}$$

электролита, равный давлению кислорода, при котором ионное и электронное числа переноса равны $t_i = t_e = 0.5$. Из соотношения $\lg P^*/P_0 = -3000T^{-1} + 9,4$ видно, что в диапазоне температур 450-700K всегда $P_0 \ll P^*$. Исходя из соотношения $\lg P^* = -60500/T + 19,5$ (для материала CSZ), выражение для э.д.с. г.я. принимало вид:

$$E = \frac{RT}{4F} \lg (P_2 + 60500/T - 19,5). \quad (12)$$

Из проведенного анализа роли и влияния электронной составляющей на э.д.с. г.я. следует важный вывод о том, что э.д.с. г.я., не зависит от давления кислорода на циркониевом электроде (P_0) и определяется стабильным параметром твердого электролита, давлением P^* , соответствующим определенному сечению в слое АОП.

Изучена и определена роль и влияние хемосорбционных процессов на э.д.с. г.я.. Известно, что с повышением температуры хемосорбция кислорода на поверхности АОП ZrO_2 осуществляется в последовательности $O_2 \rightarrow 2O_2^- \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$. В рассматриваемом диапазоне температур 450-600K кислород хемосорбировался в виде O^- и O^{2-} . Отношение концентраций обеих ионизированных форм кислорода в зависимости от температуры определялось формулой: $[O^{2-}]/[O^-] = [O_2]^{1/2} \exp(-E_a/kT)$ (13), где E_a - энергия активации пере-

хода $O^- + e \rightarrow O^{2-}$ (14). Генерация э.д.с. г.я. обеспечивалась окислением циркония за счет диффузии O^{2-} (аналогичному решеточному). Так как часть кислорода находилась в связанном состоянии O' , поэтому при расчетах э.д.с. г.я. в соотношении (12) необходимо было использовать не величину атмосферного давления (P_2), а его часть P'_2 , пропорциональную концентрации O^{2-} и адекватную активности (a_2) кислорода. Таким образом, было установлено, что рост э.д.с. г.я. с повышением температуры, рис.6, (3), обусловлен увеличением активности кислорода за счет активации перехода (14). Наблюдаемое падение э.д.с. г.я. при температуре выше 650 К, рис.6, (3) было обусловлено увеличением давления кислорода на циркониевом электроде $P > P^*$ за счет активации диффузии O^{2-} и заполнения кислородом обедненного приграничного с цирконием слоя ZrO_2 . Процесс активации диффузии O^{2-} сопровождался резким ростом электропроводности АОП, рис.6, (4).

Рассмотренные модели и механизмы электронно-ионных процессов осуществляющиеся в АОП ZrO_2 в интервале температур 450-700К, отчетливо проявлялись при зондирующем воздействии на параметры г.я. дозируемых концентраций (0.1 об.%) CO. Так, при появлении в воздушной атмосфере CO на поверхности АОП CSZ осуществлялась каталитическая реакция CO с наиболее реакционно-способной формой хемосорбционного кислорода O' . Реакция сопровождалась десорбцией CO_2 и инжекцией электронов в решетку АОП: $CO + O' \rightarrow CO_2 + e$. В результате каталитической реакции э.д.с. г.я. уменьшалась (ΔE) за счет появления и шунтирования АОП электронной составляющей ($\Delta\sigma$), пропорциональной концентрации CO ($\Delta\sigma \sim [e] \sim [CO]$), в соответствии с полученным соотношением: $\Delta E = (E_{ст.} \cdot \Delta\sigma) / (\Delta\sigma + \sigma_{ст.})$, где $E_{ст.}$, $\sigma_{ст.}$ - стационарные значения э.д.с. и электропроводности г.я. в нормальной атмосфере. Экспериментально полученные температурные зависимости отклика г.я. (относительные изменения э.д.с. и электропроводности $\Delta E / E_{ст.}$ и $\Delta\sigma / \sigma_{ст.}$) на дозируемые концентрации CO (0,1 об.%) отражали изменения концентраций хемосорбци-

онного кислорода формы O^- при повышении температуры, рис.7.

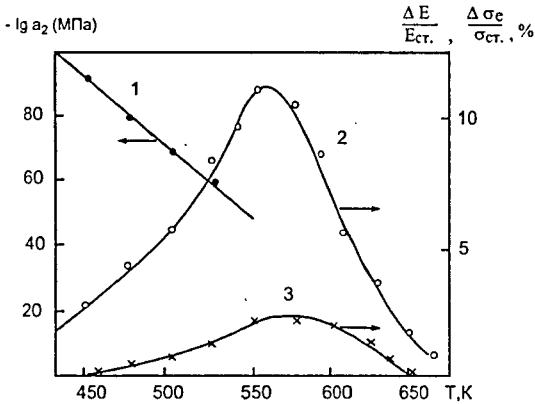


Рис.7. Температурные зависимости: 1- активности кислорода на поверхности CSZ; 2,3- относительных изменений э.д.с. ($\Delta E/E_{ст.}$) и электропроводности ($\Delta \sigma_e/\sigma_{ст.}$) в присутствии 0,1 об. % CO

Рост величины отклика г.я. характеризовался увеличением концентрации O^- за счет активации перехода $O_2^- \rightarrow O^-$. При температурах, превышающих 550 K, концентрация O^- уменьшалась за счет перехода $O^- \rightarrow O^{2-}$, вследствие этого наблюдалось снижение относительных значений э.д.с. и электропроводности. Увеличение концентрации O^{2-} отражал процесс резкого роста ионной (O^{2-}) проводимости АОП CSZ. Рассчитанная величина энергии активации проводимости составляла 1,3 эВ, которое согласовывалось с известным значением энергии активации диффузии O^{2-} в материале CSZ - 1,2 эВ. Полученные закономерности имеют общий характер и могут быть применены для изучения и анализа электрохимических и электрофизических свойств целого ряда АОП вентильных металлов (Al, Ta, Ti, Nb и др.) Разработанный способ получения АОП CSZ, установленные модели и механизмы электронно-ионных процессов

в АОП CSZ явились основой создания высокочувствительных миниатюризованных потенциометрических газовых сенсоров нового типа.

ВЫВОДЫ

1. На основе моделей твердофазных реакций, установлены закономерности формирования анодных пленок ZrO_2 заданного фазового состава методом микроискрового оксидирования в зависимости от ионного состава электролитов и напряжения. Показано, что в электролите, содержащем стабилизирующие катионы, получены тетрагональная и кубическая модификации диоксида циркония.
2. Разработан способ на основе метода микроискрового оксидирования и впервые получены анодные пленки кубической стабилизированной модификации диоксида циркония в водном электролите гипофосфита кальция.
3. Построена фазовая диаграмма, устанавливающая зависимость фазового состава анодных пленок диоксида циркония от величин потенциалов микроискрового оксидирования и концентрации гипофосфита кальция в водном электролите. Показано, что общей закономерностью последовательности изменений фазового состава анодных пленок диоксида циркония являлось увеличение доли тетрагональной и кубической модификаций с повышением напряжения искрения или концентрации гипофосфита кальция в электролите.
4. Установлено, что фазовые переходы диоксида циркония в ряду моноклинная \rightarrow тетрагональная \rightarrow кубическая, при постоянной, определенной концентрации электролита (на основе гипофосфита кальция), осуществляются при повышении потенциалов искрения и носят экспоненциальный характер. Экспериментально и теоретически обоснованы полученные формулы расчета относительных содержаний моноклинной, тетрагональной и кубических фаз в анодных пленках диоксида циркония от потенциалов искрения.

5. Показано, что основное влияние на электрохимические параметры анодных пленок диоксида циркония в диапазоне температур 300-700К оказывают адсорбционно-десорбционные процессы.
6. Установлено, что аномальный характер э.д.с. в анодной оксидной пленке кубической стабилизированной модификации диоксида циркония в диапазоне температур 450-700К обусловлен суперпозицией ионных и электронных процессов. Получена теоретическая зависимость э.д.с. гальванической ячейки структуры металл-оксид-металл от температуры.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1.Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Волкова Л.М. Фазовая диаграмма и механизм полиморфных превращений пленок стабилизированного кальцием ZrO_2 , полученных микроискровым оксидированием// Изв.РАН, Неорган. материалы.- 1997, Т. 33, №11 - С. 1344-1347.
- 2.Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Гордиенко П.С., Волкова Л.М. Формирование анодных пленок заданного фазового состава на цирконии // Журн. неорг. химии. - 1993. - Т. 38, №7. - С. 1157-1159.
- 3.Волынец В.Д., Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Электрохимическая природа термостимулированных токов МОМ-структур//Электрохимия. - 1990. - Т.26. - С. 1531-1533.
- 4.Патент РФ 2102733. Твердотельный газовый сенсор / Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Б.И.1998.№2.
- 5.Патент СССР 1809845. Способ обработки поверхности циркония и его сплавов. / Ефименко А.В., Семенова Т.П., Гордиенко П.С.Б.И.1992.№14.С.233.
- 6.Ефименко А.В., Семенова Т.Д., Гарбер М.Г., Ильенко Г.К. Чувствительные элементы к влажности воздуха на основе легированных анодных пленок. - Труды Ленинградского Гидрометинститута.- С-Петербург: Гидрометиондат.- 1992.- С.83-89.

- 7.Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Волкова Л.М. Фазовая диаграмма и механизм полиморфных превращений анодных пленок диоксида циркония в процессах МИО. //Тез. докл. Всесоюзной конференции «Химия твердого тела и новые материалы». Екатеринбург. -1996.-Т.II.-С.37.
- 8.Ефименко А. В., Семенова Т.Л, Влияние адсорбции влаги на электрофизические параметры анодных оксидов алюминия //Тез. докл. Всесоюзной конференции «Анод-90» - Казань. - 1990, -ч.2. - С.75-77.
- 9.Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Гордиенко П.С. Условия и принципы получения анодных пленок на цирконии кубической стабилизированной модификации ZrO_2 //Тез. докл. Всесоюзной конференции «Оксид циркония».-Ленинград. -1991.- С. 78.
- 10.Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Салюк А.Н., Яцков Л.П. Новые высокочувствительные анодно-пленочные газовые сенсоры //Сб. Экология и психическое здоровье человека. - Владивосток. - 1994. - С.25-30.
- 11.Ефименко А.В., Семенов Т.Л. Исследование электрохимических свойств анодных пленок диоксида циркония //Электрохимия.-1999.-Т.35, вып.11.- С.1325-1332.
- 12.Efimenko A. V., Semenova T.L. Gas sensors of the new type on the basic of anodic films of zirconia// Abstracts third APAM topical seminar «Asian Priorities in Materials development», 1999. Russia, Novosibirsk, 1999. - p.127.
- 13.Ефименко А.В., Салюк А.Н., Яцков Л.П., Семенова Т.Л. Высокочувствительные портативные газоизмерители токсичных паров и газов//Тез. докл. Международной научно-практической конф.-Владивосток.-1999.-С.253-254.
- 14.Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Салюк А.Н. Механизмы электронно-ионных процессов и параметры сенсоров на основе оксидных анодных пленок // Функциональные материалы и структуры для сенсорных устройств. - Сб. докл. Всерос. конф.1999 г.-Новосибирск, 1999. - С. 96-97.

И. Семенов

Татьяна Леонидовна СЕМЕНОВА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АНОДНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Изд. лиц. ЛР № 040118 от 15.10.96 г. Подписано к печати 15.05.2000 г.
Формат 60x84/16. Печать офсетная. Усл.п.л. 1,63. Уч.-изд.л. 1,44.
Тираж 105 экз. Заказ 113

Отпечатано в типографии издательства «Дальнаука» ДВО РАН
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7