

УДК: 621.039.533.6

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ YSZ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ АРГОНА И КИСЛОРОДА

<sup>1)</sup> Хромушин И.В., <sup>1)</sup> Аксенова Т.И., <sup>2)</sup> Ермолаев Ю.В., <sup>3)</sup> Тусеев Т.Т.

<sup>1)</sup> *Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*

<sup>2)</sup> *Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан*

<sup>3)</sup> *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

Изучено влияние облучения высокоэнергетическими ионами кислорода и аргона на структуру и проводящие свойства YSZ разного состава. Показано, что облучение YSZ ионами вызывает незначительные нарушения структуры приповерхностных областей сложного оксида, но не приводит к изменению типа кристаллической решетки. По-видимому, последнее связано с тем, что, как дефекты, так и имплантируемые ионы расположены, в основном, на достаточно больших от поверхности YSZ глубинах. Наряду с этим высокая радиационная стойкость приповерхностных слоев YSZ с концентрацией  $Y_2O_3$  10 и 15 мол. %, по-видимому, обусловлена высокой концентрацией кислородных вакансий в исходных необлученных материалах, которые выступают как эффективные центры рекомбинации для дефектов, образующихся в процессе облучения. В образцах состава  $ZrO_2 + 3$  мол. %  $Y_2O_3$  концентрация вакансий ниже, и в процессе облучения наряду с рекомбинацией имеет место заметный выход кислорода из YSZ. Это приводит к снижению концентрации кислорода и повышению концентрации циркония на поверхности сложного оксида. Определены значения энергий активации кислород-ионной проводимости исследуемых материалов. Замечено, что облучение YSZ тяжелыми ионами в ряде случаев может приводить к улучшению кислород-ионной проводимости данных материалов.

### ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные ионные проводники являются перспективными материалами для использования в качестве рабочего электролита в топливных ячейках, осуществляющих прямое преобразование энергии электрохимического окисления водорода в электрическую энергию [1, 2]. Такие ячейки являются составной частью электрохимических генераторов (ЭХГ) для водородной энергетики, востребованность которой обусловлена экологичностью получения электроэнергии, высоким коэффициентом полезного действия, а также неограниченными запасами водорода на земле.

Основные требования, которым должен удовлетворять материал твердого электролита, – это высокая ионная проводимость, низкая электронная проводимость, химическая стабильность по отношению к диоксиду углерода, механическая прочность, газонепроницаемость. Одним из перспективных твердых электролитов, проявляющих кислород-ионную проводимость и обладающих высокой стабильностью по отношению к диоксиду углерода, считается диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ).

При введении в катионную подрешетку  $ZrO_2$  двух ионов  $Y^{3+}$  в кислородной подрешетке создается одна кислородная вакансия. При этом происходит образование комплекса  $Y_{Zr}-V[O]-Y_{Zr}$  – два иона иттрия окружают кислородную вакансию. Такие комплексы ведут к неупругой релаксации при механическом нагружении материала посредством диффузии ионов в энергетически выгодные позиции и к дополнительной устойчивости структуры флюорита. Таким образом, хорошая ионная проводимость, реали-

зуемая путём перескакивания ионов кислорода в несвязанные вакансии, отличает циркониевые керамики от других тугоплавких оксидов.

Несмотря на очевидные достоинства YSZ, проводимость его недостаточно высока. В последние годы активно проводятся исследования возможности контролируемого изменения свойств данного материала путем радиационного модифицирования ионными пучками, что позволило бы повысить его проводимость и улучшить параметры электрохимических устройств на его основе.

Основные результаты, полученные к данному моменту при исследовании влияния облучения на YSZ, связаны с распылением поверхности YSZ тяжелыми ионами низких и средних энергий, а также с процессами формирования металлических нановключений при облучении YSZ ионами металлов [3–5]. Однако мало изучены проводящие свойства радиационно-модифицированного YSZ, хотя именно проводящие свойства обуславливают перспективность применения данного материала. Также недостаточно внимания уделяется тому факту, что исследуемый материал характеризуется высокой подвижностью кислородной компоненты, что создает специфические условия для изменения структурных, оптических и электрических свойств материала при облучении и формирования металлической фазы в приповерхностном слое. Такие исследования особенно актуальны для понимания механизмов радиационного повреждения многокомпонентных материалов и осуществления направленного изменения свойств материала за счет облучения.

Следует отметить другой важный аспект необходимости исследования влияния облучения на YSZ.

Поскольку диоксид циркония является перспективным материалом для использования в качестве инертной матрицы для дожигания младших актинидов и иммобилизации высокоактивных ядерных отходов в ядерных реакторах [6], то научные результаты по влиянию тяжелых ионов на структуру и свойства стабилизированного диоксида циркония могут быть полезны в атомной отрасли.

**ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ**

Объектом исследования являются образцы диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, трех составов: 1 -  $ZrO_2+Y_2O_3$  (3 мол. %), 2 -  $ZrO_2+Y_2O_3$  (10 мол. %) и 3 -  $ZrO_2+Y_2O_3$  (15 мол. %). Образцы YSZ представляли собой керамические таблетки диаметром 12 и толщиной 1,5 мм. Синтезированные таблетки предварительно шлифовали и отжигали на воздухе при температуре 830 °С в течение 8 часов. Часть отожженных образцов использовали в качестве исходных, остальные образцы облучали ионами аргона и кислорода с энергией 28 и 70 МэВ, соответственно, на ускорителе ДЦ-60, а затем исследовали. Облучению подвергали обе стороны образцов, суммарный флюенс составил  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Температура в процессе облучения не превышала 100 °С. Расчеты пробегов ионов и повреждаемости YSZ, выполненные с помощью программы SRIM-2013 [7], представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчетов по программе SRIM-2013

Тип иона	Энергия, МэВ	Пробег, мкм	Вакансий / Ион
O <sup>+</sup>	28	10,3	2351
Ar <sup>+</sup>	70	10,1	10445

Как видно из таблицы 1, ионы аргона и кислорода при выбранных энергиях имеют примерно одинаковые пробеги, а повреждаемость ионами аргона значительно выше, чем ионами кислорода. При этом следует отметить, что почти все ионы локализованы в небольшом, по сравнению с проективным пробегом, слое, и образование дефектов в обоих случаях имеет место непосредственно от поверхности образца.

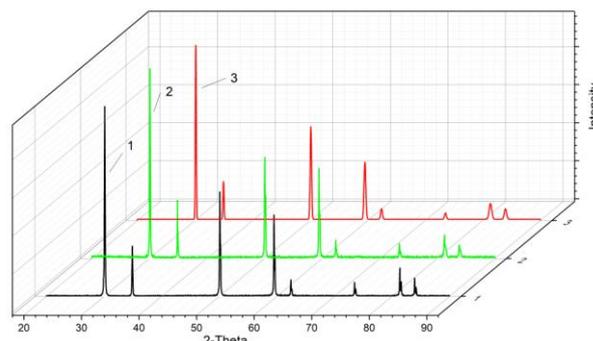
Исследования образцов YSZ выполнены с применением следующих методов и оборудования:

- рентгенофазовый анализ – дифрактометр X’PERT PRO;
- электронно-микроскопическое исследование поверхности – низковакуумный растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490 LA;
- элементный микроанализ поверхности – энергодисперсионный анализатор Oxford Instruments;
- электрохимическая импедансная спектроскопия – потенциостат/гальваностат P-45X + частотный анализатор FRA-24M;
- термодесорбционная спектроскопия – радиочастотный масс-спектрометр MX-7304;

- термогравиметрический и дифференциальный термический анализ – термоанализатор EXSTAR-6300.

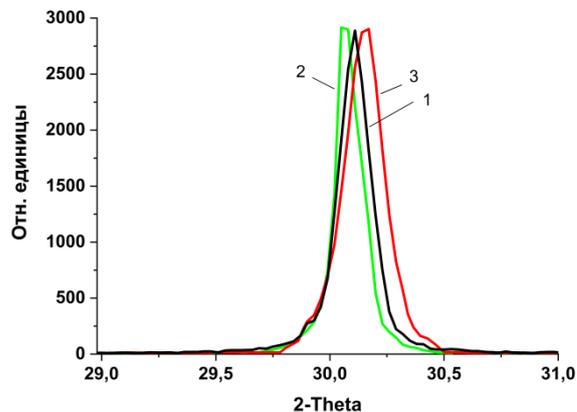
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Рентгенофазовый анализ необлученной керамики YSZ показал, что образцы YSZ состава 1 имели тетрагональную, а образцы составов 2 и 3 кубическую структуру типа флюорита. Облучение образцов YSZ высокоэнергетическими ионами, как кислорода, так и аргона, не приводило к заметной аморфизации сложного оксида. Анализ полученных дифрактограмм показал, что облучение YSZ составов 2 и 3 ионами кислорода вызывало смещение рефлексов в сторону меньших углов, в то время как облучение YSZ ионами аргона, напротив, приводило к смещению рефлексов дифрактограмм в сторону больших углов. В качестве примера на рисунках 1 и 2 представлены дифрактограммы исходных и облученных ионами кислорода и аргона образцов YSZ состава 3 ( $ZrO_2 + Y_2O_3$  15 мол. %) и положение максимума рефлекса [111] для данных образцов, соответственно.



1 – необлученный образец YSZ; 2 – облученный ионами кислорода; 3 – облученный ионами аргона

Рисунок 1. Дифрактограммы образцов состава 3 ( $ZrO_2+Y_2O_3$  15 мол. %)



1 – необлученный образец YSZ; 2 – облученный ионами кислорода; 3 – облученный ионами аргона

Рисунок 2. Положение максимума рефлекса [111] образца  $ZrO_2+Y_2O_3$  15 мол. %

Полученные результаты свидетельствуют о том, что облучение YSZ ионами кислорода приводит к увеличению параметра решетки, в то время как облучение ионами аргона приводит к уменьшению параметра решетки сложного оксида. В таблице 2 представлены расчетные значения параметров решетки образцов YSZ составов 2 и 3, облученных ионами кислорода и аргона.

Методом растровой электронной микроскопии изучено состояние поверхности YSZ, облученного ионами кислорода и аргона. На рисунке 3 представлены характерные электронно-микроскопические снимки необлученной и облученной ионами аргона и кислорода поверхности YSZ разного состава, сделанные с увеличением x1000.

Видно, что поверхность образцов с содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 и 15 мол. % более рыхлая и пористая, чем поверхность образцов с содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 мол. %. Электронно-микроскопические снимки поверхности

YSZ, сделанные при увеличении x25000 показали также, что размер зерен на образцах с содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 мол. % существенно меньше, чем на образцах с содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 и 15 мол. %.

Облучение YSZ высокоэнергетическими ионами кислорода и аргона практически не повлияло на состояние поверхности данного материала. По-видимому, последнее связано с тем, что, согласно выполненным расчетам, как дефекты, так и имплантируемые ионы расположены в основном на достаточно больших от поверхности YSZ глубинах ~10 мкм (см. таблицу 1).

Электронно-микроскопические данные хорошо согласуются с результатами по определению плотности и пористости синтезированных образцов. В таблице 3 приведены значения плотности и открытой пористости необлученных образцов YSZ разного состава.

Таблица 2. Параметры решетки необлученных и облученных ионами кислорода и аргона образцов YSZ

Параметр решетки ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 мол. %), Å			Параметр решетки ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15 мол. %), Å		
исходный	облученный O <sup>+</sup>	облученный Ar <sup>+</sup>	исходный	облученный O <sup>+</sup>	облученный Ar <sup>+</sup>
5,128	5,145	5,116	5,141	5,151	5,135

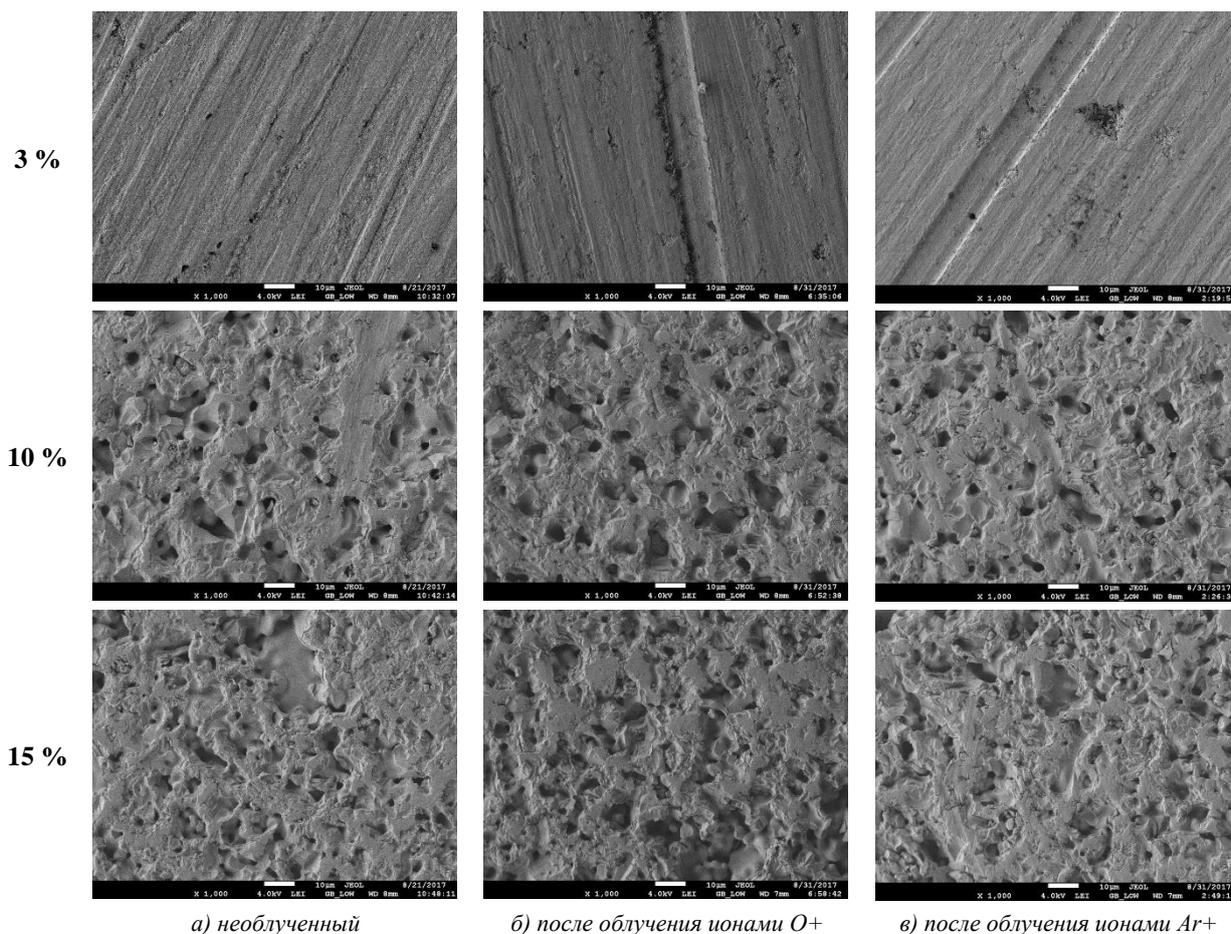


Рисунок 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности образцов YSZ разного состава при увеличении x1000

Таблица 3. Плотность и пористость образцов YSZ

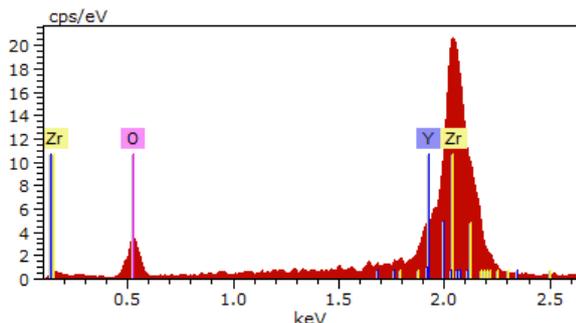
Образец	$\rho_{геометр}, г/см^3$	$\rho_{теор}, г/см^3$	Открытая пористость, %
ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 мол. %)	5,8	6,06	0,4
ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 мол. %)	5,4	5,95	3,7
ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15 мол. %)	5,2	5,84	4,1

Теоретическую плотность YSZ рассчитывали по формуле

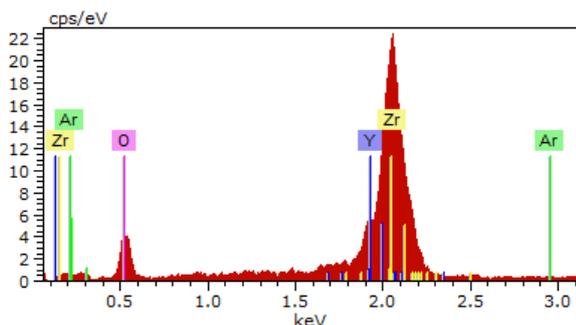
$$\rho_{теор} = 4 \cdot M / N \cdot V,$$

где M – молекулярная масса формульной единицы твердого раствора, N – число Авогадро и V – объем элементарной ячейки, рассчитанный по данным рентгенофазового анализа. При этом предполагали, что при замещении ионов Zr<sup>4+</sup> ионами Y<sup>3+</sup> в качестве компенсирующих дефектов образуются вакансии кислорода V<sub>O</sub><sup>••</sup>.

Сквозную (открытую) пористость образцов определяли методом намочения в керосине. Для этого образец взвешивали и ставили в бюкс так, чтобы он только касался керосина. После того, как керосин полностью пропитывал образец, его повторно взвешивали.



а) до облучения ионами Ar<sup>+</sup>



б) после облучения ионами Ar<sup>+</sup>

Рисунок 4. Энергодисперсионный рентгеновский спектр поверхности образца ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 мол. %)

Следует отметить, что для облученных образцов оценить значения плотностей и пористостей образцов не представлялось возможным. Проведены исследования состава поверхности облученных и необлученных образцов YSZ методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. В качестве примера на рисунке 4 представлены спектры образ-

ца ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 мол. %) до и после облучения ионами аргона.

Облучение образцов состава ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 мол. %) ионами кислорода и аргона приводило к уменьшению концентрации кислорода и увеличению концентрации циркония на поверхности образцов (таблица 4). По-видимому, это объясняется тем, что в процессе облучения имел место выход кислорода из сложного оксида.

Таблица 4. Элементный состав поверхности образцов ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 мол. %)

Элемент	Исходный образец	Облученный ионами Ar <sup>+</sup>	Элемент	Исходный образец	Облученный ионами O <sup>+</sup>
O	69,353	61,023	O	68,52	63,823
Zr	29,297	36,91	Zr	31,48	34,157
Y	1,35	2,067	Y	1,573	2,02

Облучение ионами аргона и кислорода образцов YSZ с содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 и 15 мол. %) не приводило к заметным изменениям стехиометрического состава поверхности YSZ (таблицы 5, 6). Необлученные образцы с таким высоким содержанием допанта характеризуются высокой концентрацией кислородных вакансий, которые, по-видимому, могут выступать в качестве эффективных центров рекомбинации для дефектов, образующихся в процессе облучения. Вероятно, именно благодаря такому активному «отжигу» выхода кислорода и изменения стехиометрии образцов при облучении, практически, не наблюдалось. Таким образом, YSZ с высокой концентрацией Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> должен характеризоваться более высокой радиационной стойкостью.

Таблица 5. Элементный состав поверхности образцов ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 мол. %)

Элемент	Исходный образец	Облученный ионами Ar <sup>+</sup>	Элемент	Исходный образец	Облученный ионами O <sup>+</sup>
O	64,997	67,97	O	67,917	66,063
Zr	29,297	26,43	Zr	26,247	28,343
Y	5,707	5,597	Y	5,437	5,597

Таблица 6. Элементный состав поверхности образцов ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15 мол. %)

Элемент	Исходный образец	Облученный ионами Ar <sup>+</sup>	Элемент	Исходный образец	Облученный ионами O <sup>+</sup>
O	66,133	66,31	O	66,693	64,857
Zr	25,257	25,513	Zr	24,737	26,59
Y	8,61	8,177	Y	8,573	8,56

Образование металлических микровключений путем создания избыточного содержания циркония на поверхности YSZ при облучении ионами аргона и кислорода, по-видимому, имеет место за счет выхода из образца кислорода. При этом данный процесс является доминирующим на образцах с низким содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 мол. %) и, соответственно, низкой концентрацией кислородных вакансий в исходном необлученном образце. При образовании кисло-

родных вакансий в процессе облучения YSZ с содержанием  $Y_2O_3$  (3 мол. %) кислород выходит из образца, а не участвует в рекомбинации с кислородными вакансиями, которые в избытке присутствуют в образцах с содержанием  $Y_2O_3$  (10 и 15 мол. %). Таким образом, образование металлических микровключений циркония характерно для образцов состава 1 и не характерно для образцов составов 2 и 3, что и наблюдается в эксперименте. Последнее может оказать положительное влияние на проводящие свойства поверхности сложного оксида, как отмечалось ранее [4, 5].

Проведенные нами исследования процессов термодесорбции из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, показали, что в диапазоне температур от комнатной до 1000 °C количество  $CO_2$ , которое выделялось из YSZ, было примерно в 20 раз меньше, чем из образцов церата бария [8]. Это согласуется с литературными данными [9–11], согласно которым YSZ характеризуется более высокой химической стабильностью по отношению к диоксиду углерода, чем допированные цераты бария.

Термогравиметрические исследования показали, что относительные потери массы образцами всех исследованных нами составов были незначительны. При этом образцы YSZ, облученные ионами аргона, при нагреве в атмосфере азота до 1150°C теряли примерно в 2 раза больше массы по сравнению с необлученными или облученными ионами кислорода

образцами, а потеря массы составляла около 0,075 % от массы образца.

Поскольку наиболее важным параметром любого электролита является его проводимость, то основное внимание было уделено изучению влияния облучения высокоэнергетическими ионами аргона и кислорода на проводящие свойства YSZ разного состава. Исследования выполнены методом электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения импеданса проводили в специально изготовленной твердотельной электрохимической ячейке с использованием потенциостата/гальваностата P-45X с модулем частотного анализатора FRA-24M в диапазоне частот 500 кГц–0,2 Гц в диапазоне температур от комнатной до 800 °C. Образцы YSZ представляли собой таблетки диаметром 12 мм и толщиной ~1,5 мм, на которые были нанесены электроды из пористой платины. Методика измерений импеданса подробно описана ранее в [12].

Импедансные кривые были сняты на необлученных и облученных высокоэнергетическими ионами аргона и кислорода образцах YSZ трех составов ( $ZrO_2+3\% Y_2O_3$ ,  $ZrO_2+10\% Y_2O_3$  и  $ZrO_2+15\% Y_2O_3$ ).

На рисунках 5–7 представлены импедансные спектры, облученных ионами кислорода с энергией 28 МэВ, образцов YSZ разного состава, снятые при указанных на графиках температурах. Для удобства по осям отложены значения действительных и мнимых частей импеданса, соответствующие различным частотам – кривые Найквиста.

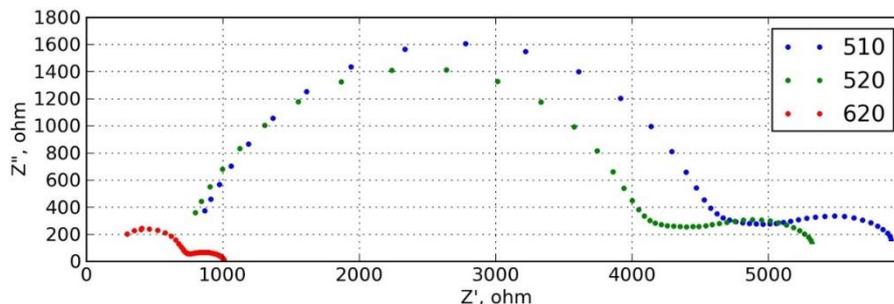


Рисунок 5. Импедансные спектры образца  $ZrO_2+3\%Y_2O_3$ , облученного ионами кислорода

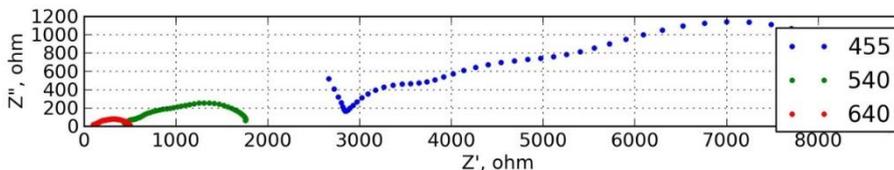


Рисунок 6. Импедансные спектры образца состава  $ZrO_2+10\%Y_2O_3$ , облученного ионами кислорода

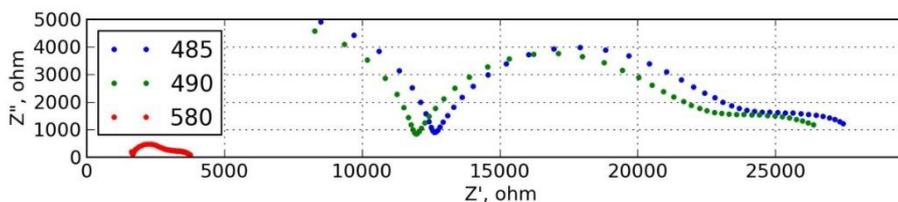


Рисунок 7. Импедансные спектры образца  $ZrO_2+15\%Y_2O_3$ , облученного ионами кислорода

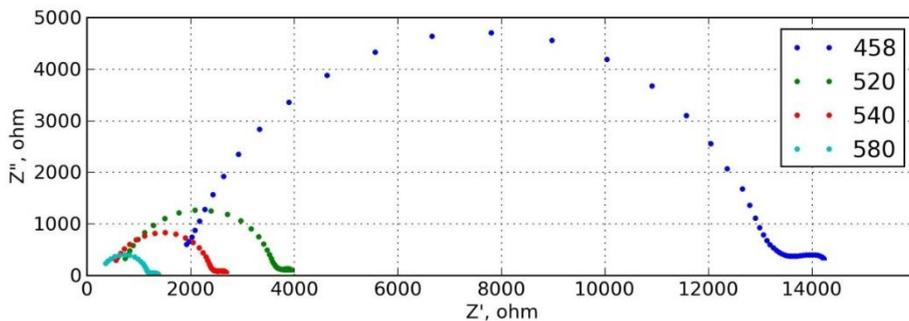


Рисунок 8. Импедансные спектры образца  $ZrO_2+3\%Y_2O_3$ , облученного ионами аргона

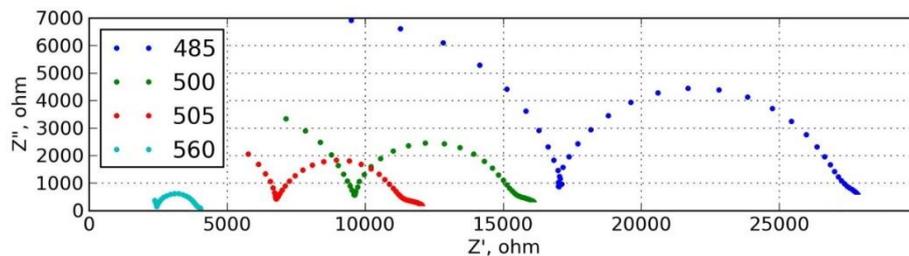


Рисунок 9. Импедансные спектры образца  $ZrO_2+10\%Y_2O_3$ , облученного ионами аргона

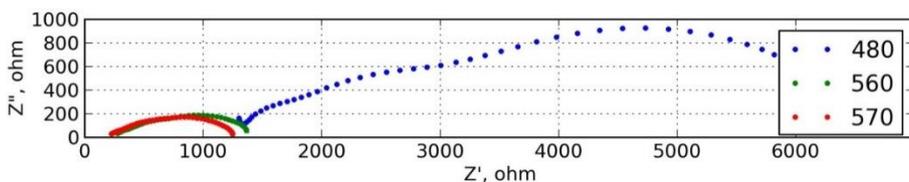
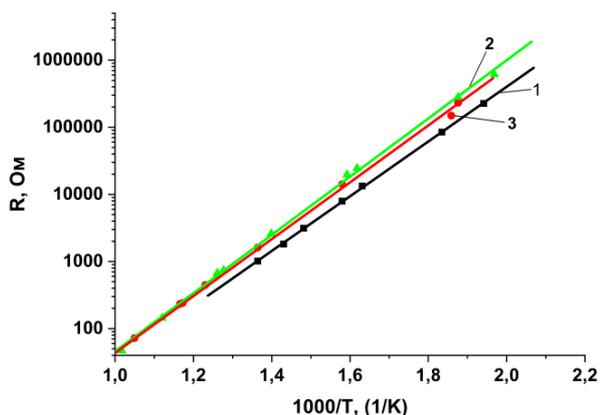


Рисунок 10. Импедансные спектры образца  $ZrO_2+15\%Y_2O_3$ , облученного ионами аргона

На рисунках 8–10 представлены импедансные спектры образцов разного состава после облучения ионами аргона с  $E = 70$  МэВ.

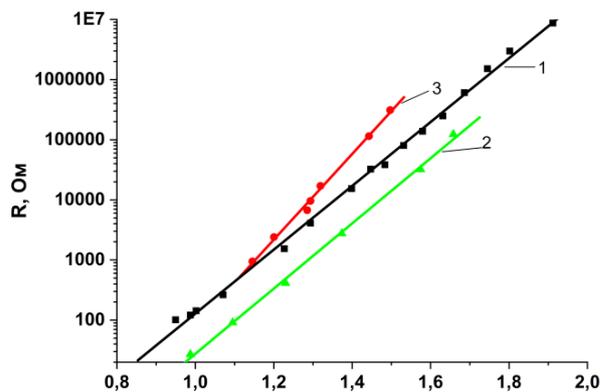
Обработка импедансных спектров была выполнена с помощью программы ZVIEW. Спектры импеданса практически во всех случаях хорошо описывались последовательно соединенными параллельными R||CPE цепочками.



1 – необлученный; 2 – облученный ионами  $O^+$ ;  
3 – облученный ионами  $Ag^+$

Рисунок 11. Зависимости электросопротивлений «объема» кристаллитов образцов  $ZrO_2+3\%Y_2O_3$  от обратной температуры

На рисунках 11–13 представлены зависимости электросопротивлений «объема» кристаллитов облученных высокоэнергетическими ионами кислорода и аргона образцов YSZ с различным содержанием оксида иттрия от обратной температуры. Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных прямыми, тангенс угла которых характеризует энергию активации кислород-ионной проводимости.



1 – необлученный; 2 – облученный ионами  $O^+$ ;  
3 – облученный ионами  $Ag^+$

Рисунок 12. Зависимости электросопротивлений «объема» кристаллитов образцов  $ZrO_2+10\%Y_2O_3$  от обратной температуры

Как видно из рисунка 11, облучение образцов  $ZrO_2 + 3$  мол. %  $Y_2O_3$ , как ионами кислорода, так и аргона, привело к незначительному ухудшению их проводимости. Причем значения энергий активации кислородной проводимости оставались практически неизменными во всем исследованном диапазоне температур.

Облучение образцов  $ZrO_2 + 10$  мол. %  $Y_2O_3$  ионами аргона привело к увеличению энергии активации кислород-ионной проводимости (рисунок 12), тогда как облучение ионами кислорода практически не повлияло на значение энергии активации. Электросопротивление облученного ионами кислорода образца оказалось меньше сопротивления необлученного во всем исследованном диапазоне температур.

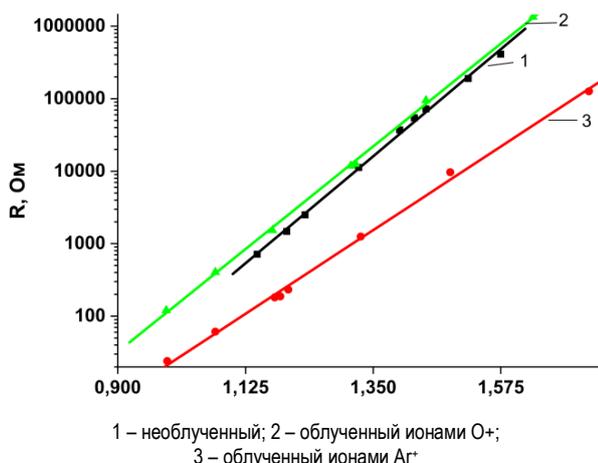


Рисунок 13. Зависимости электросопротивлений тела зерен образцов  $ZrO_2 + 15\% Y_2O_3$  от обратной температуры

Облучение образцов  $ZrO_2 + 15\% Y_2O_3$  ионами аргона привело к существенному уменьшению их электросопротивления (рисунок 13) и снижению энергии активации кислородной проводимости. Следует отметить, что облучение ионами кислорода привело к незначительному росту электросопротивления и снижению значения энергии активации кислородной проводимости «объема» кристаллитов.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Iwahara H., Uchida H., Tanaka S. High temperature proton conducting solids oxide fuel cells using various fuels // J. Appl. Electrochem. – 1986.–Vol. 16. – P. 663–668.
2. Pal'guev S.F. High-Temperature Solid State Protonic Electrolytes: A Literature Review. Yekaterinburg, Ural. Department of RAN. – 1998. – 82 p.
3. Bauerle J.E., Hrizo J. Interpretation of the resistivity temperature dependence of high purity  $(ZrO_2)_{0.90} (Y_2O_3)_{0.10}$  // J. Phys.Chem. Solids. – 1969. – Vol.30. – P. 565.
4. Solier J.D., Cachadina I., Dominques-Rodriques A. Ionic conductivity of  $ZrO_2-12$  mol %  $Y_2O_3$  single crystals // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.48. – P. 3704.
5. Горшков О.Н. О формировании нанокластеров циркония в стабилизированном диоксиде циркония при облучении ионами. // Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского. 2010. – №5 (2).– С. 271–278.
6. W.L. Gong, W. Lutze, R.C. Ewing. Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 277. – Issues 2–3. – P. 239–249.
7. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D., SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter. – 2012.– 398 p.

Значения энергий активации кислородной проводимости «объема» кристаллитов облученных и необлученных образцов всех составов приведены в таблице 7.

Таблица 7. Значения энергий активации кислородной проводимости в YSZ

Состав	E акт, эВ		
	необлученный образец	O <sup>+</sup> E = 28 MeV	Ar <sup>+</sup> E = 70 MeV
ZrO <sub>2</sub> +3%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	0,86	0,8408
ZrO <sub>2</sub> +10%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,053	1,075	1,416
ZrO <sub>2</sub> +15%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	1,25	1,018

Следует отметить, что полученные значения энергий активации кислородной проводимости «объема» кристаллитов хорошо согласуется с результатами работы [13].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Изучено влияние облучения высокоэнергетическими ионами кислорода и аргона на структуру и проводящие свойства YSZ разного состава. Сделан вывод о том, что высокая радиационная стойкость приповерхностных слоев YSZ с концентрацией  $Y_2O_3$  10 и 15 мол. % обусловлена высокой концентрацией кислородных вакансий в исходных, необлученных материалах, которые выступают как эффективные центры рекомбинации для дефектов, образующихся в процессе облучения. Поскольку в образцах  $ZrO_2 + 3$  мол. %  $Y_2O_3$  концентрация вакансий ниже, в процессе облучения наряду с рекомбинацией имеет место заметный выход кислорода из YSZ. Это приводит к снижению концентрации кислорода и повышению концентрации циркония на поверхности сложного оксида. Сделан вывод о том, что YSZ с высокой концентрацией  $Y_2O_3$  должен характеризоваться более высокой радиационной стойкостью. Определены значения энергий активации кислород-ионной проводимости исследуемых материалов. Замечено, что облучение тяжелыми ионами YSZ в ряде случаев может приводить к улучшению проводимости данного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (грант AP05130148).

8. Aksenova T.I., Khromushin I.V., Zhotabaev Zh.R., Bukenov K.D., Berdauletov A.K., Medvedeva Z.V. Thermodesorption study of barium and strontium cerates // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 162–163. – P. 31–36.
9. Jacobson A.J. Materials for solid oxide fuel cells // *Chem. Mater.* –2010. –V. 22. –P. 660–674.
10. Lyskov N.V., Kolchina L.M., Pestrikov P.P., Mazo G.N., Antipov E.V. Electrotransport Properties of SOFC Cathode Materials Based on Lanthanum Cuprate Doped with Praseodymium and Strontium Oxides // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – V. 52. – P. 642–647.
11. Boivin J.C., Mairesse G. Recent material developments in fast ion conductors // *Chem. Mater.* –1998. – V. 10. – P. 2870–2888.
12. Хромушин И.В., Аксенова Т.И. Влияние низкоэнергетических ионов аргона на проводящие свойства YSZ. // *Вестник НЯЦ РК*. – 2017. – выпуск 1. – С. 55–61.
13. Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А. Концентрационная и температурная зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т. 53. – Вып.9. – С. 1732–1736.

### АРГОН МЕН ОТТЕГІНІҢ ЖОҒАРЫ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ИОНДАРЫМЕН YSZ ҚАСИЕТТЕРІН МОДИФИКАЦИЯЛАУ

<sup>1)</sup> И.В. Хромушин, <sup>1)</sup> Т.И. Аксенова, <sup>2)</sup> Ю.В. Ермолаев, <sup>3)</sup> Т.Т. Тусеев

<sup>1)</sup> ҚР Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2)</sup> Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3)</sup> ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Өртүрлі құрамды YSZ құрылымына және өткізгіштік қасиеттеріне оттегі мен аргонның жоғары энергетикалық иондарымен сәулелендірудің ықпалы зерделенді. YSZ иондармен сәулелендіру күрделі оксидтің бетке жақын аймақтары құрылымының сәл бұзылуына әкеліп соқтыратыны көрсетілді, бірақ кристалдық тор түріне өзгермейді. Соңғысы, ақаулардың да, және сол сияқты енгізілген иондардың, негізінен, YSZ бетінен жеткілікті үлкен тереңдікте орналасқанымен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар 10 және 15 мол. % болатын Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациялы YSZ бетке жақын қабаттарының жоғары радиациялық беріктілігі, сәулелендіру кезінде пайда болған ақаулар үшін рекомбинацияның тиімді орталықтары ретінде әрекет ететін, бастапқы сәулелендірілмеген материалдардағы оттекті бос орындардың жоғары концентрациясына байланысты. Құрамы ZrO<sub>2</sub> + 3 мол. % үлгілерінде бос орындардың Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрациясы төмен, және де рекомбинациямен қатар сәулелендіру процесінде YSZ-ден оттегінің шығатыны байқалады. Бұл оттегі концентрациясының төмендеуіне және күрделі оксид бетіндегі цирконий концентрациясының жоғарылауына алып келеді. Зерттелетін материалдардың оттегі-иондық өткізгіштігінің активтену энергияларының мәндері анықталды. Бірнеше жағдайларда YSZ ауыр иондармен сәулелендіру осы материалдардың оттегі-иондық

### MODIFICATION OF YSZ PROPERTIES BY HIGH ENERGY IONS OF ARGON AND OXYGEN

<sup>1)</sup> I.V. Khromushin, <sup>1)</sup> T.I. Aksenova, <sup>2)</sup> Yu.V. Ermolaev, <sup>3)</sup> T.T. Tuseev

<sup>1)</sup> Institute of Nuclear Physics ME RK, Almaty, Kazakhstan

<sup>2)</sup> Kazakh National Technical University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3)</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

The influence of high-energy oxygen and argon ions irradiation on the structure and conductive properties of YSZ of various composition has been studied. It was shown that irradiation with YSZ ions causes minor failures in the structure of the near-surface regions of complex oxide, but does not cause any change in the type of crystal lattice. Apparently, the latter is due to the fact that both defects and implanted ions are mainly located quite deep from the surface of YSZ. Along with this, high radiation resistance of YSZ near-surface layers with the concentration of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 10 and 15 mol. %, is apparently due to the high concentration of oxygen vacancies in the initial unirradiated materials, which act as effective recombination centers for defects formed during irradiation. In the samples of ZrO<sub>2</sub> + 3 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition, the concentration of vacancies is lower, and during irradiation there is a notable yield of oxygen from YSZ along with recombination. This leads to decrease in oxygen concentration and increase in zirconium concentration on the surface of the complex oxide. The values of the activation energies of the oxygen-ionic conductivity of the studied materials have been determined. It was noted that irradiation of YSZ with heavy ions in some cases can cause the improvement in the oxygen-ionic conductivity of these materials.