

На правах рукописи

Сидорова

СИДОРОВА НАТАЛЬЯ ВАЛЕРЬЕВНА

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-Y_2O_3$,
СОЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Саранск – 2019

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Научный
руководитель

доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник НИЛ оптической
спектроскопии лазерных материалов
ФГБОУ ВО МГУ им. Н.П. Огарева
Рябочкина Полина Анатольевна

Официальные
оппоненты:

Попова Марина Николаевна, доктор физико-
математических наук, профессор, главный
научный сотрудник, и.о. зав. лабораторией
Фурье-спектроскопии Института спектроскопии
РАН

Горшков Олег Николаевич, кандидат физико-
математических наук, доцент, заведующий
отделом твердотельной электроники и
оптоэлектроники Научно-исследовательского
физико-технического института Нижегородского
государственного университета им. Н.И.
Лобачевского

Ведущая
организация

ФГБУН Институт физики твердого тела
Российской академии наук

Защита состоится «11» сентября 2019 года в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ауд. 227 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте diss.unn.ru/940

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, канд. физ.-мат. наук



Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Актуальной проблемой материаловедения является поиск новых и совершенствование уже имеющихся материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, которые будут сохраняться при воздействии высоких температур. К таким материалам относятся кристаллы и керамика на основе диоксида циркония.

Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ) обладает высокой механической прочностью, твердостью и износостойкостью, что обуславливает его трибологические применения, а также использование в качестве конструкционного, полирующего и шлифовального материала. Высокая температура плавления (~ 3000 °С) и низкий коэффициент термического расширения позволяют использовать материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония в качестве огнеупоров, теплозащитных покрытий в авиационной, ракетно-космической технике и энергетике.

Уникальные механические свойства кристаллов и керамики ЧСЦ обусловлены структурными особенностями данных материалов, а именно, наличием сложной доменной двойниковой структуры и двух тетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности.

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что разработка высокопрочной керамики на основе твердых растворов диоксида циркония затруднена тем, что даже для одного и того же состава керамики, значения механических характеристик существенным образом зависят от технологических особенностей синтеза.

В отличие от керамики, в монокристаллах на основе ZrO_2 отсутствуют поры и межзеренные границы и некоторые механические характеристики монокристаллов имеют более высокие значения по сравнению с аналогичными в керамике того же состава [1, 2]. Поэтому значительный интерес для практических применений представляют монокристаллы на основе диоксида циркония.

Одними из первых и наиболее изученных твердых растворов на основе диоксида циркония являются керамика и кристаллы состава $ZrO_2-Y_2O_3$ [1-9]. Результаты исследований кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ с тетрагональной структурой [8, 9] свидетельствуют о том, что наиболее высокие показатели механических характеристик соответствуют твердым растворам, в которых концентрация оксида иттрия составляет ~ 2.8 мол.%. В то же время, наряду с Y_2O_3 , в качестве стабилизирующих оксидов при образовании твердых растворов, могут выступать оксиды редкоземельных элементов. Данные оксиды могут выступать как в качестве основного оксида-стабилизатора, так и в качестве легирующей добавки. Изменение вида и концентрации редкоземельного оксида в твердом растворе может обеспечить получение материалов с более высокими прочностными характеристиками.

Следовательно, важным аспектом при разработке новых высокопрочных материалов являются фундаментальные научные исследования, направленные на понимание того, как изменение вида и концентрации редкоземельного оксида в твердых растворах на основе ZrO_2 влияет на их механические свойства.

Анализ имеющихся в настоящее время оригинальных научных статей и обзоров позволяет заключить, что особенности структуры, фазового состава и механических свойств кристаллов частично стабилизированного $ZrO_2-Y_2O_3$, солегирированных оксидами CeO_2 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , полученных методом прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере, изучены недостаточно.

В соответствии с этим, **целью** настоящей диссертационной работы являлось выявление влияния легирующих оксидов CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 на фазовый состав, особенности структуры и механические свойства монокристаллов частично стабилизированного диоксида циркония.

Для реализации поставленной цели ставились и решались **следующие задачи:**

1) выявить закономерности формирования микро-, наноструктуры тетрагональных твердых растворов частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2-(1.0-2.5)$ мол.% $Y_2O_3-(0.3-1.8)$ мол.% R_2O_3 (где R – Ce, Nd, Er, Yb);

2) изучить влияние размера катиона солегирующего оксида на фазовый состав и локальную кристаллическую структуру твердых растворов частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2-(1.0-2.5)$ мол.% $Y_2O_3-(0.3-1.8)$ мол.% R_2O_3 (где R – Ce, Nd, Er, Yb);

3) исследовать механизм упрочнения, обусловленный тетрагонально-моноклинным переходом для кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2 - 2.0$ мол.% $Y_2O_3-0.8$ мол.% R_2O_3 (где R – Ce, Nd, Yb) методом индентирования;

4) выполнить сравнительный анализ механических характеристик (микротвердости, трещиностойкости), тетрагональных твердых растворов частично стабилизированного диоксида циркония $ZrO_2-(1.0-2.5)$ мол.% $Y_2O_3-(0.3-1.8)$ мол.% R_2O_3 (где R – Ce, Nd, Er, Yb), и выявить их взаимосвязь с особенностями структуры, фазового состава и интенсивностью тетрагонально-моноклинного перехода соответствующих монокристаллов.

Научная новизна

1) Показано, что на формирование фазового состава монокристаллов $ZrO_2-(1-2.5)$ мол.% $Y_2O_3-(0.3-1.8)$ мол.% R_2O_3 (R – Ce, Nd, Er, Yb) влияет вид редкоземельного оксида, соотношение концентраций данного оксида и оксида иттрия, а также величина ионного радиуса редкоземельного иона.

2) Продемонстрировано преимущественное вхождение ионов начала лантаноидного ряда (Ce^{3+} , Nd^{3+}) в нетрансформируемую фазу и отсутствие избирательности вхождения в нетрансформируемую и трансформируемую фазы для ионов конца лантаноидного ряда (Er^{3+} , Yb^{3+}).

3) Выполнена оценка интенсивности образования моноклинной фазы при тетрагонально-моноклинном переходе, индуцируемом внешней механической нагрузкой для твердых растворов $ZrO_2-2.0$ мол.% $Y_2O_3 -0.8$ мол.% R_2O_3 (R – Ce,

Nd, Y, Yb) и установлена её корреляция с величиной трещиностойкости этих кристаллов.

Практическое значение

Научные результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы при выборе оптимальных составов материалов на основе кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония для изготовления из них элементов триботехники и режущих медицинских инструментов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1) Формирование фазового состава, а именно, наличие моноклинной и тетрагональных трансформируемой (t) и нетрансформируемой (t') фаз в тройных системах твердых растворов ZrO_2 -(1.0-2.5)мол.% Y_2O_3 -(0.3-1.8) мол.% R_2O_3 (где R – Ce, Nd, Er, Yb) при одинаковом соотношении концентраций оксида иттрия и редкоземельного оксида зависит от величин ионных радиусов катионов, входящих в состав соответствующих кристаллов.

2) Редкоземельные ионы начала лантаноидного ряда (Ce^{3+} , Nd^{3+}) преимущественно занимают позиции в нетрансформируемой (t') тетрагональной фазе кристаллов ЧСЦ. Ионы конца лантаноидного ряда (Er^{3+} , Yb^{3+}) не проявляют избирательности при вхождении в трансформируемую (t) и нетрансформируемую (t') фазы.

3) Максимальная интенсивность образования моноклинной фазы при тетрагонально-моноклинном переходе, индуцируемом внешней механической нагрузкой, в кристаллах ZrO_2 -2.0мол.% Y_2O_3 -0.8мол.% CeO_2 в ряду твердых растворов ЧСЦ ZrO_2 -2.0мол.% Y_2O_3 -0.8мол.% R_2O_3 , (где R - Ce, Nd, Y, Yb) обусловлена меньшей стабильностью трансформируемой тетрагональной фазы этих кристаллов из-за наличия в ней ионов Ce^{4+} .

4) Наибольшее значение коэффициента трещиностойкости кристаллов ZrO_2 -2.0мол.% Y_2O_3 -0.8мол.% CeO_2 в ряду твердых растворов ZrO_2 -2.0мол.% Y_2O_3 -0.8мол.% R_2O_3 (где R - Ce, Nd, Y, Yb) соответствует максимальной величине интенсивности образования моноклинной фазы при

тетрагонально-моноклинном переходе, вызванном внешним механическим напряжением.

Достоверность и обоснованность результатов, научных положений и выводов, представленных в настоящей диссертационной работе, обеспечиваются использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню, совокупностью апробированных экспериментальных и расчетных методов исследования, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Основные результаты настоящей работы опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях и неоднократно обсуждались на научных семинарах и конференциях.

Личный вклад

Лично автором выполнены эксперименты по изучению фазового состава методом комбинационного рассеяния света, спектрально-люминесцентных характеристик ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ и определению механических характеристик твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} - \text{Ce}^{3+}$, Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}). Также автором была выполнена обработка всех экспериментальных результатов.

Постановка цели и задач исследования, а также формулировка выводов выполнена совместно с научным руководителем.

Эксперименты по изучению внутренних напряжений методом поляризационной микроскопии и морфологии поверхности после индентирования методом интерференционного контраста по Номарскому выполнены автором совместно с к.ф.-м.н. Герасимовым М.В. в Национальном исследовательском Мордовском государственном университете им. Н.П. Огарева.

Эксперименты по рентгенофазовому анализу и просвечивающей электронной микроскопии, были выполнены в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю и к. ф.-м.н. Милович Ф.О.

Исследуемые твердые растворы $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Er, Yb) были синтезированы методом прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН в лаборатории «Фианит» под руководством д.т.н. Ломоновой Е.Е.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались и обсуждались на международных, всероссийских **конференциях и семинарах**:

XVII научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева (2013 г., Саранск); 12-ой Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2013г., Саранск); XVII, XVIII Всероссийской Молодежной Научной Школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (2013, 2014 гг., Казань); XXII-ой Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015» (2015 г., Москва); 14-ой Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2015 г., Саранск); научном семинаре № 165 НЦЛМТ ИОФ РАН (2018 г., Москва, руководитель семинара – академик Осико В.В.); 17-ой Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2018 г., Саранск); XLVII Огаревских чтениях (2018 г. Саранск).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект РФФИ № 13-02-12051 офи_м) и Российского научного фонда (Грант № 18-13-00397).

Основные результаты диссертации опубликованы в **4 статьях [A1-A4]** в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, включенных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов

диссертации на соискание степени кандидата и доктора наук и **8 тезисах конференций [A5-A12]**.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы из 153 наименований. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста и включает 11 таблиц и 39 рисунков.

Во введении обоснована актуальность исследования кристаллов ЧСЦ $ZrO_2-Y_2O_3$, солегированных оксидами CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзорной.

В параграфе 1.1 подробно рассмотрены полиморфные превращения, фазовые диаграммы и кристаллическая структура, твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Y, PЗ$ ион).

В параграфе 1.2 описаны особенности формирования доменно-двойниковой структуры и фазового состава тетрагональных твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Y, PЗ$ ион).

В параграфе 1.3 рассмотрены особенности расположения кислородных вакансий в ближайшем окружении катионных узлов $R^{3+}(Y^{3+})$ решетки в твердых растворах $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Y, PЗ$ ион).

В параграфе 1.4 приводится обзор работ по исследованию механических свойств кристаллов и керамики на основе тетрагональных твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Y, PЗ$ ион).

В параграфе 1.5 описаны основные упрочняющие механизмы в материалах на основе диоксида циркония: трансформационный и ферроупругий, обеспечивающие высокую прочность и вязкость разрушения кристаллов и керамики ЧСЦ.

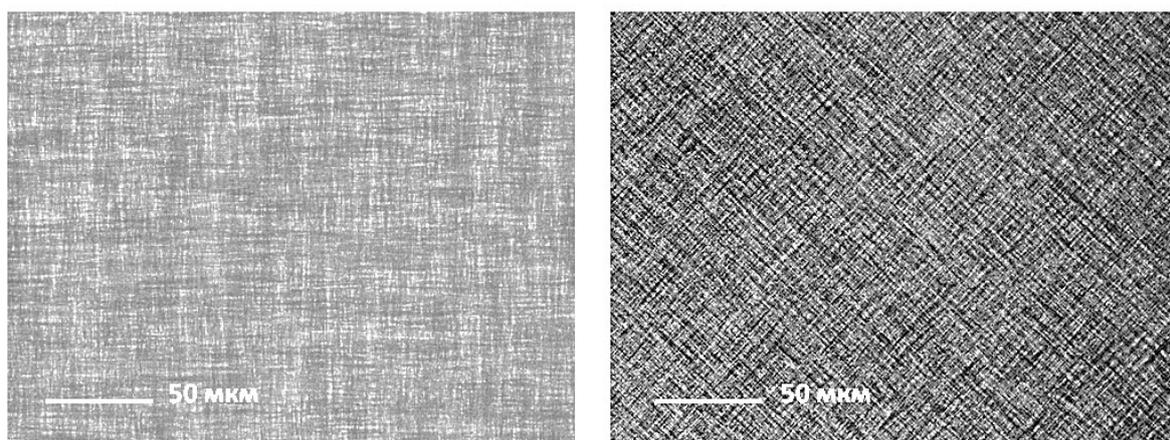
Во второй главе описываются методы получения кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, солегированных оксидами CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 . Также в данной главе приведены экспериментальные методики исследования структуры, фазового

состава, локальной кристаллической структуры, механических свойств и трансформационного механизма упрочнения данных монокристаллов.

В третьей главе представлены результаты исследования двойниковой структуры, фазового состава и локальной кристаллической структуры твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb).

В параграфах 3.1 и 3.2 приведены результаты исследований двойниковой структуры кристаллов $ZrO_2-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb) методами оптической поляризационной и просвечивающей электронной микроскопии, соответственно.

При исследовании кристаллов 2Y-0.8RSZ (где R – Ce, Nd, Y, Er, Yb) методом оптической поляризационной микроскопии, не было обнаружено положения полного погасания, что обусловлено наличием в них развитой двойниковой (доменной) структуры. На изображениях кристаллов, полученных в проходящем поляризованном свете, в скрещенных поляроидах, одни домены выглядят светлыми (свет через них проходит), а другие темными, так как положения погасания для соседних доменов не совпадают.



а)

б)

Рисунок 1 -Изображения кристаллов а) 2Y-0.8NdSZ, б)2Y-0.8YbSZ в проходящем поляризованном свете, при скрещенном положении поляризатора и анализатора (положение погасания)

Детальное исследование двойниковой структуры монокристаллов 2Y-0.8RSZ (где R – Ce, Nd, Er, Yb) выполнено методом просвечивающей электронной микроскопии.

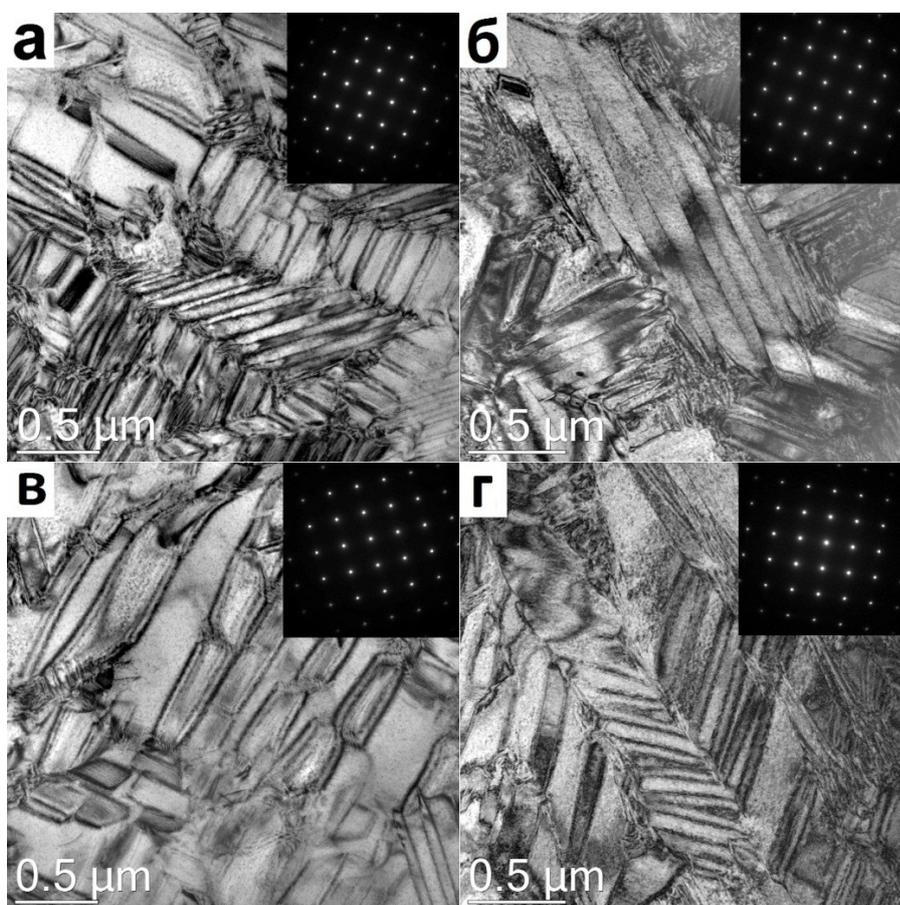


Рисунок 2 - Изображения, полученные методом ПЭМ, для кристаллов
а) 2Y-0.8 YbSZ, б) 2Y-0.8ErSZ, в) 2Y-0.8 NdSZ, г) 2Y-0.8CeSZ

Анализ изображений ПЭМ, представленных на рис. 2 свидетельствует о том, что введение в состав твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 солегирующих оксидов CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 не приводит к существенным различиям в размерах и габитусе двойников.

Параграф 3.3 посвящен результатам исследований фазового состава твердых растворов ZrO_2 - R_2O_3 (R – Ce, Nd, Y, Er, Yb). С использованием метода рентгенофазового анализа было изучено влияние солегирующих оксидов CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 на формирование моноклинной (m), тетрагональных трансформируемой (t) и нетрансформируемой (t') фаз в кристаллах 1Y-1.8RSZ, 2Y-0.8RSZ, 2.5Y-0.3RSZ (R – Ce, Nd, Er, Yb).

Рентгенофазовые исследования твердых растворов на основе ZrO_2 показали, что при общей суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 2.8 мол.%, фазовый состав существенным образом изменяется в зависимости от

соотношения концентраций оксидов Y_2O_3 и R_2O_3 (табл. 1).

Таблица 1 - Фазовый состав кристаллов тетрагональных твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R –Ce, Nd, Y, Er, Yb)

Состав, мол. %	Ce	Nd	Er	Yb
1Y-1.8RSZ	-	m+t	t	t+ t'
2Y-0.8RSZ	t+ t'	t	t+ t'	t+ t'
2.5Y-0.3RSZ	t+ t'	t+ t'	t+ t'	t+ t'

В образце 2Y-0.8NdSZ присутствует только трансформируемая t фаза, а для кристаллов, где в качестве солегирующих оксидов выступают оксиды РЗ элементов с меньшими ионными радиусами (2Y-0.8ErSZ и 2Y-0.8YbSZ) характерны как t, так и t' фазы. Данный факт обусловлен тем, что к моменту прекращения диффузии катионов, для твердых растворов на основе диоксида циркония солегированных оксидами ионов начала лантаноидного ряда, возможна кристаллизация в однофазной области. Наличие t- и t'-фаз в кристаллах, содержащих 0.8 мол. % оксида церия, объясняется присутствием в данных твердых растворах как ионов Ce^{3+} с большим ионным радиусом, так и ионов Ce^{4+} , которые характеризуются значениями ионного радиуса близким к радиусам ионов Er^{3+} и Yb^{3+} .

Вид солегирующего оксида и, следовательно, ионный радиус РЗ элемента в составе твердого раствора влияет не только на фазовый состав, но и на параметры решетки тетрагональных фаз.

С увеличением ионного радиуса трехвалентных ионов ($Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+} \rightarrow Y^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$) в солегирующем оксиде происходит увеличение объема элементарных ячеек t и t' фаз исследуемых кристаллов. Однако, объем элементарной ячейки t фазы кристаллов 2Y-0.8CeSZ ниже соответствующей величины, по сравнению с кристаллами 2Y-0.8NdSZ, что обусловлено наличием в тетрагональной t фазе кристаллов 2Y-0.8CeSZ ионов Ce^{4+} . При этом наибольшее значение объема элементарной ячейки нетрансформируемой t' фазы в кристаллах 2Y-0.8CeSZ, свидетельствует о присутствии в данной фазе

ионов Ce^{3+} и коррелирует с общей тенденцией увеличения параметров решетки с возрастанием радиуса редкоземельного иона в солегирующем оксиде.

В параграфе 3.4 приводятся результаты исследования локальной кристаллической структуры твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Nd}$), выполненные с использованием методов оптической спектроскопии.

Сравнительный анализ спектров люминесценции ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, показал, что контур спектра люминесценции кристалла $2.0\text{Y-}0.8\text{NdSZ}$, характеризующегося наличием только t фазы, отличается от спектров люминесценции кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с тетрагональной структурой, для которых характерно присутствие t и t' фаз.

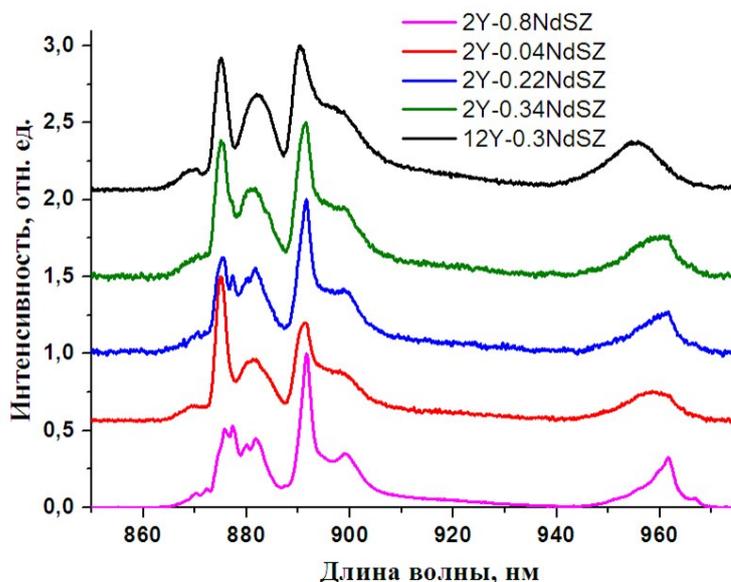


Рисунок 3- Спектр люминесценции ионов Nd^{3+} для перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ при возбуждении уровня ${}^4\text{F}_{5/2}$ полупроводниковым лазером с $\lambda_{\text{изл}} \sim 800 \text{ нм}$, $T = 77\text{K}$

Для большинства тетрагональных кристаллов, с суммарной концентрацией ~ 2.8 мол.%, содержащих t и t' фазы, форма контура спектральных линий является близкой к форме контура спектр люминесценции кристалла кубического диоксида циркония $12\text{Y-}0.3\text{NdSZ}$. На основании того, что степень тетрагональности нетрансформируемой фазы соответствует значениям близким к единице ($c/\sqrt{2}a \sim 1.001\text{-}1.007$), и её параметры c и a приближены к кубической фазе, а также учитывая, что ионы Nd^{3+}

характеризуются бóльшим ионным радиусом по сравнению с ионами Y^{3+} , можно заключить, что в кристаллах ЧСЦ, солегированных оксидом неодима, преобладают оптические центры Nd^{3+} в нетрансформируемой тетрагональной фазе. Структура спектральных линий этих центров близка к соответствующим линиям в спектрах кристалла кубического диоксида циркония и отличается только величиной расщепления верхнего штарковского подуровня основного состояния $^4I_{9/2}$.

Преимущественное вхождение ионов Nd^{3+} в t' фазу кристаллов ЧСЦ также подтверждают результаты рентгенофазового анализа, которые свидетельствуют о том, что увеличение концентрации ионов Nd^{3+} , не влияет на параметры решетки трансформируемой t -фазы, в то время как параметры нетрансформируемой t' -фазы увеличиваются.

Таблица 2 - Параметры решетки тетрагональных t и t' фаз для различных концентраций Nd_2O_3 в кристаллах ЧСЦ, содержащих 2.8 мол.% Y_2O_3 .

Nd ₂ O ₃ , мол.%	Фаза	Параметры решетки	
		a, Å	c, Å
0.04 Nd ₂ O ₃	t	5.100 ± 0.001	5.176 ± 0.001
	t'	5.117 ± 0.001	5.146 ± 0.001
0.22 Nd ₂ O ₃	t	5.100 ± 0.001	5.176 ± 0.001
	t'	5.120 ± 0.001	5.146 ± 0.001
0.34 Nd ₂ O ₃	t	5.100 ± 0.001	5.177 ± 0.001
	t'	5.122 ± 0.001	5.147 ± 0.001

Для тетрагональных кристаллов, солегированных оксидами CeO_2 и Nd_2O_3 анализ результатов исследования селективных спектров люминесценции для перехода $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ и кривых затухания люминесценции ионов Nd^{3+} с уровня $^4F_{3/2}$, показал, что ионы Nd^{3+} преимущественно занимают позиции в трансформируемой фазе. Данный факт обусловлен присутствием в этих кристаллах более крупных, по сравнению с ионами Nd^{3+} , ионов Ce^{3+} , которые приоритетно будут занимать позиции в нетрансформируемой фазе.

На основании совокупности полученных экспериментальных данных, установлено, что в кристаллах ЧСЦ, редкоземельные ионы с большими ионным радиусами (Ce^{3+} , Nd^{3+}) приоритетно занимают позиции в нетрансформируемой тетрагональной фазе. Если кристаллы ЧСЦ легированы только ионами Nd^{3+} и

для них характерно наличие t и t' фаз, то ионы Nd^{3+} преимущественно будут занимать позиции в t' фазе. В тетрагональных кристаллах, солегированных ионами Ce^{3+} и Nd^{3+} , формируются оптические центры ионов Nd^{3+} , занимающие позиции в трансформируемой тетрагональной фазе.

В параграфе 3.5 рассмотрены особенности формирования оптических центров ионов Er^{3+} , Yb^{3+} в кристаллах ЧСЦ.

Из анализа спектров поглощения для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ и спектров люминесценции для перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, зарегистрированных при неселективном возбуждении ионов Er^{3+} , кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ выявлено, что положение линий в спектрах поглощения и люминесценции кристалла 1Y-1.8ErSZ, содержащего только трансформируемую t фазу совпадает с положением соответствующих линий в спектрах кристаллов 2Y-0.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, в которых присутствуют t и t' фазы.

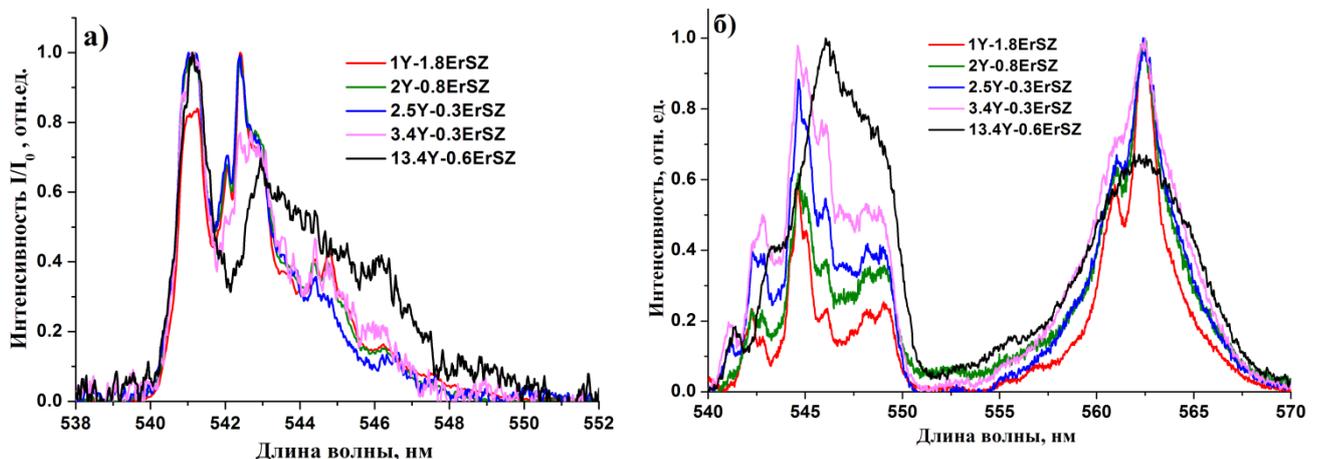


Рисунок 4 - Спектры поглощения кристаллов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} (а) и спектр люминесценции ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} при возбуждении люминесцентным диодом уровня ${}^4S_{3/2}$ (б) кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ, $T=77\text{K}$

При селективном возбуждении ионов Er^{3+} изменение длины волны возбуждения приводит к существенной трансформации формы контуров спектров люминесценции для всех исследуемых кристаллов. Это свидетельствует о наличии в них оптических центров ионов Er^{3+} , отличающихся симметрией локального кристаллического окружения.

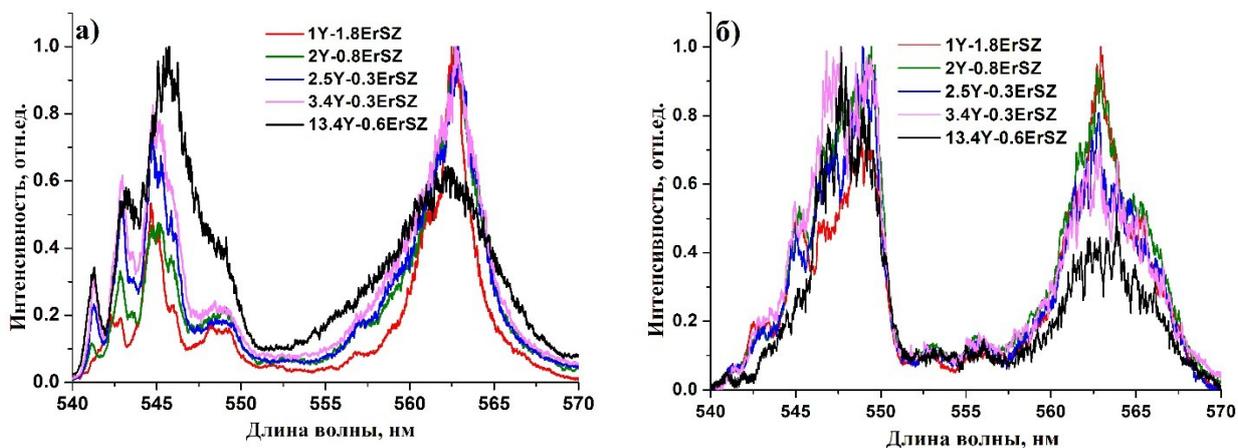


Рисунок 5 - Спектры люминесценции для перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} при селективном лазерном возбуждении на уровень ${}^4F_{7/2}$, $T=77K$

а) $\lambda_{\text{возб}}=440$ нм, б) $\lambda_{\text{возб}}=445$ нм

Присутствие в кристаллах 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ более высокосимметричных оптических центров ионов Er^{3+} , ближайшее окружение которых не искажено присутствием кислородных вакансий, а также низкосимметричных центров ионов Er^{3+} , имеющих структурные дефекты в ближних координационных сферах, подтверждают результаты анализа кинетик затухания люминесценции и время разрешенных спектров люминесценции, зарегистрированных с временной задержкой.

Для серии тетрагональных кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 2.8мол.% методом рентгенофазового анализа показано, что все кристаллы содержат как трансформируемую, так и нетрансформируемую тетрагональные фазы. Спектры поглощения и люминесценции ионов Yb^{3+} в кристаллах 1Y-1.8YbSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2.5Y-0.3YbSZ, 3.4Y-0.3YbSZ представляют суперпозицию спектральных линий оптических центров ионов Yb^{3+} , которые занимают позиции в t и t' фазах.

Из результатов исследований локальной кристаллической структуры твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R - Er^{3+} , Yb^{3+}) с РЗ ионами, характеризующимися малыми значениями ионного радиуса (Er^{3+} , Yb^{3+}), в, следует, что ионы Er^{3+} , Yb^{3+} занимают позиции как в трансформируемой (t), так и в нетрансформируемой (t') тетрагональных фазах. Доминирующим фактором, влияющим на формирование оптических центров Er^{3+} , Yb^{3+} в кристаллах ЧСЦ

является наличие или отсутствие структурных дефектов в окружении редкоземельного иона.

В четвёртой главе представлены результаты исследования механических характеристик (микротвердости, трещиностойкости) и трансформационного механизма упрочнения твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb).

В параграфе 4.1 приведены значения микротвердости и трещиностойкости кристаллов ЧСЦ $ZrO_2 - R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb).

Значение микротвердости исследуемых кристаллов увеличивается при уменьшении радиуса РЗ элемента в солегирующем оксиде: наиболее высокие значения микротвердости демонстрируют кристаллы, солегированные оксидами Er_2O_3 и Yb_2O_3 . Кристалл 1Y-1.8NdSZ характеризуется самыми низкими значениями микротвердости и трещиностойкости, что обусловлено присутствием в данном образце моноклинной фазы, обладающей более низкими прочностными характеристиками по сравнению с тетрагональной.

Для концентрационных серий твердых растворов 2Y-0.8RSZ и 1Y-1.8RSZ (R – Ce, Nd, Er, Yb) наблюдается тенденция увеличения значения K_{Ic} при увеличении радиуса катиона солегирующего оксида. Самое высокое значение коэффициента трещиностойкости равно $16 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ имеют кристаллы 2Y-0.8CeSZ, что превышает аналогичное значение для кристаллов 2Y-0.8NdSZ. Также данное значение выше соответствующих величин для составов 2.8YSZ, 2Y-0.8ErSZ, 2Y-0.8YbSZ равных $10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

При определении коэффициента трещиностойкости для кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ было установлено, что анизотропия трещиностойкости в большей степени проявляется для составов 2Y-0.8RSZ (R – Ce, Nd) и в меньшей степени для кристаллов 2Y-0.8RSZ (R – Y, Yb). Данный факт обусловлен особенностями вхождения солегирующих оксидов в трансформируемую и нетрансформируемую фазы, а также особенностями трансформационного механизма упрочнения в этих кристаллах.

В параграфе 4.2 описаны результаты исследования механизма трансформационного упрочнения в твердых растворах кристаллов $ZrO_2-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Yb) с тетрагональной структурой.

Влияние трансформационного механизма упрочнения на значения коэффициента трещиностойкости кристаллов 2Y-0.8RSZ (R – Ce, Nd, Y, Yb) исследовалось методами дифференциально-интерференционного контраста (ДИК), поляризационной оптической микроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС).

Анализ деформации поверхности в области отпечатков, вследствие образования моноклинной фазы в результате индуцированного тетрагонально-моноклинного перехода, свидетельствует о том, что характер деформационных процессов в случае ориентации диагоналей индентора вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ является различным.

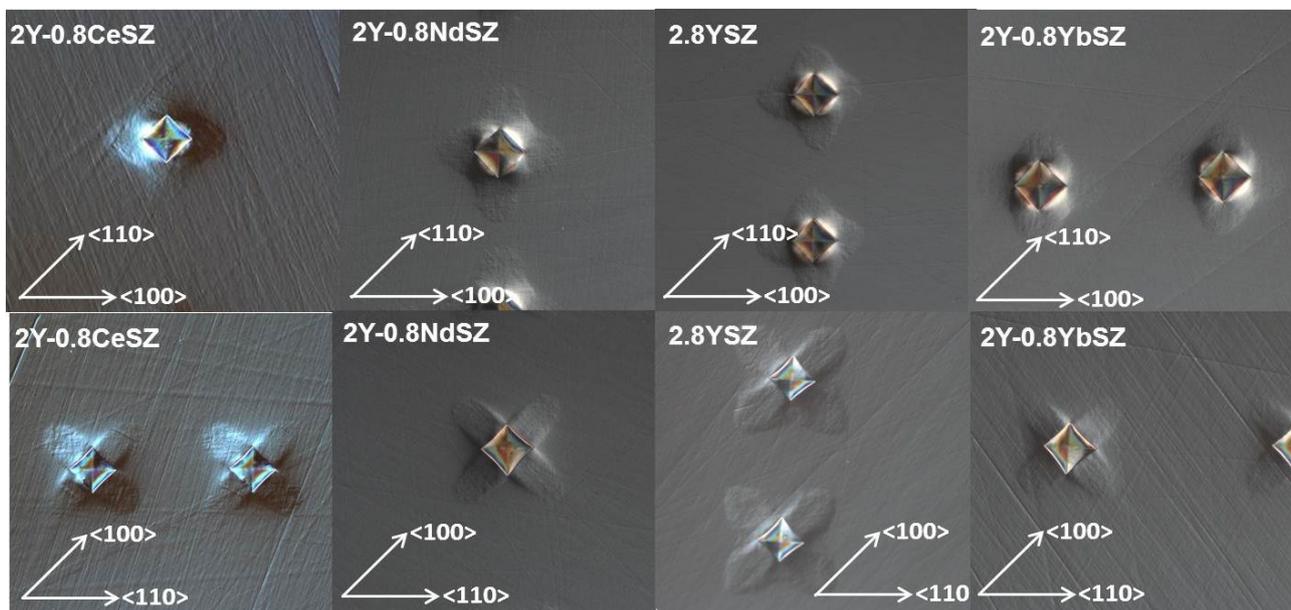


Рисунок 6 - Изображения поверхности кристаллов 2Y-0.8RSZ (R – Ce, Nd, Y, Yb) с отпечатками индентора, ориентированных вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$

Изображения отпечатков индентора, полученные методом поляризационной оптической микроскопии, подтверждают наличие в кристаллах 2Y-0.8RSZ (R – Ce, Nd, Y, Yb) анизотропии областей напряжений вокруг отпечатков ориентированных в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

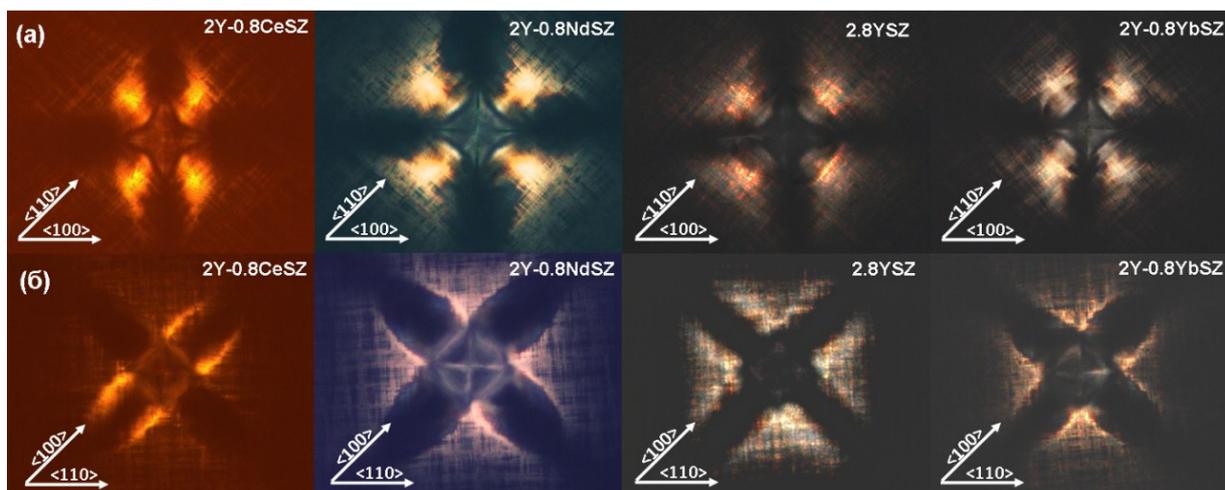


Рисунок 7 - Изображения кристаллов 2Y-0.8RSZ (R – Ce, Nd, Y, Yb) в проходящем поляризованном свете в скрещенных поляроидах в области отпечатков индентора, ориентированных вдоль направлений а) $\langle 100 \rangle$, б) $\langle 110 \rangle$

Из рисунков 6 и 7 видно, что распределение напряжений, вокруг отпечатков, ориентированных вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, наблюдаемое в проходящем поляризованном свете коррелирует с изменениями фазового контраста, полученными методом ДИК.

Оценка интенсивности тетрагонально-моноклинного перехода (R_m) для кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ проводилась на основании соотношения (1) интенсивности линий тетрагональной (I_{146}^t) и моноклинной (I_{178}^m, I_{190}^m) фаз в спектрах КРС внутри и вокруг отпечатков:

$$R_m = \frac{I_{178}^m + I_{190}^m}{I_{146}^t + I_{178}^m + I_{190}^m} \quad (1) [10],$$

Из анализа полученных значений интенсивности тетрагонально-моноклинного перехода в области отпечатка для всех исследованных кристаллов выявлено, что моноклинная фаза преимущественно образуется вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и не зависит от ориентации диагонали индентора. При этом максимальная интенсивность $t \rightarrow m$ перехода для обоих кристаллографических направлений характерна для кристалла 2Y-0.8CeSZ, что соответствует максимальному значению его коэффициента трещиностойкости.

Высокая интенсивность тетрагонально-моноклинного перехода в кристаллах 2Y-0.8CeSZ обусловлена особенностями локальной кристаллической структуры, описанными в параграфах 3.3 и 3.4, согласно

которым ионы Ce^{3+} содержатся в нетрансформируемой тетрагональной фазе кристаллов $2\text{Y}-0.8\text{CeSZ}$, а ионы Ce^{4+} в трансформируемой t фазе.

Наличие ионов Ce^{4+} в трансформируемой фазе кристаллов $2\text{Y}-0.8\text{CeSZ}$ приводит к образованию в ней меньшего количества кислородных вакансий. Это обеспечивает меньшую стабильность трансформируемой фазы кристаллов $2\text{Y}-0.8\text{CeSZ}$ по сравнению с кристаллами $2\text{Y}-0.8\text{NdSZ}$, 2.8YSZ , $2\text{Y}-0.8\text{YbSZ}$ и объясняет их высокую интенсивность тетрагонально-моноклинного перехода, индуцируемого внешней нагрузкой.

В заключении приводятся основные выводы и результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Выявлено, что монокристаллы $\text{ZrO}_2-(1.0-2.5)\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3- (0.3-1.8)\text{мол.}\% \text{R}_2\text{O}_3$ (где R – Ce, Nd, Er, Yb) характеризуются наличием двойниковой структуры. Вид солегирующего редкоземельного оксида не оказывает влияния на размер и габитус двойников.

2) Для кристаллов $\text{ZrO}_2-(1.0-2.5)\text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-(0.3-1.8)\text{мол.}\% \text{R}_2\text{O}_3$ (где R – Ce, Nd, Er, Yb) с одинаковым соотношением концентраций оксида иттрия и редкоземельного оксида фазовый состав (наличие моноклинной, тетрагональных трансформируемой (t) и нетрансформируемой (t') фаз) зависит от величины ионного радиуса катиона редкоземельного оксида.

3) Методами оптической спектроскопии выявлено, что редкоземельные ионы начала лантаноидного ряда (Ce^{3+} , Nd^{3+}) преимущественно занимают позиции в нетрансформируемой тетрагональной фазе кристаллов ЧСЦ. Ионы конца ряда лантаноидов (Er^{3+} , Yb^{3+}) не проявляют избирательности при вхождении в трансформируемую (t) и нетрансформируемую (t') фазы.

4) Показано, что для ориентированных образцов кристаллов $\text{ZrO}_2 - 2.0\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3-0.8\text{мол.}\% \text{R}_2\text{O}_3$ (где R – Ce, Nd, Y, Yb) при введении локальных механических напряжений путем индентирования, максимальное количество моноклинной фазы образуется преимущественно вдоль кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$ и не зависит от ориентации диагонали индентора.

5) При исследовании кристаллов $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%R_2O_3$ (где R – Ce, Nd, Y, Yb) установлено, что при тетрагонально-моноклинном переходе, индуцируемом внешней механической нагрузкой, максимальная интенсивность образования моноклинной фазы характерна для кристаллов $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%CeO_2$, что обусловлено меньшей стабильностью их трансформируемой тетрагональной фазы из-за наличия в ней ионов Ce^{4+} .

б) Выявлено, что в ряду твердых растворов $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%R_2O_3$ (где R – Ce, Nd, Y, Yb) максимальное значение коэффициента трещиностойкости характерно для $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%CeO_2$, что соответствует максимальной интенсивности образования в них моноклинной фазы при тетрагонально-моноклинном переходе, обусловленном внешним механическим напряжением.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] Сидорова, Н.В. Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ / П.А. Рябочкина, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, А.В. Кулебякин, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, Н.В. Сидорова, А.Н. Чабушкин // Физика твердого тела. – 2015. – Т.57. - №8. – С. 1549-1557.

[A2] Сидорова, Н.В. Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами Yb^{3+} / М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, А.В. Кулебякин, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин // Физика твердого тела. – 2016. – Т.58. - №7. – С. 1266-1271.

[A3] Sidorova, N.V. Anisotropy of the mechanical properties and features of the tetragonal to monoclinic transition in partially stabilized zirconia crystals / М.А. Borik, V.P. Borichevskij, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, Tabachkova N. Yu. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 792. – P. 1255–1260.

[A4] Sidorova, N.V. Mechanical Properties and Transformation Hardening Mechanism in Yttria, Ceria, Neodymia and Ytterbia Co-Doped Zirconia Based Solid

Solutions / M.A. Borik, M.V. Gerasimov, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, N.Yu. Tabachkova // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 232. – P. 28–33.

[A5] Сидорова, Н.В. Спектроскопические характеристики кристаллов стабилизированного и частично стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированных ионами Er^{3+} / С.А. Антошкина, М.В. Вилкова, М.А. Вишнякова, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, С.Н. Ушаков, А.Н. Чабушкин // XVII Всероссийская Молодежная Научная Школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Сборник трудов конференции. – 2013. – С. 173-177.

[A6] Сидорова, Н.В. Структура и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированных ионами Er^{3+} / Н.В. Сидорова, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, С.Н. Ушаков, Ф.О. Милович, Н.Ю. Табачкова // XVIII Всероссийская Молодежная Научная Школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Сборник трудов конференции. – 2014. – С. 186 -189.

[A7] Сидорова, Н.В. Структура и спектрально-люминесцентные свойства наноструктурированных кристаллов частично стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированных редкоземельными ионами / П.А. Рябочкина, М.А. Борик, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, Н.В. Сидорова, Н.Ю. Табачкова, С.Н. Ушаков, А.Н. Чабушкин // 13-ая Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Сборник трудов конференции. – 2014. - С. 76-77.

[A8] Sidorova, N.V. Optical spectroscopy of rare-earth ions (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) in crystals based on dioxide zirconia / T.V. Volkova, M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin // XVI International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. Book of abstracts. Saint Petersburg. – 2015. – P. 184.

[A9] Сидорова, Н.В. Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами Yb^{3+} / М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, В.В. Осико, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, Н.Ю. Табачкова // 14-ая Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Сборник трудов конференции. – 2015. - С. 104.

[A10] Сидорова, Н.В. Изучение спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ / А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, А.Н. Чабушкин // XXII-ая Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015». Материалы конференции. – 2015. Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_27_7101.htm.

[A11] Сидорова, Н.В. Механизмы упрочнения кристаллов частично стабилизированного $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Nd, Ce, Yb) / М.А. Борик, В.Р. Боричевский, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, Н.Ю. Табачкова // 17-ая Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Сборник трудов конференции. – 2018. - С. 97.

[A12] Сидорова, Н.В. Влияние механизмов упрочнения на механические характеристики кристаллов ZrO_2 частично стабилизированного Y_2O_3 / М.А. Борик, В.Р. Боричевский, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, Н.Ю. Табачкова // 17-ая Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Сборник трудов конференции. – 2018. - С. 99.

Список цитируемой литературы

1. Гогоци, Г.А. Изучение механических характеристик монокристаллов

- диоксида циркония предназначенных для конструкционных применений / Г.А. Гогоци, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико // Огнеупоры. – 1991. - №8. - С. 14-17.
2. Ломонова, Е.Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония: дисс. д-ра тех. наук: 05.27.06 / Ломонова Елена Евгеньевна– М., 2001. - 422 с.
 3. Rühle, M. Microstructural studies of Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ polycrystals (Y-TZP) / M. Rühle, N. Claussen, A.H. Heuer // Journal of the American Ceramic Society. – 1984. – V. 12. – P. 352-370.
 4. Hannink, R.H.J. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics / R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle // Journal of the American Ceramic Society. - 2000. – V. 83. – P. 461-487.
 5. Michel, D. Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals / D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez Y Jorba // Journal of Materials Science. – 1983. –N. 18. – P. 2618-2628.
 6. Gupta, N.Y-TZP ceramics with optimized fracture toughness: new results / N. Gupta, P. Mallik, B. Basu // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 379. - P. 228-232.
 7. Кузьминов, Ю.С. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – Москва: Наука, 2004. – 369 с.
 8. Borik, M.A. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M.A. Borik, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, N.Yu. Tabachkova // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. – V. 586.- P. 231–235
 9. Osiko V.V., Borik M.A., Lomonova E.E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique. Handbook of Crystal Growth. – Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag. - 2010. – P. 433-477.
 10. Chien, F.R. Stress-induced martensitic transformation and ferroelastic deformation adjacent microhardness indents in tetragonal zirconia single crystals / F.R. Chien, F.J. Uvic, V. Prakach //Acta Materialia. – 1998. – V. 46. - №6. – P. 2151-2171.