

Термическая стабильность структуры и транспортных характеристик кристаллов диоксида циркония, солегированных оксидами скандия и редкоземельных элементов

Е.Е.Ломонова¹, Д.А.Агарков², М.А. Борик¹, С.И.Бредихин², А.В.Кулебякин¹, И.Е.Курицына², Ф.О.Милович^{1,4}, В.А.Мызина¹, П.А.Рябочкина³, Н.Ю.Табачкова^{1,4}

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38*

²*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 2*

³*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68*

⁴*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 г.Москва, Ленинский пр., 4*

Thermal stability of the structure and transport characteristics of zirconia crystals co-doped with scandia and oxides of rare earth elements

E.E.Lomonova¹, D.A.Agarkov², M.A.Borik¹, S.I.Bredikhin², A.V.Kulebyakin¹, I.E.Kuritsyna², F.O.Milovich^{1,4}, V.A.Myzina¹, P.A.Ryabochkina³, N.Yu.Tabachkova^{1,4}

¹*Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow 119991, Vavilova st. 38, Russia*

²*Osipyanyan Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyanyan, 2, Russia*

³*Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russia*

⁴*National University of Science and Technology MISiS, Moscow 119049 Leninskii pr. 4, , Russia*

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

doi 10.26201/ISSP.2022/FC.7

Создание источников энергии на основе электрохимических генераторов с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ) играет большую роль для обеспечения автономного питания объектов инфраструктуры народного хозяйства, транспорта, бытовых нужд населения, и обороноспособности страны. Одним из традиционных твердых электролитов, используемых в этих установках, является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. В последние годы большое внимание было уделено исследованию материалам на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, проводимость которого в сравнении с диоксидом циркония, стабилизированным оксидами иттрия или оксидами редкоземельных элементов, самая высокая. Однако скандием стабилизированный оксид циркония испытывает деградацию (старение) фазовых, структурных и транспортных характеристик в процессе эксплуатации при рабочих температурах. Для повышения устойчивости структуры и фазового состава, обеспечивающих длительную стабильность транспортных характеристик при повышенных температурах, в состав твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ вводят дополнительные примеси оксидов иттрия и редкоземельных элементов.

Вопросы, связанные с высокотемпературной деградацией, остаются до сих пор актуальными. Механизм деградации зависит от состава твердых растворов на основе диоксида циркония. Термическая устойчивость высокотемпературного кубического твердого раствора с высокой электропроводностью зависит от вида стабилизирующей и легирующих примесей и их концентрации. Для керамических материалов аналогичного

состава не ясны вопросы, связанные с разделением вкладов деградации объемной проводимости и зернограничной проводимости в общую деградацию твердого электролита при высоких температурах. Использование монокристаллических образцов для исследования облегчает изучение механизма деградации по сравнению с исследованием поликристаллических (керамических, пленочных) материалов того же состава, исключая влияние процессов, происходящих на границе зерен, а также процессов рекристаллизации при термообработке, способных вызвать изменение их особенностей микроструктуры. Таким образом, можно выяснить вопрос о фазовой стабильности и сохранении транспортных характеристик для объемной проводимости в зависимости от его состава, оптимизировать тем самым состав твердого электролита и для других видов материалов, включая керамические и пленочные.

В настоящей работе исследуется стабильность фазового состава и транспортных характеристик монокристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$, где $\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$, $x=0,08-0,10$, $y=0-0,01$, в условиях термообработки на воздухе при температуре 1000°C в течение 400 часов, а также сравнение результатов ресурсных испытаний образца состава $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$ и монокристаллических образцов составов 8YSZ и $10\text{Sc}1\text{YSZ}$.

Фазовый состав кристаллов до и после отжига определялся методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Изменения в локальной структуре исследовались спектральными методами при введении в кристаллы ионов Eu^{3+} в качестве зонда. Отжиг кристаллов при температуре 1000°C в течение 400 ч на воздухе привел к увеличению количества ромбоэдрической фазы в кристаллах $10\text{Sc}1\text{YbSZ}$, $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$. В кристаллах $9\text{Sc}1\text{CeSZ}$ отмечено появление наряду с тетрагональной фазой ромбоэдрической фазы, и изменение степени тетрагональности структуры в кристаллах $8\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Tb}$), $9\text{Sc}1\text{GdSZ}$. В кристаллах $9\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Yb}$), $10\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$) фазовый состав после отжига не изменился. Изменения величины удельной электропроводности после отжига практически отсутствовали для кристаллов составов $9\text{Sc}1\text{RSZ}$ ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Yb}$), $10\text{Sc}1\text{TbSZ}$. Отмечено изменение локальной структуры кристаллов ($8-9$) $\text{Sc}1\text{CeSZ}$ и связанное с ней снижение электропроводности твердого электролита. Таким образом, изменение, как локальной кристаллической структуры, так и фазового состава при термообработке может привести к деградации транспортных характеристик твердого раствора.

Ресурсные испытания в течение 2600 часов при 1123 K кристаллов 8YSZ показывают, что деградация этих кристаллов начинается после 200 часов выдержки и выходит на постоянное значение $\sim 0,020\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$. Для кристаллов $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ ресурсные испытания в течение 6500 часов показали, что происходит снижение удельной электропроводности от $0,154\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $\sim 0,105\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ после 3000 часов выдержки. Дальнейшее уменьшение проводимости отмечено после 4000 часов выдержки, и окончательное значение проводимости составляет $0,055\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$. Наибольшую стабильность транспортных характеристик при ресурсных испытаниях в течение 4800 часов показали кристаллы $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$, для которых значения удельной электропроводности сохранились практически неизменными. В процессе испытаний отклонения от исходной величины ($0,178\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) составляли не более 3%. При одинаковом времени ресурсных испытаний (2650 часов) проводимость кристаллов 8YSZ сохраняется ниже проводимости кристаллов $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ и $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$ и со временем эта разница только увеличивается. Таким образом, наибольшую удельную электропроводность и стабильность транспортных характеристик среди исследованных кристаллов показали кристаллы $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$.