

# Skandžiu legiruočių plonasluoksnių cirkonio oksido dangų formavimas ir tyrimas

## Formation and investigation of scandium doped zirconia thin films

Simona Vyčaitė, Giedrė Šlepetytė, Kristina Bočkutė, Giedrius Laukaitis  
Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas, Studentų g. 50, LT-51368 Kaunas  
[kristina.bockute@ktu.lt](mailto:kristina.bockute@ktu.lt)

Išsivysčiusių ir besivystančių šalių energetikos politikoje vis svarbesnė vieta skiriama atsinaujinančių energijos išteklių plėtrai. Ji laikoma vienu svarbiausių valstybės energetikos politikos prioritetų. Atliekant mokslinius tyrimus vandenilio energetikos kryptyje didelis dėmesys yra kreipiamas į vandenilio kietakūnio oksido elektrolitų kuro elementus (liet. KOKE, angl. SOFC). KOKE sistema yra sudaryta iš trijų pagrindinių komponentų: elektronams laidžių anodo ir katodo, bei tarp jų esančio elektronams nelaidaus komponento – elektrolito, kuris apsprendžia KOKE efektyvumą. Ypač didelio mokslinio susidomėjimo sulaukė kietakūnio oksido kuro elementai, kuriuose elektrolitas yra kietas fazės oksidas. Šių elementų darbinė temperatūra siekia 800 – 1200 °C. Didžiausia tokių kuro elementų praktinio panaudojimo problema yra jų aukšta darbinė temperatūra, kuri apriboja medžiagų pasirinkimą, o konstrukcinės metalinės detalės tokioje temperatūroje žymiai greičiau koroduoja. Klasikiniai ir iki šiol daugiausiai naudojami yra kietakūniai oksido kuro elementai su deguonies jonams laidžiu elektrolitu. Pagrindinė medžiaga tokių kuro elementų elektrolitams yra legiruotas cirkonio oksidas  $ZrO_2$ . Cirkonio oksidas turi tris skirtingas kristalines struktūras: monoklininę, tetragoninę ir kubinę, priklausančias nuo temperatūros. Žemose temperatūrose  $ZrO_2$  turi monoklininę gardelę, faziniai virsmai iš monoklininės į tetragoninę ir iš tetragoninės į kubinę gardelę įvyksta 1170 °C ir 2370 °C temperatūrose, atitinkamai. Vis dėlto, kubinė kristalografine gardelė, kuri pasižymi aukštu joniniu laidžiu, gali būti stabilizuota žemose temperatūrose cirkonio oksidą legiruojant metalų oksidais, tirpiaisi  $ZrO_2$ . Šios priemaišos padidina deguonies vakansijų skaičių, tuo pačiu, deguonies jonų mobilumą ir joninį laidį. Retieji Žemės elementai, tokie, kaip Ce, Y, Yb, Gd, Sm, ir La, ar kiti metalai, tokie, kaip Ti, Cr, Mn, Ga, In, Bi, yra naudojami papildomam ScSZ legiravimui. Keletas mokslinių tyrimų nustatė, kad KOKE elektrolito mikrostruktūra taip pat turi įtakos faziniam elektrolito stabilumui.

Šio darbo tikslas yra ištirti plonasluoksnių funkcinių 10 mol% skandžiu stabilizuoto  $ZrO_2$  (10ScSZ) ir 10 mol% skandžiu bei 1 mol% aliuminiu stabilizuoto  $ZrO_2$  (10ScSZAl) dangų elektrines ir mikrostruktūras savybes. Dangos buvo formuojamos garinant elektronų spinduliu, skirtingais nusodinimo greičiais (0,2 nm/s, 0,4 nm/s, 0,8 nm/s, 1,2 nm/s ir 1,6 nm/s) naudojant Kurt J. Lesker EB – PVD 75 garinimo sistemą. Norint ištirti skirtingas medžiagos savybes, dangos buvo suformuotos ant skirtingų medžiagų: organinio stiklo ( $SiO_2$ ) ir geležies nikelio ir chromo (Fe – Ni – Cr) lydinio (Alloy 600).

Suformuotų plonasluoksnių keraminių dangų struktūrinės ir morfologinės savybės buvo tiriamos rentgeno spindulių difraktometru (XRD), rentgeno spindulių energijų dispersijos spektroskopu (EDS), skenuojančiuoju elektronų mikroskopu (SEM). Skandžiu stabilizuoto cirkonio oksido plonų dangų elektrinės savybės ir šių dangų joninis laidumas buvo tiriami impedanso spektroskopijos metodu, esant 0,1 – 1,0 MHz dažnių ir 200 °C – 600 °C temperatūros riboms.

Nustatyta, kad, didėjant garinimo greičiui, didėja ir dangų šiurkštumas. Šiurkščiausios abiejų medžiagų dangos, gautos esant 1,2 nm/s garinimo greičiui. Esant tokiam greičiui, 10ScSZAl bandinių linijinis šiurkštumas yra 4,0 nm, o 10ScSZ – 4,3 nm. Taip pat pastebėta, kad bandiniai, kurių sudėtyje yra aliuminio priemaišų yra mažiau šiurkštūs nei bandiniai be aliuminio.

Atliekant mikromechaninių savybių tyrimą, buvo gautas Vickers'o kietumas, iš kurio nustatyta, jog dangos su aliuminio priemaiša yra kietesnės už dangas be aliuminio. Skandžiu ir aliuminiu stabilizuoto cirkonio oksido Vickers'o kietumas svyruoja nuo 639 iki 740 MPa ir didėja, didėjant dangos nusodinimo greičiui. Tuo tarpu tik skandžiu stabilizuoto cirkonio oksido kietumas yra nuo 472 MPa iki 657 MPa. Didžiausiu kietumu (740 MPa) ScSZAl dangos pasižymi, esant didžiausiam, t.y. 1,6 nm/s, garinimo greičiui, o ScSZ (657 MPa) esant 1,2 nm/s greičiui.

Nustatyta, kad joninis laidumas yra didesnis  $ZrO_2$  stabilizuotam 10 mol%  $Sc_2O_3$  ir 1 mol% Al, nei vien tik stabilizuotam 10 mol %  $Sc_2O_3$ . Papildomai aliuminiu legiruotose dangose joninis laidumas 600 °C kinta nuo 0,163 S/m iki 0,454 S/m ir didėja, didėjant nusodinimo greičiui. Taip pat nustatyta, kad esant 1 mol% Al, kristalitai susidaro mažesni. Pastebėta, kad joninis laidumas priklauso nuo kristalitų dydžio, temperatūros, priemaišinių elementų, jų koncentracijos, sudarant elektrolitines dangas garinant elektronų spinduliu, ir nuo sudarymo greičio. Aktyvacijos energija mažesnė taip pat elektrolitui su 1 mol% Al. Taigi, galime teigti, kad  $ZrO_2$  legiravimas papildomai 1 mol% aliuminiu pagerina jo elektrines savybes.

*Reikšminiai žodžiai: stabilizuotas cirkonis, mikrostruktūra, kubinė cirkonio oksido fazė, plonasluoksnės dangos.*