

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.П. ОГАРЁВА"

На правах рукописи



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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Рябочкина П.А.

Саранск 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	17
1.1 Полиморфные превращения в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Y, P3$ ион).....	17
1.2 Структура и фазовый состав твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Y, P3$ ион).....	26
1.3 Особенности локальной структуры твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Y, P3$ ион).....	34
1.4 Механические свойства кристаллов $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Y, P3$ ион).....	40
1.5 Механизмы упрочнения в твердых растворах частично стабилизированного диоксида циркония.....	45
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК.....	50
2.1. Технология синтеза твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Y, P3$ ион) методом направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева.....	50
2.2 Описание методик исследования структуры и фазового состава твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Ce, Nd, Y, Er, Yb$).....	53
2.2.1 Методика исследования структуры твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Ce, Nd, Er, Y, Yb$) методом рентгенофазового анализа.....	53
2.2.2 Методика исследования фазового состава методом комбинационного рассеяния света (КРС).....	54
2.2.3 Описание методов исследования оптической поляризационной микроскопии и дифференциально-интерференционного контраста.....	55

2.2.4	Исследование структуры твердых растворов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).....	57
2.3	Описание методов исследования спектроскопических характеристик твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (где R = Ce, Nd, Er, Yb).....	58
2.4	Методика измерения механических свойств (микротвердости, трещи- ностойкости) твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где R = Ce, Nd, Y, Er, Yb).....	61
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛОКАЛЬНАЯ КРИ- СТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-R_2O_3$ (R = Ce, Nd, Y, Er, Yb).....		
3.1	Исследование микроструктуры твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Ce, Nd, Y, Er, Yb) методом поляризационной микроскопии.....	65
3.2	Исследование микро-, и наноструктуры твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Ce, Nd, Y, Er, Yb) методом просвечивающей электронной микроско- пии.....	67
3.3.	Особенности фазового состава твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb).....	70
3.4.	Локальная кристаллическая структура твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R - Ce, Nd).....	76
3.4.1	Особенности локальной структуры ионов Nd^{3+} в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$	76
3.4.2	Особенности локальной структуры ионов Ce^{3+}/Ce^{4+} в тетраго- нальных твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Nd_2O_3$	81
3.5.	Локальная кристаллическая структура твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3- R_2O_3$ (R - Er, Yb).....	88
3.5.1	Особенности локальной структуры ионов Er^{3+} в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$	88
3.5.2	Особенности локальной структуры ионов Yb^{3+} в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$	98

ГЛАВА 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕ- НИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb).....	102
4.1 Микротвердость и трещиностойкость твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb).....	102
4.2 Механизмы упрочнения в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Yb).....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Диоксид циркония после кристаллизации при охлаждении до комнатной температуры испытывает ряд полиморфных превращений. От температуры плавления 2800°C до температуры 2370°C стабильной является кубическая модификация диоксида циркония. В диапазоне температур от 2370°C до 1160°C является устойчивой тетрагональная структура. Ниже 1160°C образуется моноклинная модификация ZrO_2 .

Наличие тетрагонально-моноклинного перехода, который сопровождается резким увеличением объема, приводит к разрушению материала и ограничивает его использование. Поэтому для практики представляют интерес стабилизированные высокотемпературные фазы ZrO_2 с кубической, либо тетрагональной структурами. Устойчивые кубические и тетрагональные структуры могут быть получены путем кристаллизации ZrO_2 совместно с оксидами 2 и 3 групп Периодической системы. При этом фазовый состав, и как следствие физические свойства материала, будут определяться непосредственно видом и концентрацией стабилизирующего оксида в твердом растворе.

Кубические кристаллы диоксида циркония с концентрацией стабилизирующего оксида $\geq 10\text{мол}\%$ характеризуются высокими значениями показателя преломления ($2.5 - 2.22$), поэтому представляют интерес для оптических приложений. Наличие ионной проводимости при температуре выше 300°C в кубических твердых растворах на основе диоксида циркония позволяет использовать их в качестве электролитических мембран для твердооксидных топливных элементов.

Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), полученный путем введения 2-5 мол.% стабилизирующего оксида, обладает высокой механической прочностью, твердостью и износостойкостью, что обуслав-

ливаает его трибологические применения, а также использование в качестве конструкционного, полирующего и шлифовального материала. Высокая температура плавления (~ 3000 °C) 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.

Одними из первых и наиболее изученных твердых растворов на основе диоксида циркония являются кристаллы и керамика состава $ZrO_2-Y_2O_3$ [1-10]. 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.

Имеется ряд работ [11-13], авторами которых исследовано влияние радиуса редкоземельных ионов на параметры ячейки твердых растворов керамики $ZrO_2-R_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$, где (R - Ce, La, Nd, Sm, Y, Er, Yb). Результаты, представленные в этих работах свидетельствуют о том, что изменения в структуре твердых растворов на основе диоксида циркония, вследствие солегирирования различными оксидами R_2O_3 , влекут за собой и изменения физико-химических свойств данных материалов.

Авторами [14] показано, что при уменьшении радиуса редкоземельного иона в керамике $ZrO_2-R_2O_3$ наблюдалось увеличение электропроводности. В работах [15-17] отмечено, что керамика на основе твердых растворов, солегирированных оксидами редкоземельных элементов с большим ионным радиусом ($ZrO_2-La_2O_3$, $ZrO_2-Gd_2O_3$, $ZrO_2-Sm_2O_3$) обладает более

низкой теплопроводностью по сравнению с керамикой $ZrO_2-Y_2O_3$. Введение в состав керамики в качестве легирующей добавки CeO_2 позволило значительно увеличить ударную вязкость и износостойкость [18-21].

Таким образом, очевидно, что особенности структуры и, следовательно, физические свойства твердых растворов на основе диоксида циркония зависят не только от концентрации стабилизирующего оксида, но и от вида оксида-стабилизатора.

Наряду с широким применением керамики на основе ZrO_2 значительный интерес для практических применений представляют монокристаллы. В отличие от керамики в монокристаллах на основе ZrO_2 отсутствуют поры и межзеренные границы. Кроме того, некоторые механические характеристики монокристаллов имеют более высокие значения по сравнению с аналогичными в керамике того же состава [6, 8].

Следует отметить, что на пористость, размер зерен и межзеренных границ в керамических материалах значительным образом влияют условия синтеза. Вследствие этого разработка высокопрочной керамики на основе твердых растворов диоксида циркония затруднена тем, что даже для керамики одного и того же состава, значения механических характеристик, будут существенным образом зависеть от технологических особенностей синтеза.

К настоящему моменту хорошо изученными и применяемыми на практике являются керамика и кристаллы на основе твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$. Проведенный анализ результатов по исследованию тетрагональных кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ [22-24] свидетельствует о том, что наиболее высокие показатели механических характеристик соответствуют твердым растворам, в которых концентрация оксида иттрия составляет ~ 2.8 мол.%. .

Однако, важным аспектом при разработке новых высокопрочных материалов являются фундаментальные научные исследования, направленные

ные 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 солегирирующего 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 – 2.0мол.% Y_2O_3 -0.8мол.% 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 -2.0мол% Y_2O_3 -0.8мол.% R_2O_3 (R – Ce, Nd, Y, Yb) и установлена её корреляция с величиной трещиностойкости этих кристаллов.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа выполнена с использованием традиционных хорошо зарекомендовавших себя экспериментальных методов исследования.

Исследование двойниковой структуры твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - R_2O_3 (R – Ce, Nd, Er, Yb) осуществлялось методами оптической поляризационной и просвечивающей электронной микроскопии.

Для исследования фазового состава применялись методы рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Осо-

бенности локальной кристаллической структуры ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} изучались с использованием методов оптической спектроскопии.

Исследование механических свойств (микротвердости, трещиностойкости) проводилось методом индентирования. Особенности трансформационного механизма упрочнения в твердых растворах на основе частично стабилизированного диоксида циркония изучались методами индентирования и комбинационного рассеяния света.

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 механиче-

ской нагрузкой, в кристаллах $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%CeO_2$ в ряду твердых растворов ЧСЦ $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%R_2O_3$, (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 $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%CeO_2$ 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) соответствует максимальной величине интенсивности образования моноклинной фазы при тетрагонально-моноклинном переходе, вызванном внешним механическим напряжением.

Степень достоверности результатов

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 высоко-рейтинговых 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 $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ и определению механических характеристик твердых рас-

творов $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ ($R - Ce^{3+}, Nd^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}$). 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

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, аспиран-

тов 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).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях [A1 - A4] в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, включенных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание степени кандидата и доктора наук и тезисах докладов в сборниках трудов [A5 - A12].

[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 / M.A. 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. Ча-

бушкин // 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 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ / 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 $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ (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. Милевич, 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.

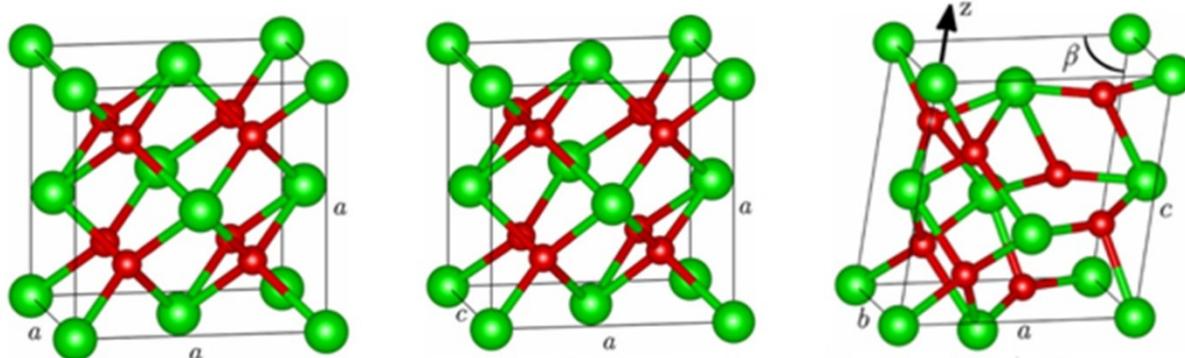
Структура и объем диссертации

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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полиморфные превращения в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ (где R = Y, PЗ ион)

Двуокись циркония имеет три полиморфные модификации. В процессе охлаждения от температуры кристаллизации до 2370°C образуется кубическая модификация ZrO_2 , при дальнейшем понижении температуры в диапазоне $2370 - 1160^\circ\text{C}$ образуются кристаллы с тетрагональной структурой, от 1160°C и ниже устойчивой является моноклинная структура [25-27]. Все указанные для ZrO_2 полиморфные модификации образуются посредством смещения атомов кислорода и циркония (рис.1.1). Кристаллическая решетка кубического, тетрагонального и моноклинного диоксида циркония образована гранецентрированными элементарными ячейками [28]. Атомы циркония располагаются в вершинах и в центре граней элементарной ячейки. Атомы кислорода располагаются по диагоналям куба, между центром куба и вершинами.



(a)- кубическая фаза (Fm3m) $a=b=c= 5.085$	(b)-тетрагональная фаза (P4 ₂ /nmc) $a=b= 5.085, c=5.166$	(c)-моноклинная фаза (P2 ₁ /c) $a= 5.15, b=5.20, c= 5.32$ $\beta= 80^\circ$
---	---	--

Рисунок 1.1 - Кристаллическая структура кубического (а), тетрагонального (б) и моноклинного диоксида циркония (с)

Кубический диоксид циркония имеет типичную флюоритовую решетку, которая относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (рис. 1а). Для данной структуры $a=b=c=5.085$, координационное число циркония по кислороду - 8 [29].

С понижением температуры кубическая фаза становится нестабильной и переходит в тетрагональную. В результате данного перехода происходит смещение ионов кислорода относительно их позиции в структуре флюорита. Координационное число циркония по кислороду при этом не меняется и остается равным 8, однако присутствует небольшое искажение структуры флюорита, вызванное незначительным удлинением по оси c и соответственно изменением параметров решетки тетрагональной фазы по сравнению с кубической: $a=b=5.085$, $c=5.166$, (рис. 1б). Решетка тетрагонального диоксида циркония характеризуется пространственной группой $P4_2/nmc$ [29].

При дальнейшем понижении температуры ниже $1200\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается переход тетрагональной модификация в моноклинную. Данный переход является мартенситным. Моноклинная фаза описывается пространственной группой $P2_1/c$, параметры решетки $a= 5.169$, $b=5.232$, $c= 5.341$, $\beta= 99^\circ$ [26, 30-32]. Координационное число циркония уменьшается до 7. В результате t - m трансформации образуются сдвиговые напряжения и происходит существенное увеличение объема, что приводит к разрушению кристаллов диоксида циркония. Поэтому, с точки зрения практического использования, наибольший интерес представляют твердые растворы на основе ZrO_2 с кубической, либо тетрагональными кристаллическими структурами.

Как было установлено в [28], решетка ZrO_2 может быть устойчивой при определенном соотношении между радиусом катиона и радиусом аниона $r_k/r_a \geq 0.732$. При меньшем значении данного отношения расстояние между ионами кислорода будет мало, и в результате электростатического отталкивания будет происходить искажение структуры. Для ZrO_2 это от-

ношение 0,66. Поэтому для стабилизации структуры необходимо увеличить расстояние между ионами кислорода. Это возможно, при увеличении радиуса катиона (в этом случае цирконий замещается на катион большего радиуса), либо при образовании вакансий в анионной подрешетке (т.е. путем введения аниона, имеющего меньший радиус).

Следует заметить, что процесс стабилизации кубической структуры диоксида циркония зависит не только от радиусов катионов и анионов, но также и от взаимодействия между электронными оболочками ионов, входящих в элементарную ячейку. Поэтому, наиболее эффективными стабилизаторами выступают оксиды структурно подобные ZrO_2 , способные образовывать твердые растворы. В их качестве выступают оксиды редкоземельных и щелочноземельных элементов. Степень стабилизации будет определяться видом стабилизирующего оксида и его концентрацией.

Для стабилизации диоксида циркония одним из первых был применен оксид иттрия (Y_2O_3). Он же является наиболее распространенным стабилизирующим оксидом в настоящее время. Образование твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ сопровождается как увеличением среднего радиуса катиона, так и образованием вакансий в подрешетке кислорода. Первые исследования системы $ZrO_2-Y_2O_3$ были выполнены авторами [25], а фазовая диаграмма предложена в 1951 г. в работе [33]. На данный момент существует большое количество работ по исследованию фазовых диаграмм для системы $ZrO_2-Y_2O_3$. Однако, результаты данных работ не всегда коррелируют между собой. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, возникают сложности в исследовании структуры при температуре свыше $2000^\circ C$. Это связано с тем, что ряд рентгеноструктурных исследований, проведенных на образцах, полученных при быстром охлаждении, являются сложными для интерпретации. Во-вторых, при температуре менее $1200^\circ C$ для данных систем характерна низкая скорость диффузии, вследствие чего сложно добиться равновесия. Также одной из причин противоречивых данных явля-

ется то, что результаты исследований значительным образом зависят от метода и условий синтеза образцов, а также их термической обработки.

На рис. 1.2 представлены наиболее распространенные фазовые диаграммы для системы твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 , полученные авторами [34, 35].

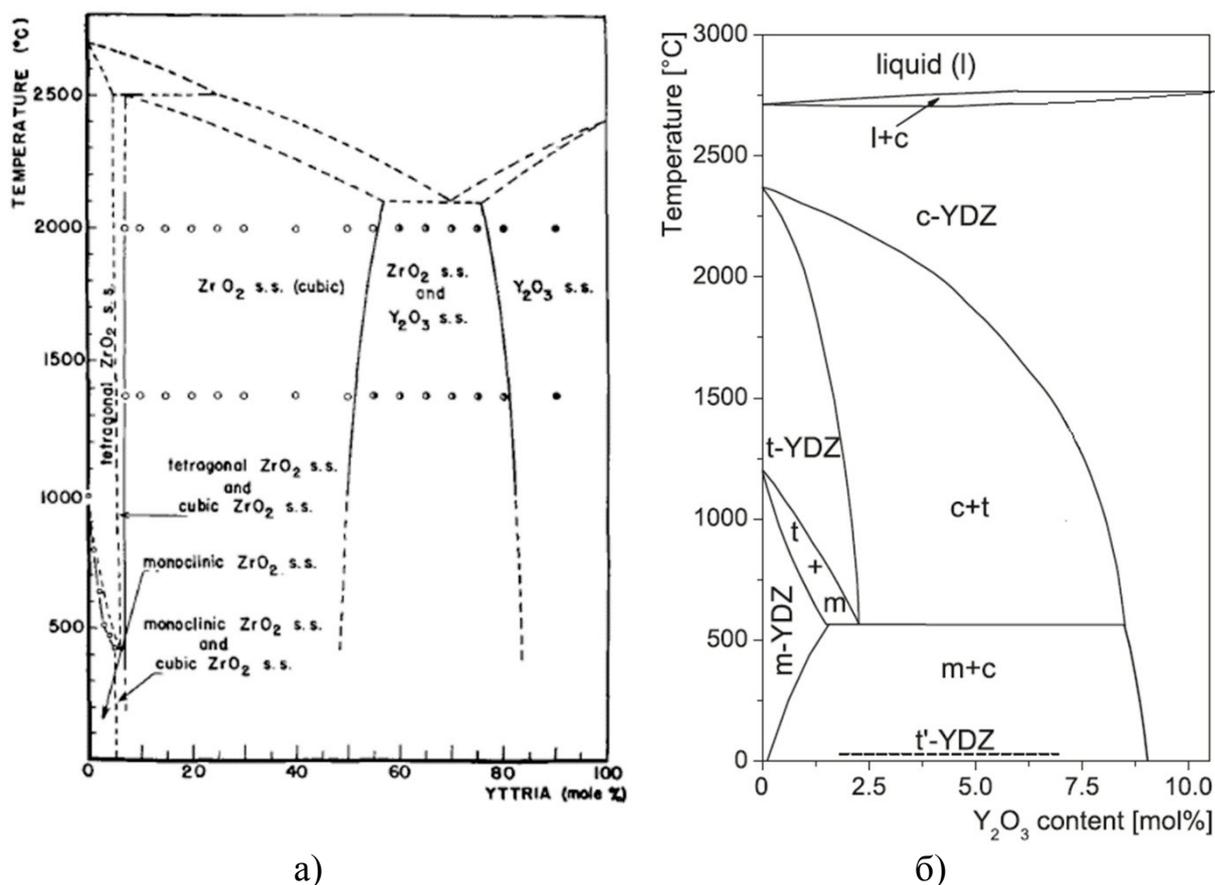


Рис. 1.2. Фазовые диаграммы для бинарной системы твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 , предложенные в работах а - [34], б - [35]

С точки зрения получения материалов на основе ZrO_2 – Y_2O_3 важных для практического применения наиболее интересной является область составов, содержащих от 3 до 40 мол.% Y_2O_3 , где в равновесных условиях твердые растворы не содержат моноклинную фазу. В этой части системы наблюдается ряд сложных фазовых превращений, которые приводят к образованию метастабильных состояний. Особенностью твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 в соответствии с их диаграммой состояния является снижение

температуры фазового $t - m$ перехода при увеличении содержания оксида иттрия.

При достижении температуры, превышающей температуру существования моноклинной фазы, образуется двухфазная ($m + t$) область. За ней следует область, соответствующая тетрагональной трансформируемой t фазе. Если увеличение концентрации стабилизирующего оксида не может предотвратить фазовый $s \rightarrow t$ переход, то в образцах формируются две тетрагональные фазы: трансформируемая t и нетрансформируемая t' . Концентрация стабилизатора в последней выше по сравнению с t фазой, и она характеризуется меньшей величиной тетрагонального сдвига $c/\sqrt{2}a$. В процессе фазового перехода сначала образуется t фаза, а при дальнейшем снижении температуры формируется t' фаза. При дальнейшем увеличении концентрации Y_2O_3 образуется двухфазная область твердого раствора нетрансформируемой тетрагональной фазы t' и кубической s -фазы. В случае концентрации Y_2O_3 более 15 мол.% формируются однофазные кубические растворы со структурой флюорита.

Фазовый состав, и как следствие этого физические свойства материалов на основе диоксида циркония, будут существенным образом зависеть не только от концентрации стабилизирующего оксида в твердом растворе, но и от вида содержащихся в твердом растворе оксидов. В соответствии с этим, большое количество работ посвящено исследованиям, направленным на изучение механизмов и кинетики процесса образования твердых растворов в системах $ZrO_2-R_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R – редкоземельный элемент). Изучение механизмов фазообразования в данных системах является важным аспектом для получения фундаментальной информации о факторах, контролирующих фазовые переходы в системах $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$, что необходимо для синтеза новых межоксидных соединений с заданными свойствами.

Как отмечалось выше, наиболее исследованной к настоящему време-

ни является система $ZrO_2-Y_2O_3$. Имеется значительное число работ, посвященных диаграммам состояний для бинарных систем $ZrO_2-Y_2O_3$ [33-45].

В то же время имеются работы, в которых исследовались процессы фазообразования в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ (где R- редкоземельный элемент). В работе [46] были проведены исследования изменения критической температуры T_c в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$. При данной температуре в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ происходит фазовый переход «порядок – беспорядок». Выше этой температуры катионы Zr^{4+} и R^{3+} в твердом растворе распределены случайным образом. При температуре ниже температуры T_c происходит упорядочение катионов, в результате чего образуется структура пирохлора $R_2Zr_2O_7$. Авторами также было установлено, что температура T_c растет по мере увеличения ионного радиуса R3 иона. Если редкоземельный элемент имеет небольшой радиус, то температура перехода будет настолько низкой, что образование упорядоченной фазы не происходит (этот случай наблюдается в системах твердых растворов на основе оксидов R3 элементов следующих за диспрозием). Многочисленные исследования бинарных систем твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Ce, Nd, Er, Yb) приведены в работах [47-59].

Анализ описанных выше работ по исследованию систем $ZrO_2-R_2O_3$ свидетельствует о том, что размерный фактор R3 элемента играет ключевую роль при образовании твердых растворов замещения. Радиус R3 элемента оказывает значительное влияние на температуру эвтектоидного превращения и диапазон существования однофазного кубического раствора типа флюорита

Однако для целого ряда практических применений, необходимо сочетание нескольких физических свойств, например, высокой прочности с высокой ионной проводимостью или низкой теплопроводностью. Такая комбинация не достижима в двухкомпонентном твердом растворе, но становится реализуемой в трехкомпонентных системах. Поэтому с точки зре-

ния практического использования особый интерес представляют системы тройных твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - R_2O_3 .

При изучении механизма и кинетики процесса образования твердого раствора флюорита в системах ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 - Nd_2O_3 и ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3 , при изменении температуры от 1350 °С до 1650 °С методом количественного рентгеноструктурного анализа было обнаружено влияние вида солегирующего редкоземельного оксида на формирование структуры флюорита этих растворов [60].

В случае тройных систем ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 процесс образования флюорита начинается с одновременного взаимодействия CeO_2 и Y_2O_3 с ZrO_2 , хотя скорость реакции оксида церия с диоксидом циркония происходит быстрее. В системе ZrO_2 - Y_2O_3 - Nd_2O_3 образуется пирохлор $Nd_2Zr_2O_7$, ответственный за процесс образования тройного флюоритового твердого раствора. В системе ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3 в процессе образования тройного твердого раствора происходит конкурентное взаимодействие иттрия и эрбия.

Авторами [61] было проведено систематическое исследование фазовых равновесий в тройных системах ZrO_2 (HfO_2) - Y_2O_3 - Ln_2O_3 . При высоких температурах были составлены фазовые реакции в бинарных системах керамики ZrO_2 - Ln_2O_3 , HfO_2 - Ln_2O_3 , Y_2O_3 - Ln_2O_3 и установлены фазовые равновесия в серии тройных систем HfO_2 - Y_2O_3 - Ln_2O_3 и ZrO_2 - Y_2O_3 - Ln_2O_3 . При изменении ионного радиуса лантаноида (Ln^{3+}), значение которого варьировалось от 0,084 нм для Lu^{3+} до 0,114 нм для La^{3+} было обнаружено, что координаты инвариантных точек в ряду диаграмм ZrO_2 - Ln_2O_3 , HfO_2 - Ln_2O_3 , Y_2O_3 - Ln_2O_3 линейно зависят от ионных радиусов лантаноида. Показано, что температура и состав эвтектической реакции, температура фазового разложения пирохлора, параметры решетки твердых растворов и другие параметры бинарных фаз линейно зависят от ионного радиуса лантаноида. Было обнаружено, что различие в фазовых соотношениях и топо-

логии трехфазных фазовых диаграмм также определяется ионным радиусом лантаноида.

Наряду с исследованиями влияния легирующей примеси на механизмы и кинетику процесса образования твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R – редкоземельный ион) в ряде работ отмечено влияние легирования оксидами R_2O_3 на параметры кристаллической структуры.

Авторами [62] были проведены исследования влияния ионного радиуса катионов лантаноидов на параметры решетки твердых растворов ZrO_2 , полученных методом твердофазной реакции при легировании оксидами Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 и Yb_2O_3 для составов с концентрацией от 0 до 25 мол.%. Данные порошковой рентгеновской дифракции твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ были проанализированы методом Ритвельда. Авторы отмечают, что при синтезе керамики $ZrO_2-R_2O_3$ методом твердофазной реакции область образования тетрагональных фаз ограничена пределом растворимости при температуре спекания. Параметры решетки тетрагональных фаз меняются нелинейно в зависимости от содержания R_2O_3 , что обусловлено особенностями синтеза, т.к. образцы, полученные методом твердофазной реакции могут иметь сложные микроструктуры и содержать включения стабилизирующих оксидов из-за неполных реакций и/или неполного тушения. В случае кубической фазы параметры решетки имеют линейную зависимость от концентрации R_2O_3 . Это говорит о том, что ZrO_2 и R_2O_3 образуют химически однородный полный твердый раствор в области кубической фазы. Тангенс угла наклона параметров решетки кубической фазы в системе $ZrO_2 - R_2O_3$ изменяется не линейно и можно выделить две области, в зависимости от ионного радиуса R^{3+} , как показано на рисунке 1.3.

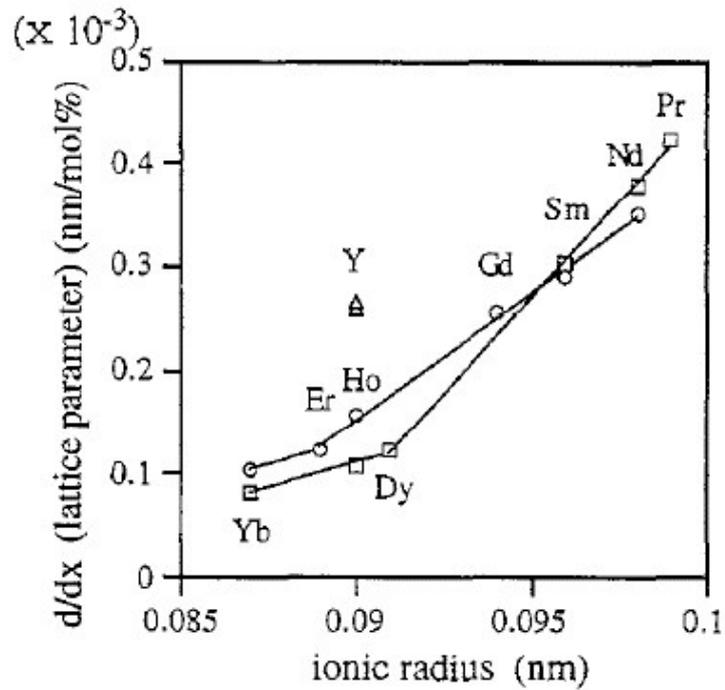


Рисунок 1.3 - Зависимость параметра решетки кубической фазы от ионного радиуса R^{3+} (\square – [62], \circ – [12], Δ – [14])

Выполненный анализ научной литературы, позволяет сделать вывод о том, что большое влияние на процесс стабилизации и фазовые превращения в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R – редкоземельный ион) оказывает не только концентрация стабилизирующих оксидов, но и вид оксида-стабилизатора. Кроме того, авторы многих научных публикаций отмечают, что общие закономерности фазовых реакций, присущие этим системам, также зависят от радиусов соответствующих ионов.

1.2 Структура и фазовый состав твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Y, Pz$ ион)

Для практических применений большой интерес представляют материалы на основе тетрагональных твердых растворов диоксида циркония, которые сочетают в себе прочность, химическую инертность, стойкость к агрессивным средам в широком интервале температур.

Согласно фазовым диаграммам, при концентрации стабилизирующих оксидов R_2O_3 от 2 до 5 мол.%, можно получать кристаллы и керамику, которые характеризуются тетрагональной структурой – частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ). Формирование тетрагональной структуры в керамике обусловлено такими параметрами как химический состав, плотность, размер зерен и температурные условия синтеза. При направленной кристаллизации в холодном контейнере получение тетрагональных кристаллов будет определяться видом и концентрацией стабилизирующих оксидов, а также температурным режимом.

В процессе синтеза материалов частично стабилизированного диоксида циркония могут образовываться две тетрагональные фазы: трансформируемая t фаза, которая подвержена мартенситному $t \rightarrow m$ переходу в моноклинную и нетрансформируемая t' фаза, которая не испытывает данный переход [63-68]. Фазы t и t' отличаются друг от друга содержанием оксида иттрия, значением параметра тетрагональности $c/\sqrt{2}a$ и объемом элементарной ячейки.

Измеренное авторами [69] значение степени тетрагональности $c/\sqrt{2}a$ для t' фазы составило 1.006, а для t фазы – 1.016. Исследования, проведенные в работах [70-72] показали, что значение $c/\sqrt{2}a$ для нетрансформируемой фазы изменяется от 1.001 до 1.007, а для трансформируемой фазы варьируется в диапазоне от 1.011 до 1.016.

Различие в параметрах решетки и объемах элементарных ячеек для t и t' фаз, объясняется тем, что в них растворено разное количество оксида иттрия (таблица 1.1), вследствие чего отличается и содержание положительно заряженных вакансий [73]. Благодаря меньшему числу кислородных вакансий t фаза подвержена трансформации в моноклинную при воздействии внешних механических напряжений.

Таблица 1.1 - Содержание Y_2O_3 в t и t' кристаллов ЧСЦ [73]

Y_2O_3 мол. %	Содержание Y_2O_3 в t фазе, мол. %	Содержание Y_2O_3 в t' фазе, мол. %
2.8	2.6	5.0
3.2	2.7	5.6
3.7	2.8	5.7
4.0	2.9	5.8

Переход из более симметричной кубической фазы в менее симметричную тетрагональную фазу типа $m3mF4 \rightarrow mmm$, согласно классификации проведенной в работе [74], является пара-ферроэластичным. По аналогии с сегнетоэлектриками и ферромагнетиками Айзу впервые ввел термин «ферроэластичность», а также общий термин «ферроик», который объединил материалы, обладающие сегнетоэлектрическими, ферромагнитными или ферроэластичными свойствами.

Ферроэластичные свойства материалов на основе диоксида циркония обусловлены тем, что напряжения, образующиеся в результате $c \rightarrow t$ перехода снимаются не за счет образования дислокаций, а посредством двойникования. Так как двойникование возможно по трем взаимно перпендикулярным направлениям (x, y, z) формируются три энергетически эквивалентные ориентационные состояния двойников. Эти состояния обладают собственным значением спонтанной деформации и могут «переключаться» под действием внешнего напряжения. Проводя параллель с ферро- и сегне-

тоэластиками, ряд авторов при описании двойниковой структуры материалов на основе ЧСЦ часто используется термин «домен».

Структура двойников (доменов) определяется симметрией исходной кубической и образовавшейся тетрагональной фаз. На основании теории групп структурные и кристаллографические аспекты сегнетоэластичности были исследованы авторами [75-79].

Исследование процессов формирования доменной двойниковой структуры в t' -фазе впервые проводилось на поликристаллических образцах ZrO_2 -8вес.% Y_2O_3 с использованием ПЭМ [80].

В исследуемой керамике зарождение двойников происходило в сильно напряженных областях, например, на границах зерен. Если зерно ориентировано таким образом, что его оси совпадают с осями X, Y и Z, как показано на рис. 1.4 (а), то ось c двойника параллельна оси Z. Такие двойники относятся к варианту двойников I. Для двойников варианта I невозможно двойникование по плоскости $\{110\}$, поскольку данная плоскость является плоскостью симметрии тетрагональной решетки, но возможно двойникование по плоскостям $\{101\}$ и $\{011\}$.

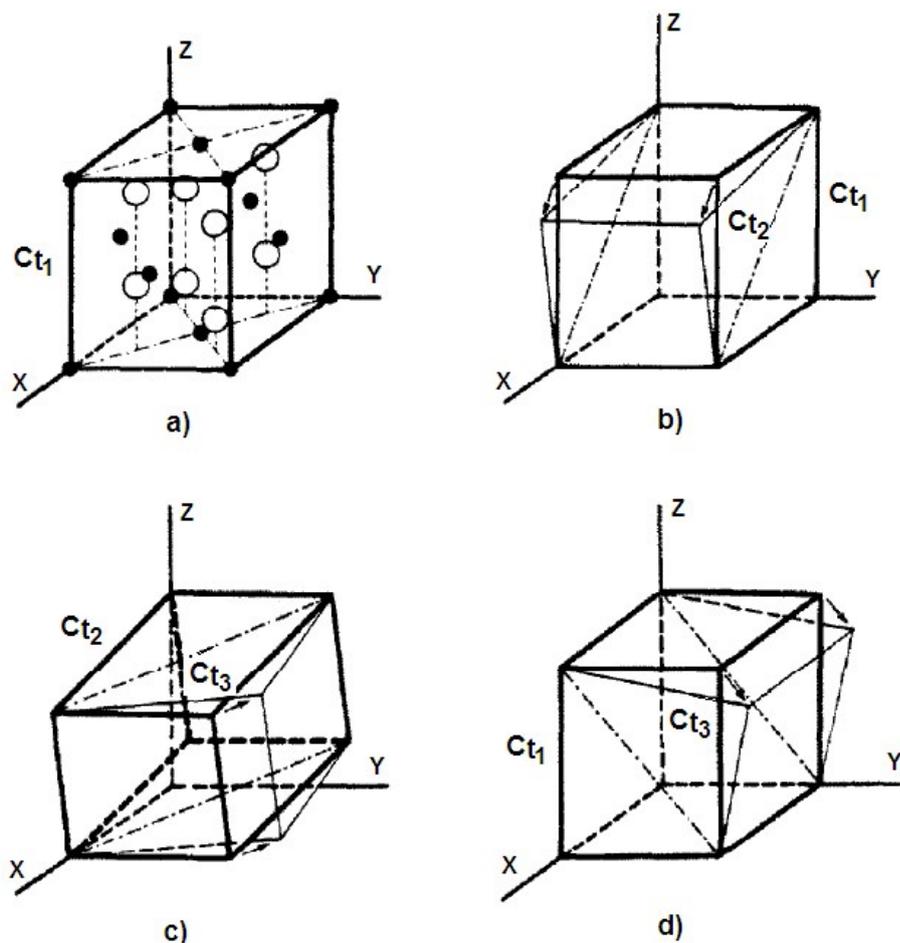


Рисунок 1.4 - Схематическое изображение процесса двойникования в тетрагональном ZrO_2 . Стрелки указывают направление и последовательность двойникования

Если двойникование происходит по плоскости $\{101\}$ в направлении $\langle 101 \rangle$ варианта I, то оси a и c образовавшегося двойника изменят ориентацию по отношению к исходному варианту как изображено на рис.1.4 (b) и образуется вариант двойников II. При этом ось c для двойников варианта II будет иметь ориентацию параллельно оси X с небольшим угловым отклонением, которое показано на рис.1.4 (b) маленькими стрелками. Такие двойники представляют собой большие первичные полосы двойников, которые можно видеть на изображениях ПЭМ (рис.1.5).

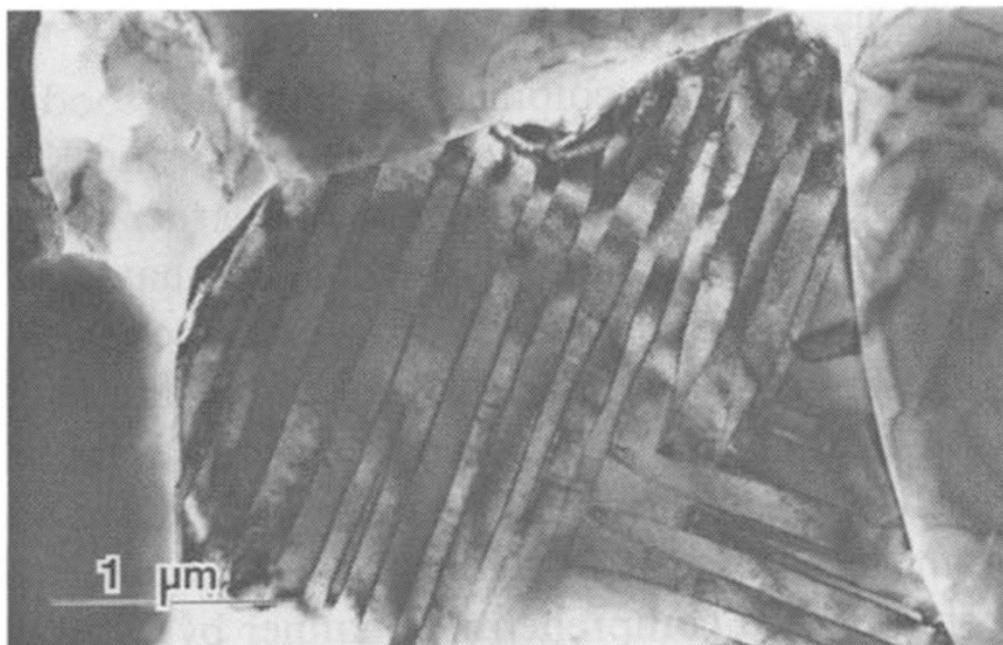


Рисунок 1.5 – Изображение двойников в t' -фазе в поликристаллическом ZrO_2 -8 вес.% Y_2O_3 , полученные методом светлопольной электронной микроскопии [80]

Если внутренние напряжения все еще достаточно высоки, возможно вторичное внутреннее двойникование варианта II, в результате чего меньшие двойники будут находиться в первичных двойниковых полосах. Двойникование в варианте II приводит к образованию двойников варианта III, ось c которых практически параллельна оси Y (рис.1.4 (с)). Однако вариант III также может быть образован двойникованием варианта I относительно плоскости $\{011\}$, как показано на рис.1.4 (d). Два возможных механизма образования двойников согласно варианту III приводят к взаимно противоположным угловым отклонениями оси c данного двойника от оси Y .

Дальнейшие исследования керамики на основе диоксида циркония показали, что варианты тетрагональных доменов t_1 , t_2 и t_3 (в соответствии с тем, какая из осей x , y или z параллельна оси c домена) образуют так называемые колонии [81]. В соответствие с тем, какими вариантами доменов образована колония, были введены соответствующие обозначения: $C_1=$

t_1/t_2 , $C_2 = t_1/t_3$ и $C_3 = t_2/t_3$. Колонии, в свою очередь, формируют регулярную трехмерную пространственную структуру. На рис. 1.6 изображены структуры колоний, характерные для кристалла ZrO_2 -3мол% Y_2O_3 . Двойники внутри колоний разделены характерными плоскостями $\{110\}$, которые являются плоскостями двойникования. Колонии характеризуются столбчатой структурой, вытянуты вдоль направления $\langle 111 \rangle$ и связаны между собой по плоскостям $\{110\}$, которые являются плоскостями двойникования для прилегающих доменов из соседних колоний.

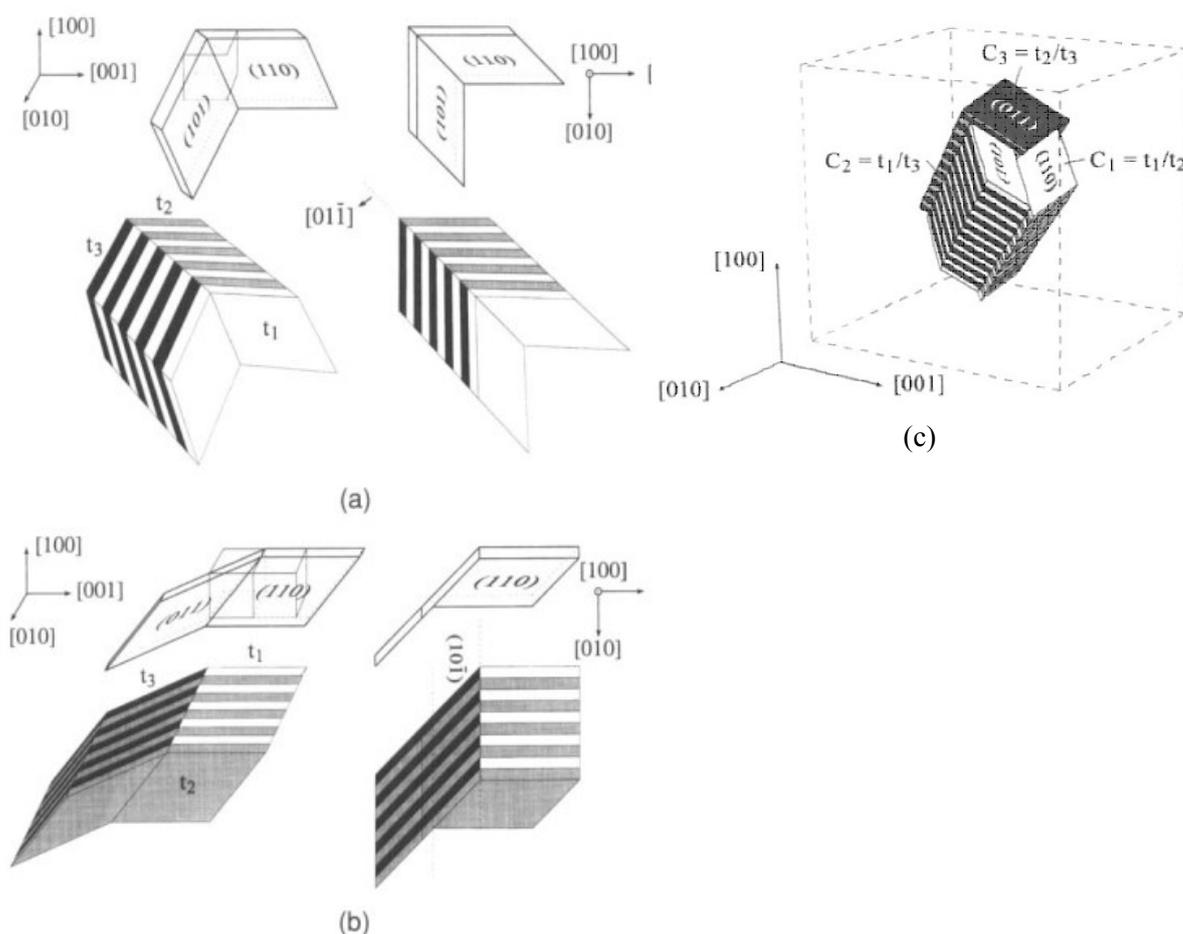


Рисунок 1.6 - Схематическое изображение структуры колоний (а) и (b) и трехмерная модель (с) пространственного расположения колоний вытянутых вдоль направления $\langle 111 \rangle$

Многочисленные исследования доменной структуры керамики на основе тетрагональных твердых растворов диоксида циркония приведены в работах [82-86].

Анализ большого числа литературных источников свидетельствует о том, что особенностью микроструктуры тетрагональных твердых растворов диоксида циркония является наличие сложной иерархичной двойниковой структуры, которая может содержать множественные первичные и вторичные двойниковые полосы. В случае, когда напряжения достаточно высоки, размеры вторичных двойников будут такими же, как и первичных.

Дальнейшие экспериментальные исследования доменной двойниковой структуры проводились на кристаллических образцах методами просвечивающей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света [3, 87-89].

Авторами [3] было установлено, что размер доменов в кристаллах ZrO_2 -3мол% Y_2O_3 составляет 50 нм, и располагаются они вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в габитусной плоскости $\{100\}$.

Более детальные исследования наноразмерной двойниковой структуры концентрационной серии тетрагональных кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены в работе [22]. Полученные изображения наглядно демонстрируют, что исследуемые кристаллы характеризуются сложной структурой двойников (рис. 1.7), габитус и размер которых изменяется в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида.

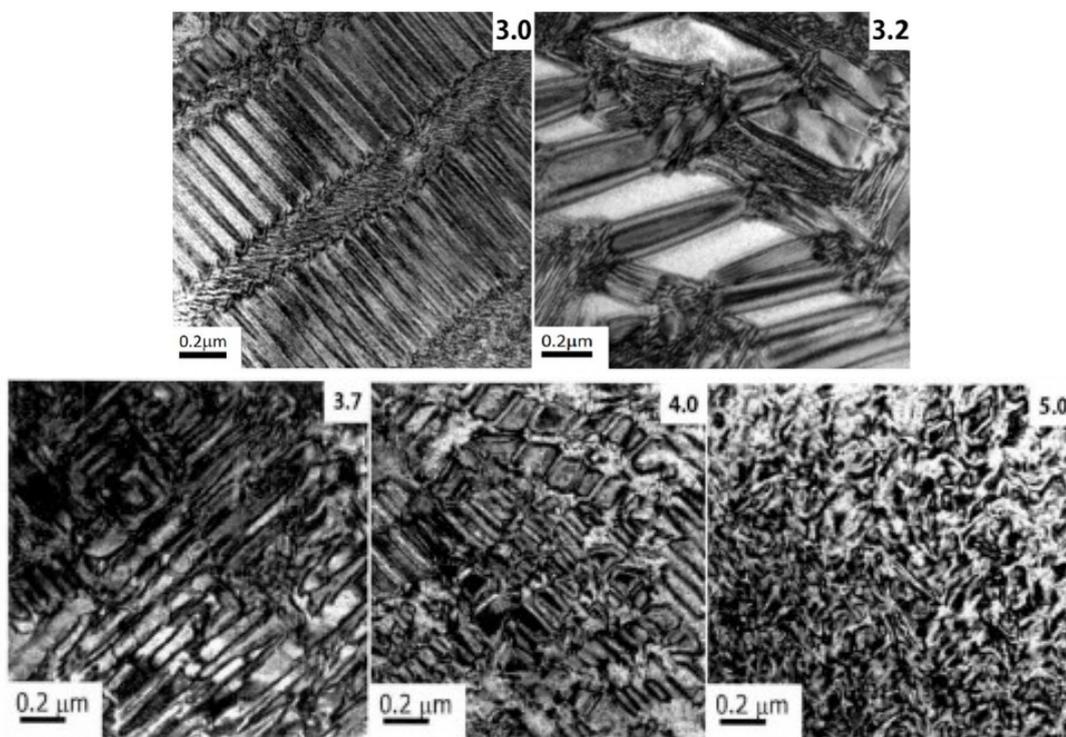


Рисунок 1.7 - Вид двойниковых доменов в кристаллах ЧСЦ с концентрацией стабилизирующих оксидов 3.0мол.% Y_2O_3 , 3.2 мол.% Y_2O_3 , 3.7мол.% Y_2O_3 , 4.0мол.% Y_2O_3 , 5.0мол.% Y_2O_3

Для концентрацией Y_2O_3 от 2.8 до 3.2 мол. % наблюдаются двойники первого, второго, третьего порядка. Каждый из двойников при этом содержит внутри двойники следующего порядка. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси (3.7-5.0 мол.%), двойниковая структура становится более мелкой и однородной. Данный факт, авторы объясняют тем, что при более высоких концентрациях Y_2O_3 , в процессе охлаждения при кристаллизации двойникование происходит одновременно и локализуется в небольших объемах. Следует отметить, что, несмотря на то, что двойники имеют небольшую разориентацию (не более двух угловых градусов) относительно друг друга, ориентационное соотношение кубического монокристалла сохраняется.

1.3 Особенности локальной структуры твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Y, R^3$ ион)

Процесс стабилизации кристаллов на основе диоксида циркония наряду с образованием двойниковой структуры сопровождается формированием большого числа анионных вакансий. Из-за разной валентности Zr^{4+} и R^{3+} в структуре образуются кислородные вакансии (V_0). Изменение структуры твердых растворов на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида R_2O_3 влияет на строение ближайшего окружения катионных узлов решетки, в которых расположены ионы Zr^{4+} и R^{3+} . Различное расположение V_0 в ближних к катиону координационных сферах обуславливает многообразие различных вариантов локальной структуры катионных узлов.

В научных публикациях нет единого мнения об относительном расположении кислородных вакансий в ближайшем окружении ионов $R^{3+}(Y^{3+})$, либо Zr^{4+} , а также факторах, от которых зависит это расположение. Вауер с соавторами [90] выдвинули предположение о том, что в диоксиде циркония с кубической структурой ионы кислорода координируются вокруг катиона преимущественно в восьмивершинниках, а также в семи- и шестивершинниках. Авторы работы [91] из экспериментов по рассеянию нейтронов установили, что Y^{3+} находится в положении NN (Nearest Neighbors), т.е. вакансии расположены в первой координационной сфере по кислороду, однако авторы [92, 93] проанализировав данные, полученные методом EXAFS пришли к выводу, что вакансии занимают позиции во второй координационной сфере, т.е. ионы Y^{3+} находятся в положения NNN (Next Nearest Neighbors).

Zacate и др. [94], используя модель Борна, показали, что степень релаксации кислородной подрешетки, окружающей вакансию, зависит от отношения ионного радиуса катиона легирующей примеси и Zr^{4+} . Авторы

как экспериментальных работ [95, 96], а также работ по моделированию структуры $ZrO_2-Y_2O_3$ [97-99] полагают, что наиболее вероятными являются позиции кислородных вакансий в более далеких координационных сферах NNN.

Эффективным методом при рассмотрении структурных особенностей в смешанных иттриевых оксидных системах, а именно, в случае многоцентровых соединений является анализ спектров поглощения и люминесценции редкоземельных ионов. Для ионов переходных и РЗ металлов в кристаллах характерны полосы поглощения и люминесценции в ближней ИК области спектра, видимой и ультрафиолетовой областях. Анализ соответствующих спектров поглощения и люминесценции позволяет выявить изменения окружения вокруг примесных ионов. Таким образом, R^{3+} примесные ионы в твердых растворах на основе диоксида циркония, могут выступать в роли оптического зонда, с помощью которого возможно исследование особенностей структуры, связанных с близко- и дальнедействующим упорядочением.

Одними из первых были работы, где в качестве оптического зонда в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ выступали ионы Eu^{3+} [100-102].

В работе [100] был проведен анализ спектров люминесценции европия в системах $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ при селективном возбуждении лазером на красителе. Основным результатом данной работы заключается в следующем: при изменении концентрации стабилизирующего оксида в твердом растворе $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$, ($x = 0.04, 0.05, 0.10, 0.18$) наблюдаются три типа оптических центров ионов Eu^{3+} , которые различаются расположением кислородных вакансий в ближайшем окружении ионов Eu^{3+} (рис.1.8). I тип центров соответствует ионам Eu^{3+} , в ближайшем окружении которых расположена одна кислородная вакансия (CN7) (рис. 1.8 а). В этом случае точечная симметрия ионов Eu^{3+} соответствует симметрии C_{3v} . Ионы Eu^{3+} , у которых отсутствуют кислородные вакансии в первой координационной сфере, но

существуют вакансии во второй координационной сфере (CN8), характеризующиеся локальной симметрией C_1 , выделены авторами как тип центров II (рис. 1.8 б). Ионы Eu^{3+} , расположенные в центре куба, образованного шестью атомами кислорода и двумя вакансиями вдоль диагонали грани (рис. 1.8 в) относятся к оптическим центрам III.

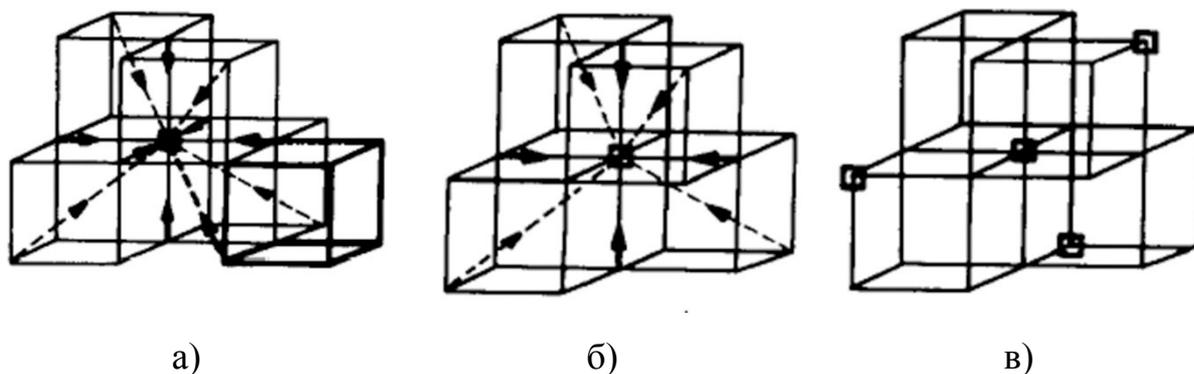


Рисунок 1.8 - Три типа оптических центров ионов Eu^{3+} в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$: а) I тип центров ионов Eu^{3+} (CN7) б) II тип центров ионов Eu^{3+} (CN8), в) III тип центров ионов Eu^{3+} (CN6)

Авторами работы [103] на основании результатов время разрешенной и селективной спектроскопии в кристаллах стабилизированного диоксида циркония были выделены два типа оптических центров ионов Er^{3+} , различающихся положением вакансий по кислороду. В спектрах поглощения $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} , зарегистрированных при температуре $T=10$ К, были выявлены полосы поглощения, соответствующие ионам Er^{3+} с разной симметрией локального окружения (рис. 1.9 а). Из анализа спектров люминесценции, полученных с использованием селективного лазерного возбуждения с различным временным разрешением (рис. 1.9. б,с), авторы выделили следующие типы оптических центров ионов Er^{3+} :

1) оптические центры CN7 ионов Er^{3+} , расположенные в кристаллическом поле с более низкой симметрией, имеющие кислородную вакансию

в ближайшем окружении и характеризующиеся меньшим временем жизни (70 ± 10 мкс);

2) более высоко симметричные оптические центры CN8 ионов Er^{3+} , с временем жизни 130 ± 5 мкс, которые находятся в центре кислородного восьмивершинника, не искаженного наличием вакансий в ближайшем окружении. Результаты данного исследования согласуются с результатами, полученными ранее в [104].

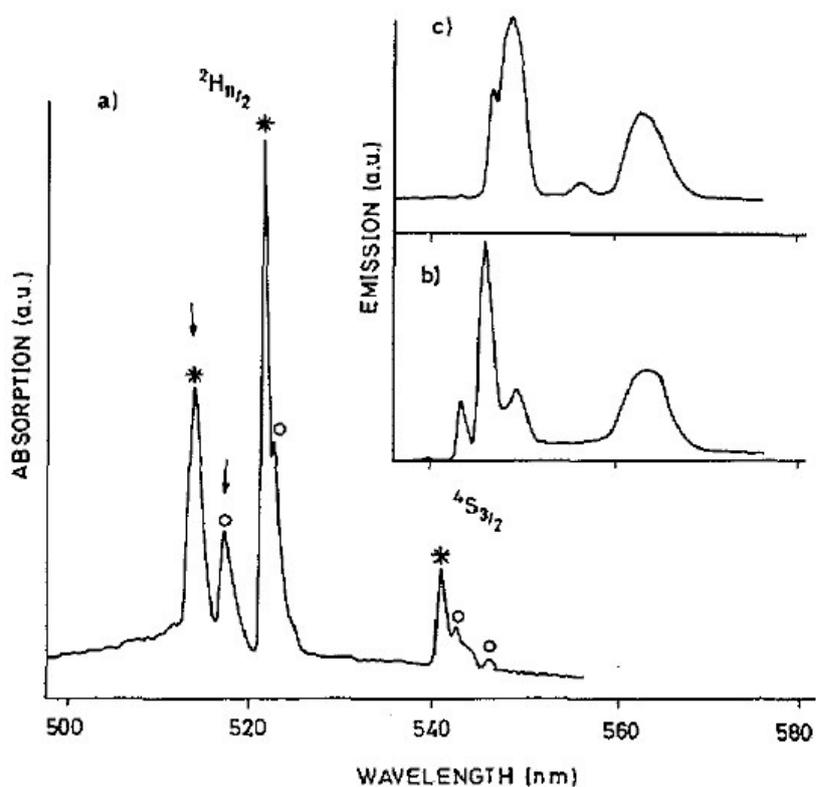


Рисунок 1.9 - (а) Спектр поглощения для переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах YSZ:Er , $T = 10$ К. * - линии, соответствующие CN8 центрам, $^{\circ}$ - линии, соответствующие CN7 центрам. На вставке изображены спектры люминесценции с уровня ${}^4S_{3/2}$ для двух типов центров ионов Er^{3+} с различным временем задержки; (b) – центры, имеющие координацию CN8, (c) - центры, имеющие координацию CN7.

В работах [105, 106] исследовались спектроскопические характеристики кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$. Неоднородно уширенные спектры поглощения и люминесценции центров ионов Yb^{3+} в данных кристаллах ав-

торы объясняют присутствием в них нескольких типов оптических центров. На основании спектров поглощения, а также используя данные селективной и время разрешенной лазерной спектроскопии удалось выделить оптические центры ионов Yb^{3+} , различающихся симметрией локального кристаллического поля. Соответствующие линии в спектрах поглощения и люминесценции были обозначены как А, В и С (рис.1.10). Тип центров А соответствует ионам Yb^{3+} в центре восьмивершинника с кубической (тетрагональной) симметрией, не искаженного наличием анионных вакансий во второй координационной сфере. Линия В принадлежит ионам Yb^{3+} в центре восьмивершинника с вакансией кислорода во второй координационной сфере. Ионам Yb^{3+} в центре семивершинника в кристаллическом поле тригональной симметрии в спектрах соответствует С линия.

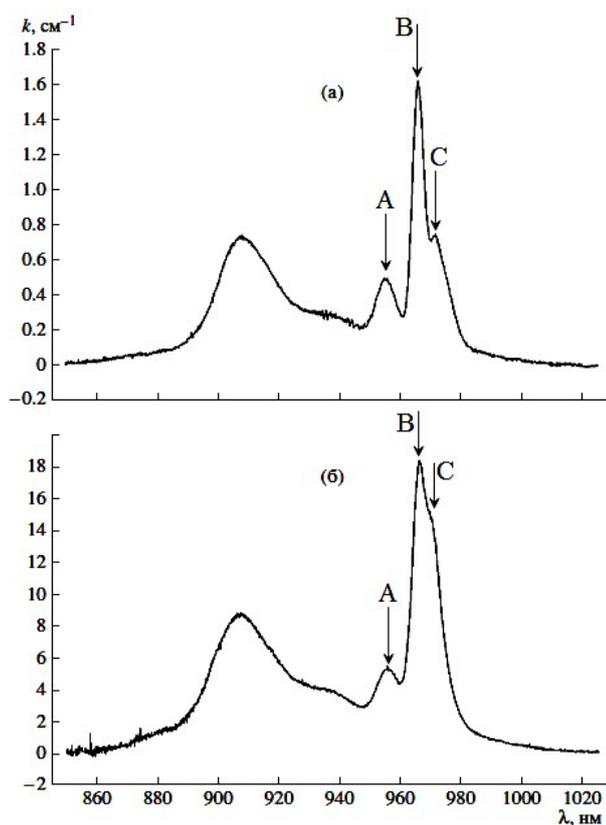


Рисунок 1.10 - Спектры поглощения кристаллов $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ при $T = 300 \text{ K}$: (а) кристалл $\text{ZrO}_2 - 12\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 0.3\text{мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3$,
(б) кристалл $\text{ZrO}_2 - 10\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 4\text{мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3$

Аналогичные типы примесных центров ионов Nd^{3+} были выявлены в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [107]. Результаты селективной лазерной спектроскопии и анализ кривых затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ ионов Nd^{3+} позволили выделить три основных типа центров ионов Nd^{3+} в кристаллах кубического диоксида: ионы Nd^{3+} в ближайшем окружении которых расположены 8 ионов кислорода и отсутствуют вакансии во второй координационной сфере, ионы Nd^{3+} , имеющие вакансии во второй координационной сфере и ионы Nd^{3+} , которые имеют одну вакансию в ближайшей координационной сфере.

1.4 Механические свойства твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R - редкоземельный ион)

Разработка высокопрочной и высоковязкой керамики в середине прошлого столетия вызвала интерес к исследованию механических свойств материалов на основе диоксида циркония. Результаты этих исследований показали, что эффективными материалами с уникальными прочностными свойствами являются тетрагональные твердые растворы на основе ZrO_2 , солегированные оксидами редкоземельных и переходных элементов. Структурные изменения, возникающие в результате введения в состав твердых растворов на основе диоксида циркония ионов с различными ионными радиусами, позволяют влиять на физико-механические характеристики.

Одним из первых было выполнено исследование керамики на основе диоксида циркония, стабилизированной CaO, получившей название «керамической стали» [108]. Позднее авторами [109] сообщалось о том, что керамика $ZrO_2-Y_2O_3$ характеризуется более высокими механическими характеристиками по сравнению с ZrO_2-CaO . Эти работы инициировали дальнейшие исследования материалов на основе диоксида циркония с целью поиска оптимальных составов и условий синтеза.

О том, что введение в состав твердых растворов на основе диоксида циркония различных солегирующих оксидов влияет на их физические характеристики, также свидетельствуют данные таблицы 1.2.

Таблица 1.2 - Физико-механические свойства кристаллов и керамики на основе ZrO_2

	Плотность, кг/м ³	Модуль упругости, ГПа		Предел прочности, ГПа	Коэффициент трещиностойкости, K_{Ic} , Мпа·м ^{1/2}
		динамический E_d	статический E_s		
Керамика					
3Y-PSZ [110]	5.99	209	205	1020	9.5
3.3Mg-PSZ [111]	5.70	-	207	550	5.6
3.0Mg-PSZ [111]	5.32	182	160	144	3.4
9Ce-PSZ [112]	6.01	176	175	177	-
Кристаллы					
3Y-PSZ [110]	6.04	190	175	540	9.4
3.0Mg-PSZ [113]	5.71	206	-	526	9.7
3Y-0.3Tb-PSZ [114]	6.06	353	334	1610	9.9
10Y-FSZ-K [115]	5.87	335	327	224	2.0

Поиск оптимальных составов керамических материалов на основе твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$, обладающих наиболее высокими прочностными характеристиками, затруднен, т.к. вязкость разрушения будет существенно зависеть не только от химического состава, но и от метода получения и размеров зерна. Влияние размера зерна на значения твердости и трещиностойкости керамики на основе $ZrO_2-R_2O_3$ исследовано в научных публикациях [109, 116-122]. Авторами [120] было установлено, что при увеличении размера зерна возрастала вязкость разрушения тетрагональной керамики ZrO_2-CeO_2 . Этот результат объясняется тем, что в образцах с большим размером зерен наблюдалось более эффективное образование моноклинной фазы в результате индуцированного напряжением $t \rightarrow m$ преобразования (рис. 1.11).

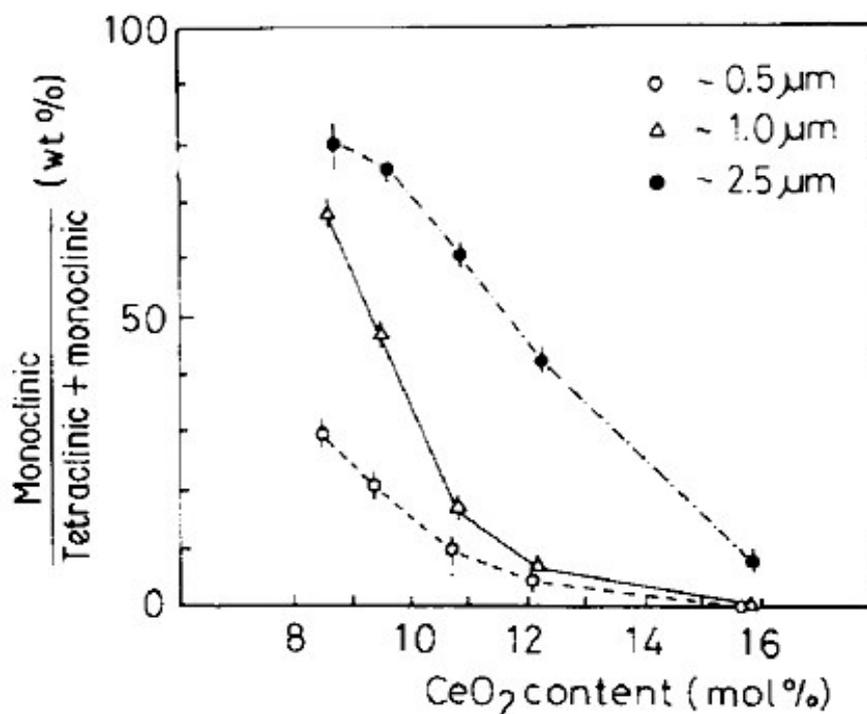


Рисунок 1.11 - Зависимость относительного содержания моноклинной фазы в результате индуцированного $t \rightarrow m$ перехода от концентрации CeO_2 и размера зерна

Для монокристаллов, выращенных методом направленной кристаллизации в холодном контейнере, на механические характеристики будут оказывать влияние особенности фазового состава, который определяется выбором вида и концентрации стабилизирующих оксидов.

При исследовании микротвердости концентрационной серии кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($R - \text{Eu, Gd, Yb}$) выявлено, что микротвердость имеет максимальное значение в области концентраций 5-7 мол.% R_2O_3 , что соответствует границе перехода в область кубических однофазных твердых растворов [8]. Уменьшение твердости материалов на основе диоксида циркония было связано с увеличением содержания тетрагональной и моноклинной фаз. Это объясняется тем, что включения тетрагональной фазы снимают напряжения за счет фазового $t \rightarrow m$ перехода и двойникования [123].

Однако, именно наличие в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ инициированного внешним воздействием тетрагонально – моноклинного перехода позволяет обеспечить повышенную прочность и вязкость разрушения данных материалов [124-126].

В тетрагональных кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$, в составе которых присутствовали как трансформируемая (t), так и нетрансформируемая (t') тетрагональные фазы, установлено снижение значения вязкости разрушения при увеличении концентрации от 2.5 до 5 % (мол.) Y_2O_3 [22, 23,]. По мнению авторов, это связано с изменением соотношения t и t' фаз при изменении концентрации стабилизирующего оксида. Уменьшение значения трещиностойкости обусловлено уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы. Наиболее высокие значения вязкости разрушения были получены для составов, содержащих 2.8 мол. % Y_2O_3 .

В работах по изучению физико-механических свойств тетрагональных монокристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ отмечено влияние анизотропии на экспериментальные значения микротвердости и вязкости разрушения [9, 127-131]. При исследовании трещиностойкости кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ методом микроиндентирования [132], максимальное значение трещиностойкости $13.5 \text{ Мпа} \cdot \text{м}^{1/2}$ было получено на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$, а минимальное значение $9.3 \text{ Мпа} \cdot \text{м}^{1/2}$ — при направлении диагоналей индентора $\langle 110 \rangle$. Данный факт авторы связывают с максимальным содержанием моноклинной фазы вблизи отпечатка индентора на плоскости {100} при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$.

Таким образом, анализ литературных источников позволяет сделать вывод о том, что поиск составов твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ с улучшенными механическими характеристиками является сложной и нетривиальной задачей, требующей комплексного подхода. Для керамических материалов оптимизация состава осложняется неоднозначностью эксперимен-

тальных данных для образцов, полученных разными методами и влиянием зеренной структуры. В случае тетрагональных кристаллов на прочностные свойства в первую очередь будут влиять, химический и фазовый состав, а также кристаллографическая ориентация.

1.5 Механизмы упрочнения в твердых растворах частично стабилизированного диоксида циркония

Высокие прочностные характеристики частично стабилизированного диоксида циркония обусловлены двумя основными механизмами упрочнения: трансформационным и ферроупругим.

Первоначально высокая прочность и вязкость разрушения материалов на основе тетрагонального диоксида циркония объяснялась исключительно трансформационным упрочнением. Действие данного механизма основано на том, что продвигающаяся микротрещина индуцирует тетрагонально-моноклинный переход. В процессе трансформации тетрагональной фазы в моноклинную происходит поглощение энергии напряжений, и образование моноклинной фазы, удельный объем которой больше, чем тетрагональной, что также способствует сжатию продвигающейся микротрещины. При этом образование моноклинной фазы происходит не произвольно, а при учете кристаллографического соответствия между исходной тетрагональной и образующейся моноклинной решетками, которое схематично изображено на рис. 1.12.

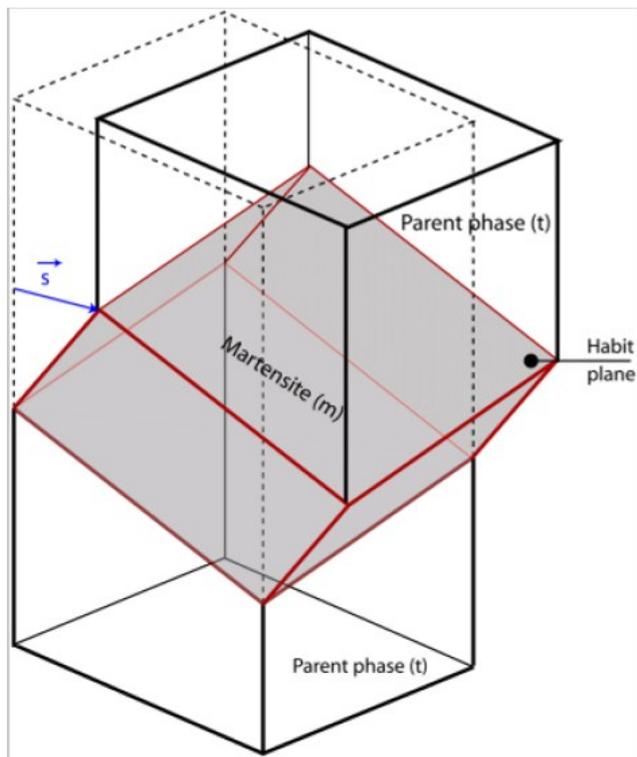


Рисунок 1.12 - Схематическое изображение кристаллографического соответствия исходной тетрагональной и образованной в результате тетрагонально-моноклинного перехода моноклинной фазой [133]

Для тетрагонально-моноклинной трансформации существует три возможных соответствия, которые зависят от того, какая ось образовавшейся моноклинной фазы соответствует исходной оси «с» тетрагональной фазы. Тетрагональная ось «с» (c_t) может стать осью «а», «b» или «с» фазы моноклинной фазы (a_m , b_m или c_m), на основании чего существует три соответствия, обозначенные как А, В или С [134].

Из таблицы 1.3 видно, что в случае соответствия А, когда ось c_t становится осью a_m и соответствия В, когда ось c_t становится осью b_m , наблюдается наибольшее рассогласование между параметрами тетрагональной и моноклинной решеток и, следовательно, наибольшая деформация [134]. Однако при соответствии В, разница между c_t и b_m – минимальна, т.е. преобразование в этом случае, происходит с наименьшим сдвигом решетки. Поэтому, в экспериментально наблюдаемых $t \rightarrow m$ преобразованиях для

образцов Y-TZP, Ce-TZP, Mg-TZP соответствие типа А встречается редко. Наилучшее соотношение между осью c_t исходной тетрагональной и осью c_m образующейся моноклинной фазы наблюдается для соответствия С, что приводит к наименьшей деформации (см. таблицу 1.3)

Таблица 1.3 Возможных кристаллографические соответствия между осями a_m, b_m, c_m образовавшейся моноклинной фазы и осями a_t, c_t исходной тетрагональной фазы

	Соответствие	Материал			
		Y-TZP	Y-TZP	Ce-TZP	Mg-TZP
	А	1.04398	1.04391	1.04870	1.0596
	В	1.04310	1.03920	1.04926	1.06688
	С	1.0	1.0	1.0	1.0
b_m/c_t		0.9988	1.00083	0.99866	0.99022
b_m/a_t		1.01444	1.001776	1.01736	1.01033
$(c/a)_t$		1.01561	1.01690	1.01872	1.02031
Экспериментально наблюдаемое соответствие		В	А, В, С	В, С	С

Авторы работы [135], используя методы рентгеновской дифракции, оптической металлографии и просвечивающей электронной микроскопии при исследовании $t \rightarrow m$ трансформации в керамике Y-TZP получили следующие результаты. Образованные в результате тетрагонально-моноклинного перехода двойники моноклинной фазы имели габитусную плоскость $(301)_m$, и ориентационные отношения между t и m фазами имели вид:

$$(100)_m \parallel (100)_t \text{ или } (010)_t \parallel (100)_t$$

$$[001]_m \parallel [010]_t \text{ или } [001]_t \parallel [100]_t$$

Существование кристаллографических ориентационных отношений между t и m фазами при образовании моноклинной фазы в результате тетрагонально-моноклинного перехода, свидетельствуют об анизотропии трансформационного механизма упрочнения.

Другой механизм упрочнения обусловлен ферроупругой (ферроэластичной) переориентацией доменов. Как обсуждалось выше, материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония обладают ферроупругими свойствами, благодаря наличию ориентационных состояний, способных переходить из одного состояния в другое при приложении механической нагрузки. Исходя из этого, Виркар и Мацумото [136] предложили в качестве возможного механизма упрочнения в тетрагональном диоксиде циркония переключение сегнетоэластичных доменов, который основан на том, что приложенное внешнее напряжение может вызвать переориентацию осей доменов, что приводит к аккомодации напряжений. В последующих работах [137, 138] продемонстрировано *in situ* наличие переключения ферроэластичных доменов в тетрагональных монокристаллах диоксида циркония. Исследованию данного механизма также посвящены работы [81, 139-142].

Однако, по мнению большинства авторов, при низких температурах наиболее значимый вклад в упрочнение материалов на основе тетрагональных твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ вносит мартенситное $t \rightarrow m$ превращение, обеспечивая повышенную вязкость разрушения [109, 116, 143], а механизм обусловленный ферроэластичной переориентацией доменов становится превалирующим лишь при температурах, превышающих температуру тетрагонально-моноклинного перехода.

Так, в работе [144] было показано, что при приложении механической нагрузки (индентация алмазной пирамидкой Виккерса) в образце $ZrO_2-3\text{мол.}\%Y_2O_3$ вокруг отпечатка происходит как фазовое превращение, так и ферроэластичная деформация - поворот доменов тетрагональной фа-

зы. Было установлено, что характер данных процессов зависит как от кристаллографического направления, вдоль которого приложена нагрузка, так и от температуры, при которой происходит индентация. При температуре 300 °С вокруг отпечатка в направлении [110] имеют место оба упрочняющих механизма, в то время как в направлениях [100] и [010] $t \rightarrow m$ переход не наблюдается, а характер переориентации доменов различен для двух последних направлений. В случае если температура индентации ниже температуры $t \rightarrow m$ перехода, в пластическую деформацию вокруг отпечатка вносят вклад как трансформационное упрочнение, так и ферроэластичная переориентация доменов. Для температур выше температур $t \rightarrow m$ перехода отсутствует трансформационная составляющая деформации, однако значительно увеличивается вклад ферроэластичной и сдвиговой деформации в пластическую деформацию вокруг отпечатка.

Таким образом, высокую прочность и вязкость разрушения материалов на основе ЧСЦ обеспечивают два основных упрочняющих механизма: трансформационный и ферроупругий. При нормальных условиях основной вклад в упрочнение вносит трансформационный механизм, а ферроэластичная переориентация доменов начинает превалировать при температурах выше температуры $t \rightarrow m$ перехода. Действие механизмов упрочнения будет существенно зависеть от исходной ориентации образца, тем самым проявляя анизотропию.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК

2.1 Технология синтеза твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Ce, Nd, Y, Er, Yb$) методом направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева

Синтез твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где $R = Y, Ce, Nd, Er, Yb$) осуществлялся в лаборатории «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН под руководством Ломоновой Е.Е.

Для приготовления исходной шихты использовались ZrO_2 и стабилизирующие оксиды R_2O_3 квалификации «ОСЧ», то есть с содержанием основного вещества не менее 99.99%. Оксидные порошки тщательно перемешивались и помещались в контейнер. Оксиды ZrO_2 и R_2O_3 являются диэлектриками и непосредственный нагрев до температуры плавления высокочастотным полем невозможен, поэтому для того чтобы инициировать плавление, в объем оксидной смеси на уровне середины индуктора помещался электропроводный металлический цирконий. Синтез кристаллов, выбранных для проведения исследований, осуществлялся на установке «Кристалл-407» с диаметром холодного контейнера 130 мм. Рабочей атмосферой при синтезе являлся воздух.

При включении генератора под действием высокочастотного поля происходил нагрев металлического циркония и плавление прилегающей шихты (рис.2.1 (а)). После того, как закончилось расплавление шихты и установилось равновесие положения границы расплав – твердая фаза, контейнер с расплавом медленно опускался относительно индуктора с постоянной скоростью 10 мм/ч.

Так как расплав находится в постоянном контакте с поликристаллической оболочкой, где каждое зерно является потенциальным затравочным кристаллом, в процессе опускания контейнера начинается многоцентровая

кристаллизация (рис. 2.1 (б)). Однако, по мере того, как происходит кристаллизация, количество затравленных кристаллов постепенно уменьшается и остается ограниченное число кристаллов.

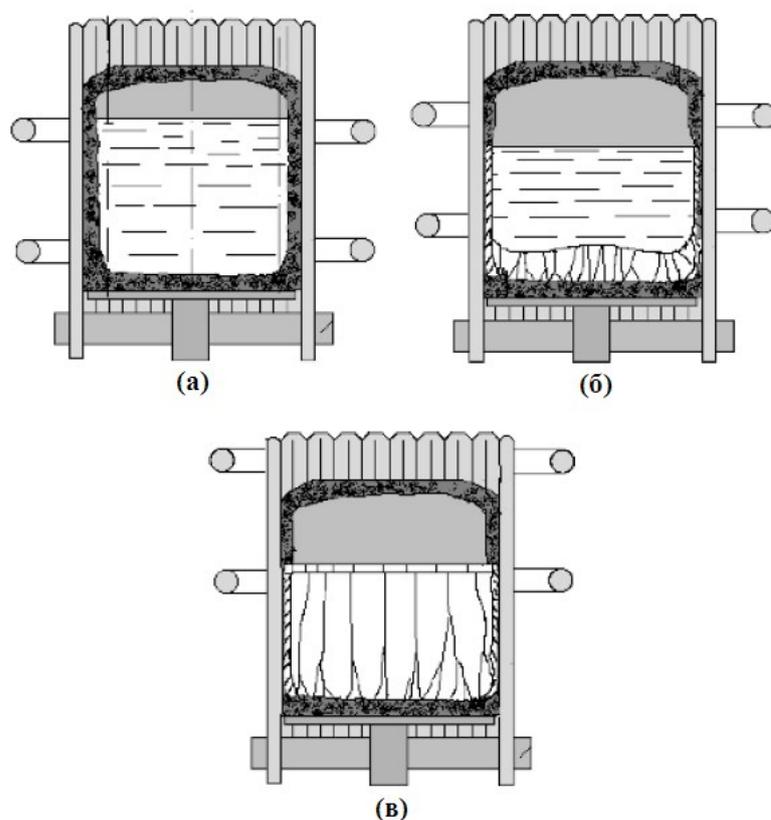


Рисунок 2.1 - Схема установки для синтеза кристаллов на основе диоксида циркония и три основные стадии синтеза кристаллов:

(а) процесс плавления и гомогенизации; (б) процесс развития многоцентровой кристаллизации; (в) полное затвердевание расплава.

На последнем этапе синтеза постепенно уменьшается мощность ВЧ поля (в течение нескольких часов). В результате конкуренции растущих кристаллов образуется слиток, который состоит из вытянутых монокристаллических блоков параллельных друг другу (рис. 2.1. (в)). После выключения ВЧ-генератора, слиток извлекается из контейнера и разделяется на монокристаллические блоки. Выращенные кристаллы имеют столбчатую форму и ориентированы вдоль направления роста.

Составы кристаллов, выращенных для исследования, а также их условные обозначения, которые в дальнейшем будут использоваться в работе, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Составы синтезированных твердых растворов, солеги-
рованных оксидами CeO₂, Nd₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃

Химический состав кристаллов ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ - R ₂ O ₃ (R – Ce, Nd, Er, Yb)	Условное обозначение
97.2мол.%ZrO ₂ -1.0мол.%Y ₂ O ₃ -1.8мол.%R ₂ O ₃ (R-Nd, Er, Yb)	1Y-1.8RSZ (R-Nd, Er, Yb)
97.2мол.%ZrO ₂ -2.0мол.%Y ₂ O ₃ -0.8мол.%R ₂ O ₃ (R - Ce, Nd, Er, Yb)	2Y-0.8RSZ (R - Ce, Nd, Er, Yb)
97.2мол.%ZrO ₂ -2.5мол.%Y ₂ O ₃ -0.3мол.%R ₂ O ₃ (R- Ce, Nd, Er, Yb)	2.5Y-0.3RSZ (R- Ce, Nd, Er, Yb)
97.16мол.%ZrO ₂ -2.8моль.%Y ₂ O ₃ -0.04мол.%Nd ₂ O ₃	2.8Y-0.04NdSZ
96.98мол.%ZrO ₂ -2.8моль.%Y ₂ O ₃ -0.22мол.%Nd ₂ O ₃	2.8Y-0.22NdSZ
96.86мол.%ZrO ₂ -2.8мол.%Y ₂ O ₃ -0.34мол.%Nd ₂ O ₃	2.8Y-0.34NdSZ
87.7мол.%ZrO ₂ -12 мол.%Y ₂ O ₃ -0.3 мол.%Nd ₂ O ₃	12Y-0.3NdSZ
97.2мол.%ZrO ₂ -2.5мол.%Y ₂ O ₃ -0.2 мол.%CeO ₂ – 0.1мол.% Nd ₂ O ₃	2.5Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ
97.2мол.%ZrO ₂ -2.04моль.%Y ₂ O ₃ -0.65 мол.%CeO ₂ – 0.11мол.% Nd ₂ O ₃	2.04Y-0.65CeSZ- 0.11NdSZ
97.2мол.%ZrO ₂ -2.03моль.%Y ₂ O ₃ -0.44 мол.%CeO ₂ – 0.33мол.% Nd ₂ O ₃	2.03Y-0.44CeSZ- 0.33NdSZ
97.2мол.%ZrO ₂ -3.4мол.%Y ₂ O ₃ -0.3мол.%Er ₂ O ₃	3.4Y-0.3ErSZ
86мол.%ZrO ₂ -13.4мол.%Y ₂ O ₃ -0.6мол.%Er ₂ O ₃	13.4Y-0.6ErSZ
86мол.%ZrO ₂ -10мол.%Y ₂ O ₃ -4мол.%Yb ₂ O ₃	10Y-4YbSZ

Образцы для исследований были вырезаны из средней части кристалла, где его состав соответствовал составу шихты.

Кристаллы твердых растворов ZrO₂-1.0мол.%Y₂O₃-1.8 мол.%CeO₂ не были синтезированы. Из-за сильного отличия ионных радиусов между Zr⁴⁺

и Ce^{3+} в процессе роста происходит отеснение оксида церия и кристаллы являются неоднородными.

2.2 Описание методик исследования структуры и фазового состава твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ (где $\text{R} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$)

Чтобы получить более полную и объективную информацию о фазовом составе и структуре исследуемых кристаллов, применялись методы рентгенофазового анализа (РФА), комбинационного рассеяния света (КРС) просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической микроскопии.

2.2.1 Методика исследования структуры твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ (где $\text{R} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$) методом рентгенофазового анализа

Фазовый анализ выполнялся с использованием метода дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра Bruker D8, оснащенного сцинтилляционным детектором Bruker. Исследования фазового состава кристаллов выполнялись на кристаллических образцах, ориентированных по плоскости $\{100\}$, при симметричной съемке $\theta - 2\theta$ со сканирующим точечным детектором, в геометрии параллельного пучка.

В качестве источника использовалось излучение $\text{Cu } K_\alpha$. Регистрация излучения проводилась на больших углах дифракции, чтобы разрешить рефлексы близких друг к другу тетрагональных (t и t') и кубической (c) фаз. Если при анализе профиля дифракционных линий происходило наложение расщепления отражений из-за тетрагональности и расщепления K_α -дублета, в эксперименте использовали K_β -излучение.

Полученные экспериментально значения межплоскостных расстояний сравнивались с табличными из базы данных ICDD, предоставленной программным обеспечением Bruker Search-Match.

2.2.2 Методика исследования фазового состава методом комбинационного рассеяния света (КРС)

Эффективным методом определения фазового состава кристаллов на основе диоксида циркония является метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для регистрации спектров КРС использовался рамановский микроскоп-спектрометр Renishaw in Via, оптическая схема которого представлена на рис. 2.2.

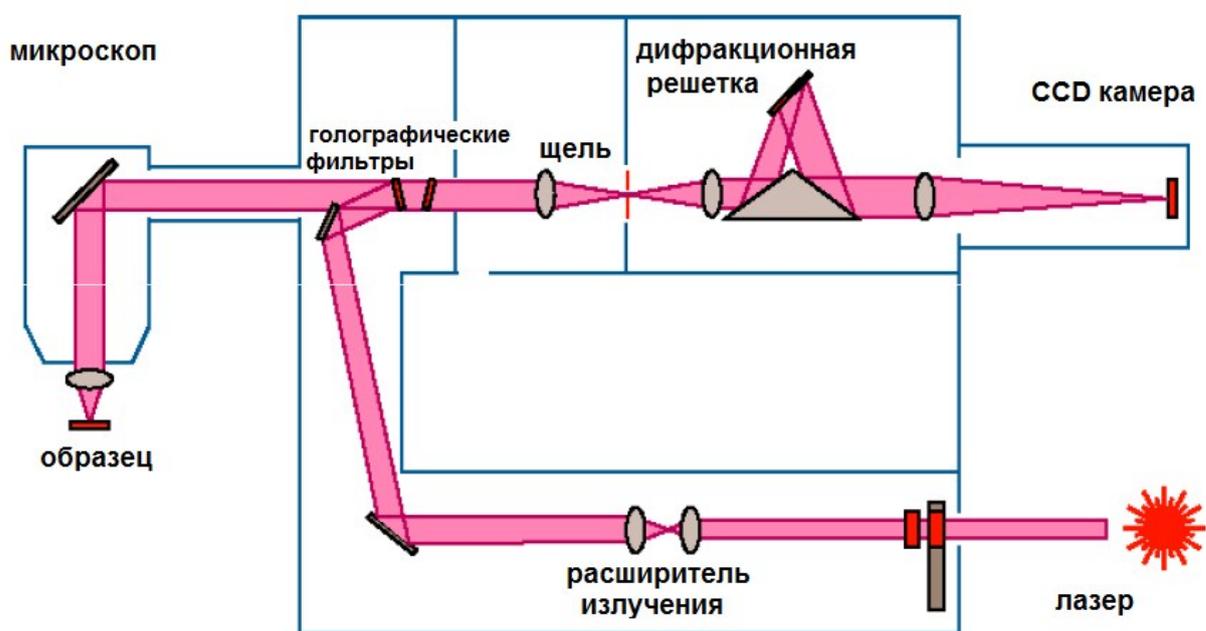


Рисунок 2.2 - Оптическая схема микроскопа-спектрометр Renishaw in Via

Регистрация спектров комбинационного рассеяния осуществлялась в геометрии обратного рассеяния в режиме картирования вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм. При регистрации спектров использовался объектив

x20, диаметр лазерного пятна составлял 1 мкм, время экспозиции составляло 5 с.

2.2.3 Описание методов исследования оптической поляризационной микроскопии и дифференциально-интерференционного контраста

Исследования кристаллов методом оптической поляризационной микроскопии и дифференциально-интерференционного контраста (ДИК) были проведены с помощью моторизованного прямого оптического микроскопа Axio Imager Z2 Vario (Carl Zeiss). Для этого из кристаллов $ZrO_2-2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%R_2O_3$ (где R - Ce, Nd, Y, Yb) были подготовлены плоскопараллельные пластины, ориентированные по плоскости {100}, толщиной 200 мкм. На плоскости {100} подготовленных пластин были определены кристаллографические направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, в соответствии с которыми были ориентированы диагонали пирамидки Вика при индентировании.

Исследование фазового контраста вокруг отпечатков проводилось по методу дифференциально-интерференционного контраста в отраженном свете с использованием призмы Номарского. На рисунке 2.3 схематично представлены основные элементы оптической системы микроскопа, работающего по данному методу.

Свет от источника освещения проходит через апертурную и полевую диафрагмы осветителя и попадает на линейный поляризатор. Выходящий из поляризатора линейно-поляризованный свет отражается от поверхности полупрозрачного зеркала, установленного под углом 45 градусов к падающему пучку. Из-за неоднородностей поверхности или различия показателей преломления образца возникает разность хода поляризованных лучей, отраженных от этой поверхности. Лучи, отраженные от двух соседних точек образца проходят по оптическим путям разной длины, определяемым

топографией образца и/или разницей показателя преломления, попадают в призму Номарского. Здесь они разделяются на ортогональные поляризованные составляющие, которые сдвигаются относительно друг друга на расстояние, определяемое геометрией двоякопреломляющей призмы.

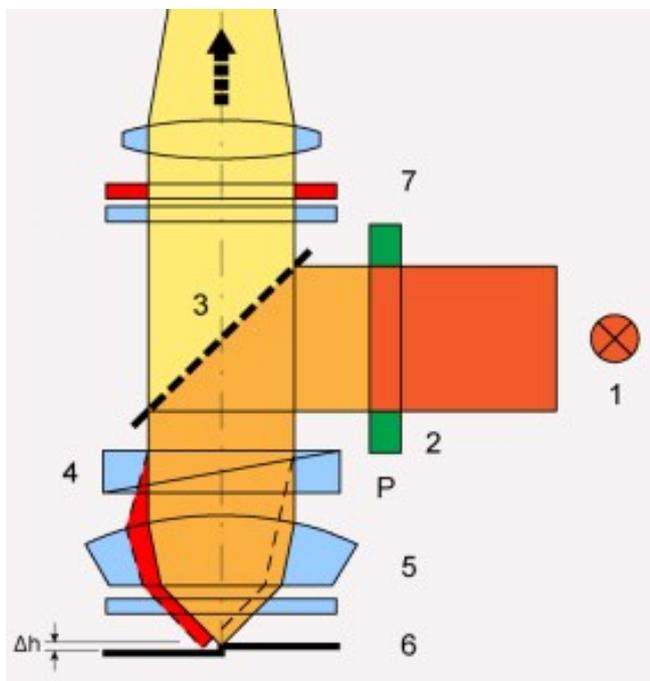


Рисунок 2.3 - Схема получения дифференциально-интерференционного контраста в отраженном свете. 1 - осветитель, 2 - поляризатор, 3 - дихроичное зеркало, 4 – призма Номарского, 5 - объектив, 6 - образец, 7 – анализатор

Выйдя из призмы Номарского, волновые фронты проходят по прямой траектории через полупрозрачное зеркало и попадают в анализатор. Составляющие ортогональных волновых фронтов, параллельные вектору распространения колебаний в анализаторе, проходят через анализатор и интерферируют, создавая амплитудные флуктуации, тем самым формируя ДИК-изображение.

Изображение, создаваемое по методу дифференциально-интерференционного контраста в отраженном свете, можно интерпретиро-

вать, как действительно трехмерное представление рельефа поверхности, обеспечивающее четкое различие между выступами и впадинами образца.

2.2.4 Исследование структуры твердых растворов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Подготовка образцов для ПЭМ осуществлялась в несколько этапов. Сначала из кристаллов были вырезаны пластины, которые шлифовали до толщины 200 мкм. Далее с помощью ультразвуковой резки из пластины вырезался диск диаметром 3 мм. После того, как диск вырезан, проводилось утонение центральной части диска с помощью шлифовальной машины «Dimple Grinder». Конечной стадией утонения являлось ионное травление образца до образования отверстия. Травление проводили под воздействием бомбардировки поверхности ионами аргона на установке PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan).

Эксперименты по исследованию структуры твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ ($R - Yb, Er, Nd$) проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 высокого разрешения, фирмы JEOL, Япония. Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам 2.3 \AA и по линиям – 1.4 \AA , максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ и прямое увеличение составляет до 1.5 млн. раз. В качестве источника электронов используется катод LaB_6 . Минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета составляет 20 нм, что позволяет в этом режиме получить дифракционную картину с области такого же диаметра.

Использование гониометрического столика позволило осуществлять позиционирование и наклон образца (по оси $x - \pm 60^\circ$, и по оси $y - \pm 25^\circ$).

Исследование структуры твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ методом просвечивающей электронной микроскопии проводилось при ускоряющем напряжении 200 кВ.

В режиме изображения были получены светлопольные и темнопольные изображения. Сравнение светлопольных и темнопольных изображений позволило выявить особенности структуры кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония.

2.3 Описание методов исследования спектроскопических характеристик твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Ce, Nd, Er, Yb$)

Регистрация спектров пропускания твердых растворов $ZrO_2 - Y_2O_3$, солегированных оксидами Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , при $T=300$ К осуществлялась с помощью спектрофотометра Lambda 950 Perkin Elmer.

Спектры поглощения для перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} , $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} , $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} при $T=77$ К были зарегистрированы по однолучевой схеме с помощью монохроматора МДР-23, оснащенного набором дифракционных решеток, обеспечивающего работу в диапазоне 200-2000 нм. В качестве источника излучения использовалась галогенная лампа накаливания.

Блок-схема установки для регистрации спектров поглощения и люминесценции на базе монохроматора МДР-23 представлена на рис. 2.4.

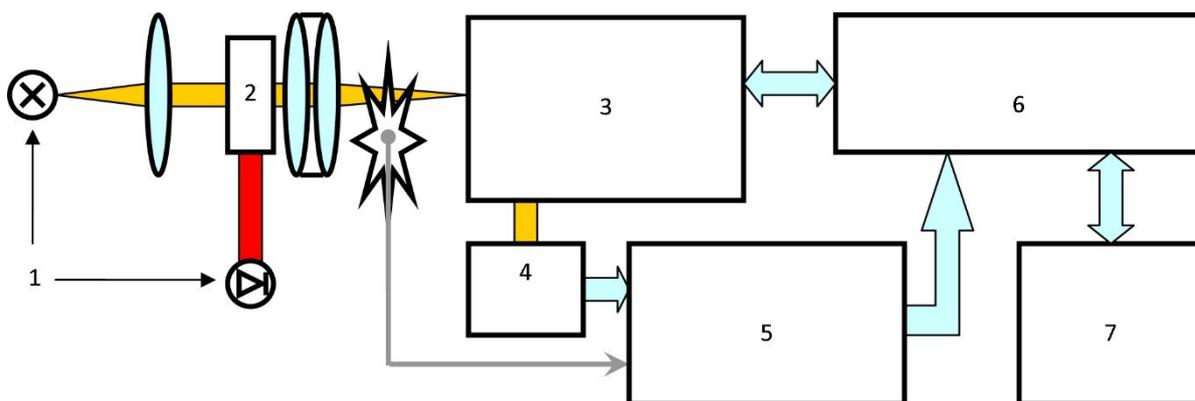


Рисунок 2.4 - Блок-схема установки для регистрации спектров поглощения и люминесценции

Установка включает в себя: источник излучения (1); исследуемый

образец (2); монохроматор (3); фотоприемник (4); синхронный усилитель SR-810 для синхронного детектирования сигнала при регистрации спектров поглощения и люминесценции (5); блок управления (6); компьютер (7).

При регистрации спектров люминесценции для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} при $T=77$ К в качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с $\lambda_{\text{изл.}} \sim 800$ нм со спектральной шириной линии 10 нм.

Неселективные спектры люминесценции ионов Er^{3+} были зарегистрированы при возбуждении люминесцентным диодом. Для селективного лазерного возбуждения ионов Er^{3+} и Yb^{3+} использовался лазер на кристалле $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$. Диапазон длин волн перестройки основной частоты данного лазера составляет от 700 до 980 нм, а для второй гармоники 350-490 нм. Спектральная ширина линии не превышает 0,05 нм. Длительность импульса возбуждения составляла 10-15 нс. В качестве источника возбуждения при регистрации спектров люминесценции ионов Er^{3+} с временной задержкой использовалась вторая гармоника лазера на кристалле $\text{YAG}:\text{Nd}$ ($\lambda_{\text{изл.}} = 532$ нм). Значения временной задержки и временного окна регистрации спектров люминесценции задавали с помощью бокскар-интегратора SR250. При этом время задержки варьировали в пределах от 2 мкс до 200 мкс, а временное окно выставляли равным 15 мкс. В зависимости от спектрального диапазона регистрации в качестве приемников излучения были использованы фотоэлектронные умножители ФЭУ-79, ФЭУ-83 (диапазон спектральной чувствительности 400-1200 нм), фотодиод ФД-7Г (диапазон спектральной чувствительности 800-1700 нм). Регистрация кинетик затухания люминесценции осуществлялась с помощью цифрового осциллографа GDS-820 С.

Спектральная чувствительность установки неодинакова для разных длин волн и зависит от условий регистрации спектров люминесценции

(используемой дифракционной решетки, приемника излучения, фильтра и т.д.). Для получения истинных спектров люминесценции ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} в исследуемых кристаллах проводилась дополнительная обработка полученных спектров — калибровка с учетом спектральной чувствительности прибора.

В настоящей работе использовалась калибровка с помощью эталонного источника [145]. В качестве калибровочного эталонного источника сплошного спектра выступала лампа ТРШ 1045-2200. По табличным данным для выделенного спектрального диапазона, были построены зависимости излучательной способности вольфрама и абсолютно черного тела по формуле Планка:

$$\varepsilon = \frac{2\pi c^2}{\lambda^5} \frac{h}{e^{\frac{hc}{k\lambda T} - 1}} \quad (1)$$

После подстановки констант формула (1) имеет вид:

$$\varepsilon = 7.48 \cdot 10^{-16} \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{0.0144}{\lambda T} - 1}} \quad (2).$$

После перемножения излучательных способностей вольфрама и абсолютно черного тела был получен спектр распределения энергии эталонного калибровочного источника (вольфрамовой лампы накаливания) при заданной температуре.

Далее для этого же спектрального диапазона был зарегистрирован спектр излучения калибровочной лампы, т.е. экспериментально получена зависимость спектрального распределения энергии от длины волны с помощью спектральной установки на базе монохроматора МДР-23. Затем было рассчитано отношение значений интенсивностей в эталонном спектре к соответствующим значениям, полученным экспериментально. Таким образом был найден коэффициент, учитывающий спектральную чувствительность установки. Истинный спектр измеряемой величины в данном диапазоне длин волн был получен после перемножения экспериментальной кривой на коэффициент поправочной функции.

2.4 Методика измерения микротвердости и трещиностойкости твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (где $R = Ce, Nd, Y, Er, Yb$)

Исследования микротвердости кристаллов ЧСЦ проводили с помощью микротвердомера Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments с максимальной нагрузкой 2 кг. Трещиностойкость измеряли на приборе Wolpert Hardness Tester 930 с минимальной нагрузкой 5 кг. Использование второго твердомера обусловлено тем, что трещины в твердых растворах с концентрацией 2.8 мол.% стабилизирующих оксидов возникали только при нагрузке 5 кг и более.

Измерение механических характеристик кристаллов ЧСЦ осуществлялось на плоскопараллельных пластинках, ориентированных по плоскости $\{100\}$. Для определения микротвердости была произведена серия измерений из 25 уколов при ориентации диагоналей индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$.

Для измерения микротвердости в зависимости от вида и концентрации стабилизирующей примеси, была выбрана нагрузка 300 г. Это обусловлено тем, что при такой нагрузке индентор проникает достаточно глубоко в образец и на значения микротвёрдости не оказывают влияние поверхностные дефекты. Значение микротвердости было рассчитано по формуле:

$$H = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (3)$$

где P — величина нагрузки в кГ;

d — среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки в мм;

В настоящее время для определения вязкости разрушения предложены и приняты многочисленные геометрии образцов и экспериментальные методы. Но до сих пор не существует общепризнанного стандарта измерения вязкости разрушения. В литературе существует большое количество

теоретических моделей, определяющих взаимосвязь между параметрами поверхностных трещин, образующихся после вдавливания индентора и параметрами материала: модулем Юнга, твердостью и вязкостью разрушения [146]. До настоящего времени ведутся серьезные споры относительно природы трещин, которые образуются вокруг отпечатка индентора.

При определении значения коэффициента трещиностойкости (K_{Ic}) методом индентирования по методу Виккерсу, в основном образуются системы трещин, изображенные на рис. 1(a) – (e).

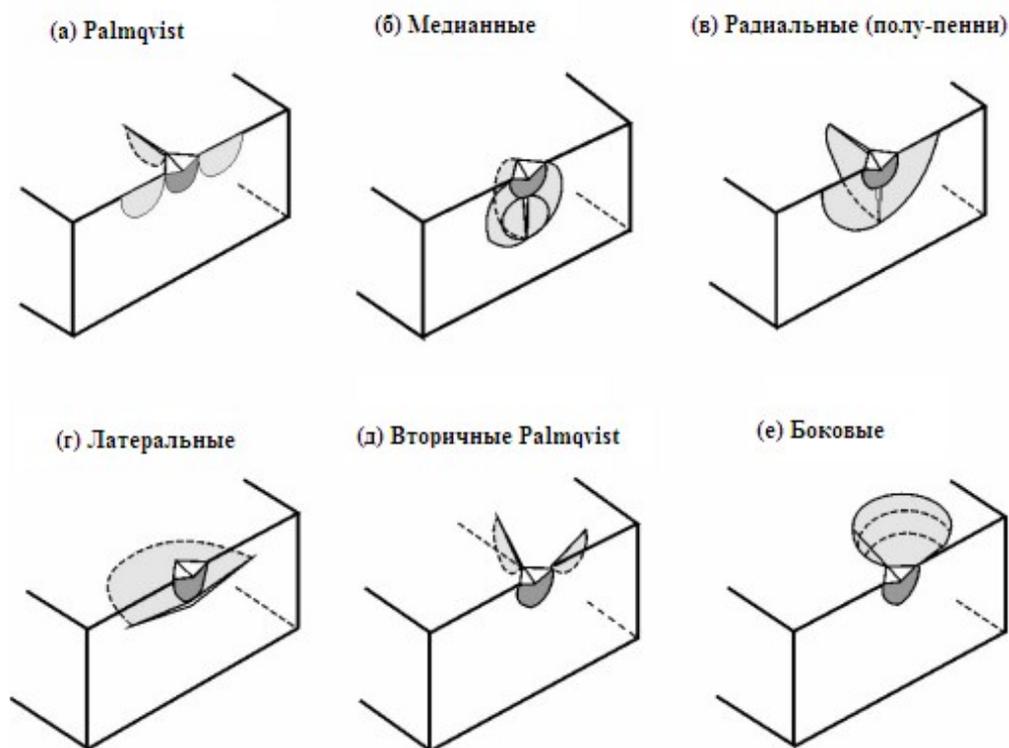


Рисунок 2.5 - Первичные (а, б, в, г) и вторичные (д, е) системы трещин, образующиеся при индентировании алмазной пирамидкой по методу Виккерса [147]

Трещины по типу Palmqvist образуются при вершинах отпечатка индентора, оставаясь соединенными с поверхностью (рис. 2.5а). Медианные трещины образуются под отпечатком, они имеют форму монетки и лежат в плоскости симметрии, содержащей ось вершины пирамидки (рис.2.5б). После полного удаления индентора радиальные и медианные трещины

иногда соединяются, образуя трещины типа полу-пенни (рис. 2.5в). Во время разгрузки при высоких нагрузках могут образовываться боковые трещины (рис. 2.5г), которые имеют округлую форму и могут отклоняться вверх к поверхности и вызывать сколы. В дополнение к вышеупомянутым системам трещин могут быть получены и другие. Они включают вторичные трещины Palmqvist (рис. 2.5д) и мелкие боковые трещины (рис. 2.5е), которые в некоторых случаях возникают от края отпечатка индентора [147].

Чтобы определить значение трещиностойкости кристаллов $ZrO_2 - 2.8\text{мол. \%}R_2O_3$ (где $R = Y, Ce, Nd, Er, Yb$), подбиралась соответствующая нагрузка, при которой происходило образование радиальных трещин по типу Palmqvist, удовлетворяющих условию $0.5 \leq l/a \leq 2.5$ [148], где l – длина образовавшейся трещины, a – полуширина отпечатка индентора Виккерса (рис. 2.6).

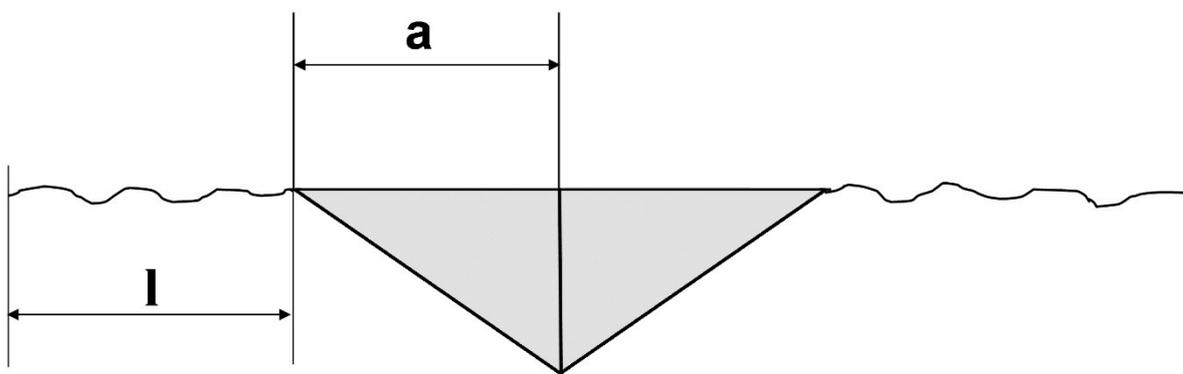


Рисунок 2.6 - Схематичное изображение отпечатка индентора и образовавшихся трещин, с соответствующими геометрическими обозначениями.

Измерения вязкости разрушения для образцов 1Y-1.8RSZ, 2Y-0.8RSZ, 2.5Y-0.3RSZ (R- Ce, Nd, Er, Yb) были проведены по 25 отпечаткам для каждого исследуемого состава при ориентации диагоналей индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Для кристаллов 2Y-0.8RSZ (R - Ce, Nd,

Er, Yb) аналогичные измерения проводились также для кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$.

Расчет значения K_{Ic} для трещин по типу Palmqvist, осуществлялся по формуле (4):

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{CE}{H}\right)^{2/5} H a^{1/2} C^{-1}, \quad (4)$$

где K_{Ic} – коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м^{-1/2};

l – длина радиальной трещины, м;

a – полуширина отпечатка, м;

E – модуль Юнга, Па;

H – твердость, Па;

C – отношение твердости H к пределу текучести σ . В случае материалов на основе диоксида циркония $C = H/\sigma \approx 2$ [148].

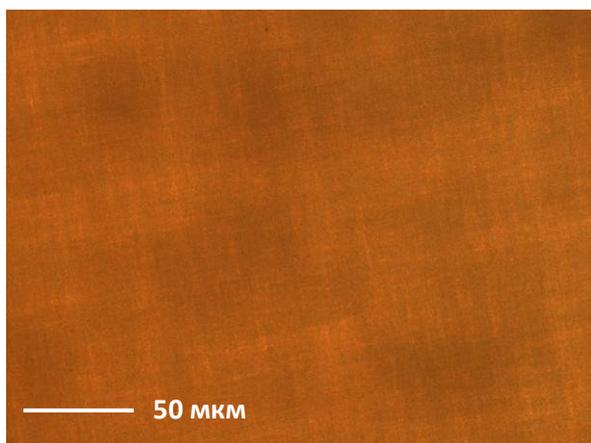
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Ce, Nd, Er, Yb)

3.1 Исследование микроструктуры твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Ce, Nd, Er, Yb) методом поляризационной микроскопии

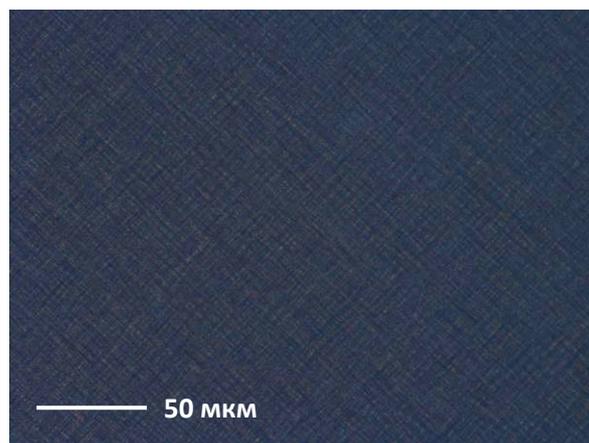
Из обзора работ, представленных в параграфе 1.2 известно, что кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония обладают развитой иерархичной двойниковой структурой. Одним из методов наблюдения такой структуры в кристаллах является метод оптической поляризационной микроскопии.

Наблюдения доменов в поляризованном свете основывается на том, что в кристаллах, характеризующихся доменной структурой, наблюдается разориентация оптических индикатрис соседних доменов, обусловленная разориентацией направлений областей, обладающих собственным значением спонтанной деформации.

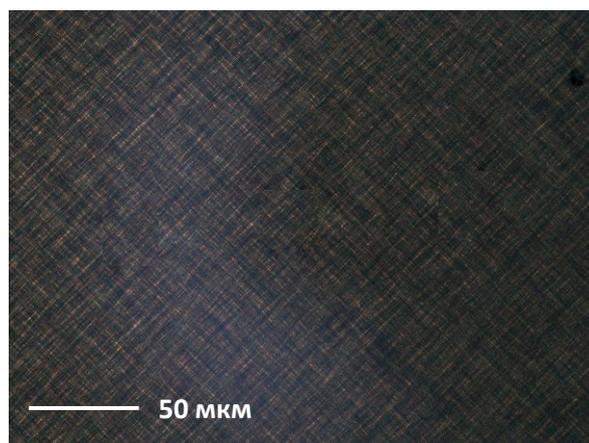
В настоящей работе были проведены исследования тонких шлифов (~200 мкм) кристаллов 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2Y-0.8ErSZ, ориентированных по плоскости {100} в проходящем поляризованном свете в скрещенных поляроидах. Изображения, полученные для данных кристаллов, приведены на рисунке 3.1.



2Y-0.8CeSZ



2Y-0.8NdSZ



2Y-0.8YbSZ

Рисунок 3.1 -Изображения кристаллов 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2Y-0.8YbSZ в проходящем поляризованном свете, при скрещенном положении поляризатора и анализатора (положение погасания)

При исследовании серии кристаллов 2Y-0.8RSZ (где R – Y, Ce, Nd, Er, Yb) нами не было обнаружено полного погасания. Из анализа полученных изображений хорошо видно, что все кристаллы обладают развитой доменной структурой. При наблюдении 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.

3.2 Исследование микро-, и наноструктуры твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Ce, Nd, Er, Yb$) методом просвечивающей электронной микроскопии

Прямым методом наблюдения двойниковой структуры кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония является метод просвечивающей электронной микроскопии.

В процессе кристаллизации при охлаждении, во время $c \rightarrow t$ перехода в кристаллах частично стабилизированного диоксида циркония формируется доменная двойниковая структура. Процесс двойникования происходит до тех пор, пока, в кристалле присутствуют упругие напряжения достаточные для двойникования. Т.к. структура исследуемых кристаллов характеризуется тетрагональной симметрией, двойникование происходит по плоскостям наклонным к оси четвертого порядка - оси c . Области двойникования в кристалле могут быть слабо разориентированы относительно друг друга. Однако углы разориентации составляют менее двух угловых градусов, что соответствует малоугловой границе в кристалле [149].

Ранее, детальные исследования двойниковой структуры кристаллов на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ были проведены авторами [12]. В данной работе было показано, что с увеличением концентрации оксида иттрия происходит изменение двойниковой структуры тетрагональных кристаллов на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, она становится более однородной и дисперсной.

В ходе исследований в настоящей работе представлялось интересным выявить, как солегирирование твердых растворов на основе диоксида циркония оксидами с различными ионными радиусами влияет на характер двойниковой структуры монокристаллов $2Y-0.8RSZ$ (где $R - Ce, Nd, Er, Yb$).

Анализ изображений ПЭМ, представленных на рис. 3.2 свидетельствуют о том, что введение в состав твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ солеги-

рующих оксидов CeO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 не приводит к каким-либо существенным различиям в размерах и габитусе двойников.

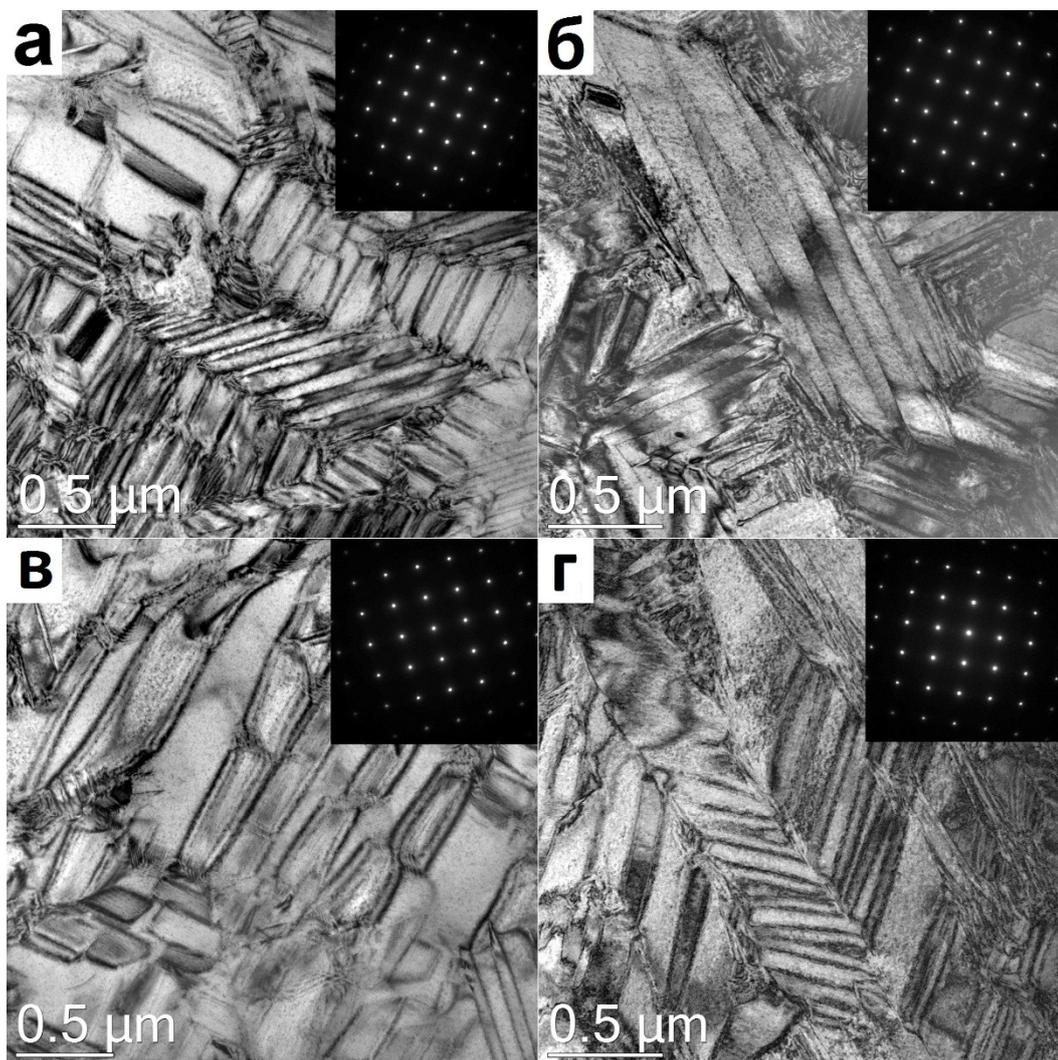


Рисунок 3.2 - Изображения, полученные методом ПЭМ, для кристаллов а) $2\text{Y}-0.8\text{YbSZ}$, б) $2\text{Y}-0.8\text{ErSZ}$, в) $2\text{Y}-0.8\text{NdSZ}$, г) $2\text{Y}-0.8\text{CeSZ}$

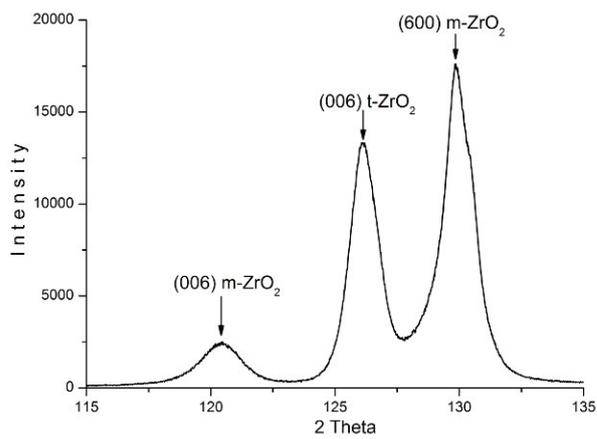
Также не было выявлено отличий в характере двойниковой структуры исследуемых в настоящей работе тетрагональных кристаллов $2\text{Y}-0.8\text{RSZ}$ (где R – Ce, Nd, Er, Yb) от ранее исследованных в [12] кристаллов $\text{ZrO}_2-2.8\text{мол.}\%\text{Y}_2\text{O}_3$

3.3 Особенности фазового состава твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Ce, Nd, Y, Er, Yb)

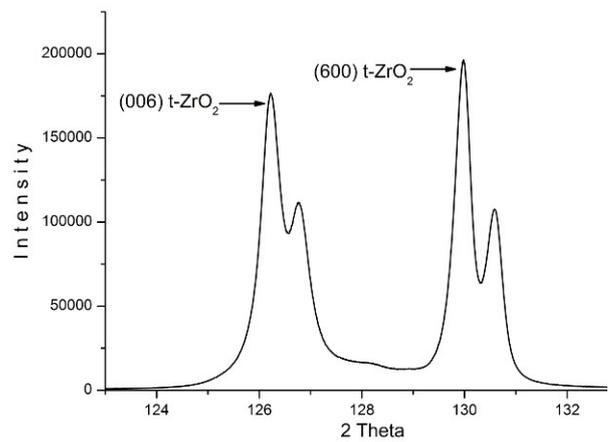
Важной характеристикой кристаллов на основе диоксида циркония, которая существенным образом влияет на физическо-механические свойства данных материалов, является их фазовый состав. Как уже отмечалось в параграфе 1.2, при концентрации стабилизирующих оксидов от 2 до 5 мол.%, могут быть синтезированы кристаллы в составе которых присутствуют моноклинная (m) и тетрагональные трансформируемая (t) и не трансформируемая (t') фазы. Фазы t и t' отличаются друг от друга значением параметров решетки c и a, а также объемом элементарной ячейки.

Детальное исследование фазового состава осуществлялась на основе результатов рентгенофазового анализа. Данные исследования были выполнены на кристаллических образцах, ориентированных по плоскости {100}. с помощью установки Bruker D8.

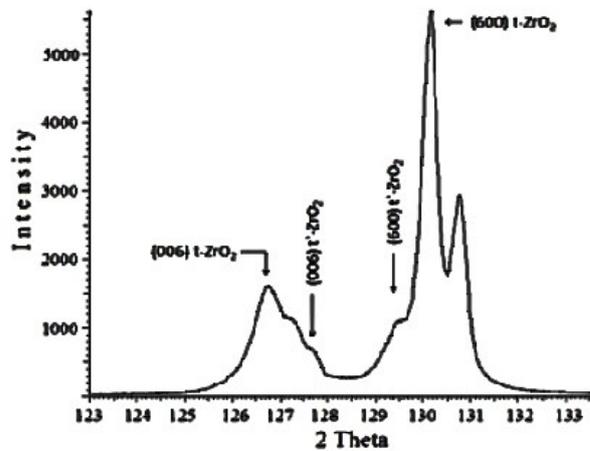
На рис. 3.3 приведены участки дифрактограмм образцов 1Y-1.8RSZ, 2Y-0.8RSZ, 2.5Y-0.3RSZ (R – Nd, Er, Yb) в области рефлексов от плоскостей (006) и (600), полученных на больших углах 2θ . Наличие на дифрактограмме одновременно отражений от плоскостей (001) и (100) обусловлено двойникованием.



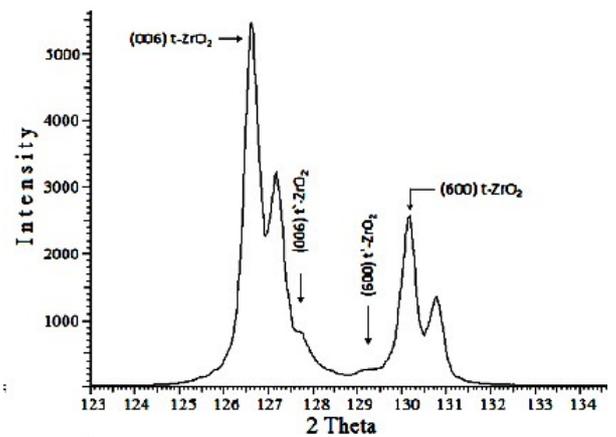
1Y-1.8NdSZ



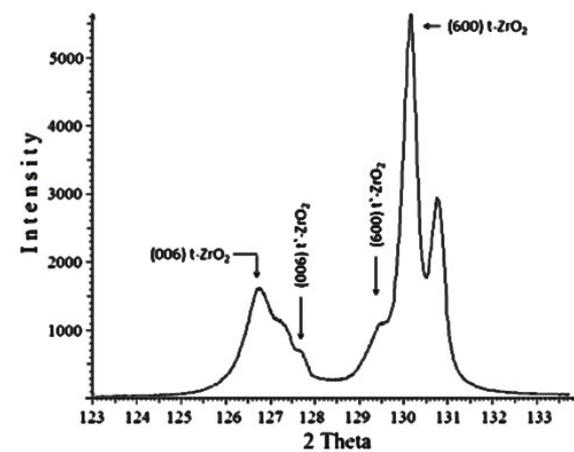
2Y-0.8NdSZ



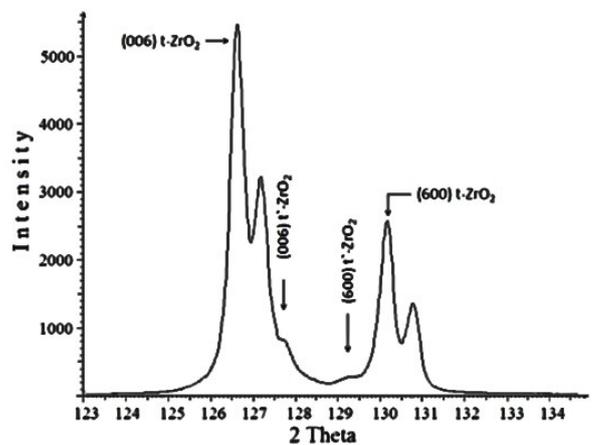
1Y-1.8ErSZ



2Y-0.8ErSZ



1Y-1.8YbSZ



2Y-0.8YbSZ

Рисунок 3.3 - Участки дифрактограмм в области отражений (006) и (600) образцов 1Y-1.8RSZ и 2Y-0.8RSZ (R – Nd, Er, Yb) при использовании $\text{CuK}\alpha$ и излучения

Локальный контроль фазового состава исследуемых кристаллов на основе диоксиде циркония осуществлялся с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рис. 3.4 приведены характерные спектры КРС тетрагональной (t) и моноклинной (m) фаз.

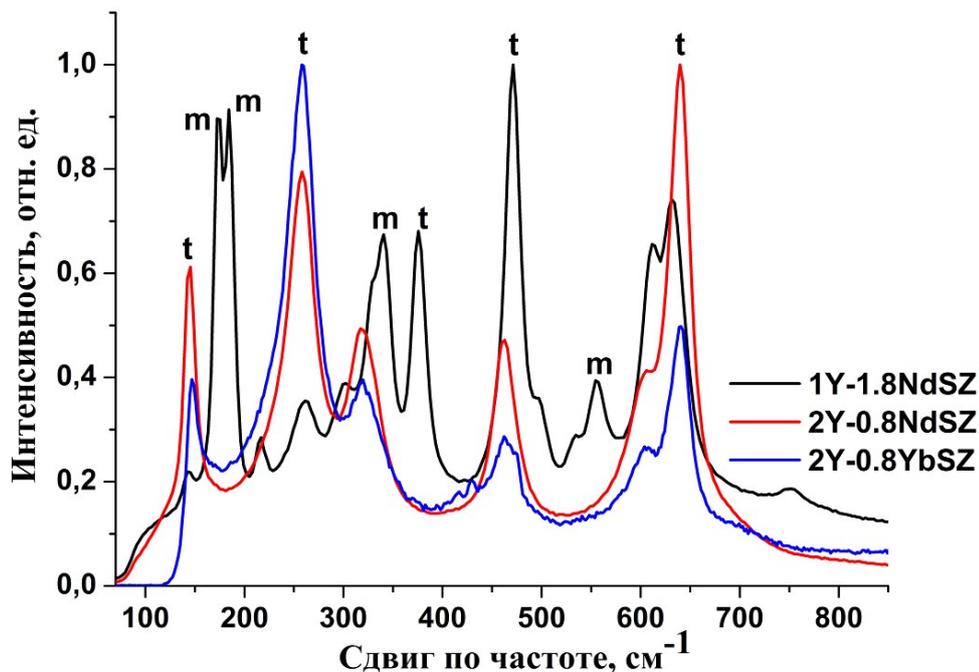


Рисунок 3.4 - Спектры КРС для кристаллов 1Y-1.8NdSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2Y-0.8YbSZ

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. 3.1).

Таблица 3.1 - 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'

Для твердых растворов, содержащих 1.0 мол.% Y_2O_3 солегированных 1.8 мол.% Yb_2O_3 наблюдается как трансформируемая t , так и нетрансформируемая t' -фаза, в образцах содержащих 1.8 мол.% Er_2O_3 присутствует только t фаза, а для кристаллов с концентрацией стабилизирующего оксида 1.8 мол.% Nd_2O_3 доминирует моноклинная фаза.

В составе твердых растворов с концентрацией 2.0 мол.% Y_2O_3 , солегированных 0.8 мол.% Nd_2O_3 , наблюдается только тетрагональная трансформируемая фаза, а при введении в аналогичный твердый раствор 0.8 мол. % оксидов Er_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 присутствуют t - и t' -фазы.

Как можно видеть из табл. 3.2, ионы начала лантаноидного ряда (Ce^{3+} , Nd^{3+}) характеризуются более высоким значением ионного радиуса по сравнению с ионами конца ряда лантаноидов (Er^{3+} , Yb^{3+}). Имеющиеся в настоящее время диаграммы состояния для бинарных систем $ZrO_2-R_2O_3$ свидетельствуют о том, что для РЗ ионов с бóльшим ионным радиусом температура фазовых переходов выше, чем для ионов с малым ионным радиусом. Вследствие этого к моменту прекращения диффузии катионов, для твердых растворов солегированных оксидами ионов начала лантаноидного ряда возможна кристаллизация в однофазной области [133]. Данный факт согласуется с результатами фазового анализа, полученными в настоящей работе. В образце 2Y-0.8NdSZ присутствует только трансформируемая t фаза, а в кристаллах, где в качестве солегирующих оксидов выступают оксиды РЗ элементов с меньшими ионными радиусами (2Y-0.8ErSZ и 2Y-0.8YbSZ) наблюдается как t , так и t' фазы. Наличие t - и t' -фаз в кристаллах, содержащих 0.8 мол.% оксида церия, может быть обусловлено присутствием в данных твердых растворах помимо ионов Ce^{3+} с большим радиусом, ионов Ce^{4+} , которые характеризуются значениями ионного радиуса близким к радиусам ионов Er^{3+} и Yb^{3+} (табл. 3.2).

Таблица 3.2 - Значения ионных радиусов РЗ элементов.

Ион	Электронная конфигурация	Координационное число по кислороду	Ионный радиус
Ce ³⁺	6s 1	8	1.143
Ce ⁴⁺	5p 6	8	0.97
Er ³⁺	4f 11	8	1.004
Nd ³⁺	4f 3	8	1.109
Y ³⁺	4p 6	8	1.019
Yb ²⁺	4f 14	8	1.14
Yb ³⁺	4f 13	8	0.985
Zr ⁴⁺	4p 6	8	0.84

В кристаллах содержащих 2.5 мол.% Y₂O₃, солегированных 0.3мол.% R₂O₃ (где R – Ce, Nd, Er, Yb), в составе присутствуют две тетрагональные фазы t и t' как и в образце содержащем 2.8мол.% Y₂O₃. Это обусловлено тем, что влияние на процесс стабилизации оксидов 0.3 мол.% R₂O₃ (R – Ce, Nd, Er, Yb) проявляется в меньшей степени, а определяющее значение в данном случае имеет концентрация оксида иттрия.

Следует отметить, что вид солегирующего оксида и, следовательно ионный радиус РЗ элемента в составе твердого раствора влияет как на фазовый состав, так и на параметры решетки тетрагональных фаз. Данные по фазовому составу и параметрам элементарных ячеек t и t' тетрагональных фаз твердых растворов 2Y-0.8NdSZ, 2Y-0.8CeSZ и 2Y-0.8YbSZ, полученные из анализа соответствующих рентгенограмм, приведены в табл. 3.3. Также в таблице представлены параметры решеток t и t' фаз для кристалла ZrO₂-2.8мол.% Y₂O₃ (2.8YSZ).

Таблица 3.3 - Фазовый состав и параметры решетки кристаллов 2Y-0.8NdSZ, 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2.8YSZ.

Образец	Фазовый состав	Весовая доля, %	Параметр решетки, Å	Объем элементарной ячейки, Å ³
2Y-0.8CeSZ	t	90(5)	$a = 3.606(1), c = 5.177(1)$	134.63±0.04
	t'	10(5)	$a = 3.621(1), c = 5.160(2)$	135.31±0.05
2Y-0.8NdSZ	t	100(5)	$a = 3.606(1), c = 5.182(1)$	134.77±0.04
2.8YSZ	t	90(5)	$a = 3.605(1), c = 5.174(1)$	134.48±0.04
	t'	10(5)	$a = 3.620(1), c = 5.148(2)$	134.92±0.05
2Y-0.8ErSZ	t	90(5)	$a = 3.605(1), c = 5.174(1)$	134.48±0.04
	t'	10(5)	$a = 3.618(1), c = 5.150(2)$	134.83±0.05
2Y-0.8YbSZ	t	90(5)	$a = 3.604(1), c = 5.173(1)$	134.38±0.04
	t'	10(5)	$a = 3.616(1), c = 5.151(2)$	134.70±0.05

Как можно видеть из данной таблицы 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 для t фазы кристаллов 2Y-0.8CeSZ ниже соответствующей величины, по сравнению с кристаллами 2Y-0.8NdSZ. Данный факт можно объяснить, присутствием в тетрагональной t фазе кристаллов 2Y-0.8CeSZ ионов Ce^{4+} . При наличии в трансформируемой t фазе данных кристаллов только ионов Ce^{3+} объем её элементарной ячейки был бы выше по сравнению с аналогичным значением кристаллов 2Y-0.8NdSZ, т.к ионный радиус Ce^{3+} больше ионного радиуса Nd^{3+} (см. табл. 3.2). О присутствии в кристаллах 2Y-0.8CeSZ как ионов трехвалентного, так и четырехвалентного церия сообщалось ранее в работе [150].

При этом следует заметить, что в кристаллах 2Y-0.8CeSZ наблюдается наибольшее значение объема элементарной ячейки нетрансформируемой t' фазы, что объясняется присутствием в данной фазе ионов Ce^{3+} и коррелирует с общей тенденцией увеличения данного параметра с возрастанием радиуса иона в солегирующем оксиде.

Обобщая результаты рентгенофазового анализа, можно сделать вывод о том, что для твердых растворов $ZrO_2-2.8\text{мол.}\%R_2O_3$ (R –Ce, Nd, Er, Yb) характерна зависимость фазового состава от ионного радиуса РЗ элемента. Введение в состав твердых растворов солегирующих оксидов РЗЭ конца лантаноидного ряда, характеризующихся небольшой величиной ионного радиуса, позволяет снизить температуры фазовых превращений, что приводит к изменению фазового состава при одних и тех же суммарных концентрациях стабилизирующего оксида.

3.4 Локальная кристаллическая структура твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - R_2O_3 (R –Ce, Nd)

В предыдущем параграфе выявлено, что фазовый состав кристаллов ЧСЦ стабилизированных оксидом иттрия и солегированных оксидами РЗ элементов (Ce, Nd, Er, Yb) с суммарной концентрацией стабилизирующего оксида 2.8 мол.% значительным образом зависит от ионного радиуса катиона оксида редкоземельного элемента.

В настоящем параграфе с использованием методов оптической спектроскопии представлены результаты по выявлению особенностей вхождения катионов РЗ элементов в трансформируемую (t) и нетрансформируемую (t') фазы кристаллов ZrO_2 -2.8мол.% R_2O_3 (R –Ce, Nd, Y, Er, Yb)

3.4.1 Особенности локальной структуры ионов Nd^{3+} в тетрагональных твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3 - Nd_2O_3

В параграфе 3.3 было показано, что кристалл 2Y-0.8NdSZ содержит только трансформируемую фазу, а кристалл 2.5Y-0.3NdSZ характеризуется наличием t и t' фаз.

Для выявления особенностей формирования оптических центров ионов Nd^{3+} в t и t' фазах, были зарегистрированы спектры люминесценции ионов Nd^{3+} для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ при возбуждении уровня ${}^4F_{5/2}$ ионов Nd^{3+} при температуре $T = 77$ К для концентрационной серии кристаллов 2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.04NdSZ, 2.8Y-0.22NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, 12Y-0.3NdSZ, изображенные на рис. 3.5

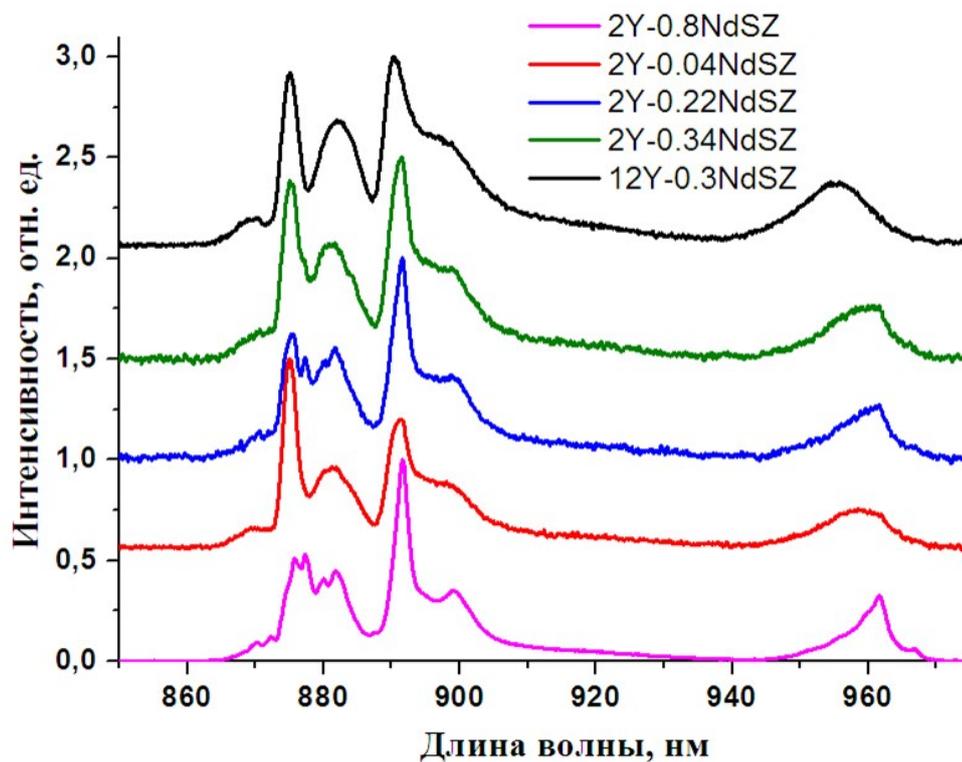


Рисунок 3.5 - Спектр люминесценции ионов Nd^{3+} для перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ при $T = 77 \text{ K}$ в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ при возбуждении уровня ${}^4\text{F}_{5/2}$ полупроводниковым лазером с $\lambda_{\text{изл}} \sim 800 \text{ нм}$, $T = 77\text{K}$

Сравнительный анализ спектров люминесценции ионов Nd^{3+} для перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ при $T = 77 \text{ K}$, представленных на рис. 3.5 кристаллов ЧСЦ (2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.04NdSZ, 2.8Y-0.22NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ), а также аналогичного спектра люминесценции для кристалла стабилизированного диоксида циркония (12Y-0.3NdSZ), позволяет выявить следующие особенности.

Контур спектра люминесценции кристалла 2.0Y-0.8NdSZ, характеризующегося наличием только *t* фазы, отличается от спектров других тетрагональных кристаллов, для которых характерно присутствие *t* и *t'* фаз. Различия проявляются в большем спектральном разрешении линий около 877 и 881 нм, а также в меньшей величине расщепления штарковского подуровня ${}^4\text{I}_{9/2}$ для кристалла 2Y-0.8NdSZ по сравнению с кристаллами, в составе которых присутствуют *t* и *t'* фазы. Отличия в спектре для образца 2Y-

0.8NdSZ, по-видимому, обусловлены наличием оптических центров ионов Nd^{3+} , занимающих позиции в трансформируемой t-фазе. Для большинства тетрагональных кристаллов, содержащих t и t' фазы форма контура спектральных линий является близкой к форме контура спектр люминесценции кристалла кубического диоксида циркония 12Y-0.3NdSZ. Отличие заключается в том, что максимум полосы в области 945 – 970 нм сдвинут для тетрагональных кристаллов в более длинноволновую область, что обусловлено меньшей величиной расщепления основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ этих кристаллов по сравнению с кристаллом кубического диоксида циркония.

Степень тетрагональности нетрансформируемой фазы соответствует значениям близким к единице ($c/\sqrt{2}a \sim 1.001 - 1.007$), т.е. её параметры c и a приближены к кубической фазе. На основании данного факта, учитывая, что ионы Nd^{3+} характеризуются большим ионным радиусом по сравнению с ионами Y^{3+} , было сделано предположение, что в исследуемых тетрагональных твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ преобладают оптические центры Nd^3 в нетрансформируемой тетрагональной фазе. По структуре спектральных линий эти центры очень близки к таковым в кристаллах кубического диоксида циркония и отличаются только незначительным увеличением величины расщепления верхнего штарковского подуровня основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$.

Справедливость сделанного предположения о том, что ионы Nd^{3+} преимущественно занимают позиции в нетрансформируемой t' фазе, должно подтверждаться тем, что при увеличении концентрации ионов Nd^{3+} в кристаллах ЧСЦ будет наблюдаться увеличение параметров решетки t' фазы. Для проверки данной гипотезы были определены параметры решеток t и t' фаз для кристаллов 2.8Y-0.04NdSZ, 2.8Y-0.22NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, которые представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Параметры решетки тетрагональных t и t' фаз для различных концентраций Nd₂O₃ в кристаллах ЧСЦ, содержащих 2.8 мол.% Y₂O₃.

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

Анализ данных, приведенных в таблице, свидетельствует о том, что увеличение концентрации ионов Nd³⁺, не влияет на параметры решетки трансформируемой t-фазы, в то время как параметры нетрансформируемой t'-фазы увеличиваются.

На основании результатов рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии, нами было выявлено, что ионы Nd³⁺ с большим ионным радиусом преимущественно занимают позиции в нетрансформируемой фазе. Это согласуется с результатами, работы [151], авторами которой было установлено, что растворимость оксидов Ln₂O₃ с большими ионными радиусами Ln меньше для трансформируемой тетрагональной фазы, чем для нетрансформируемой.

О наличии в тетрагональных кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Nd₂O₃ оптических центров ионов Nd³⁺, отличающихся друг от друга локальным кристаллическим окружением, свидетельствуют кинетики затухания люминесценции. На рис. 3.6 приведены кинетики затухания люминесценции с уровня ⁴F_{3/2} ионов Nd³⁺ при λ_{возб.} = 870 нм, зарегистрированная на длине волны 960 нм.

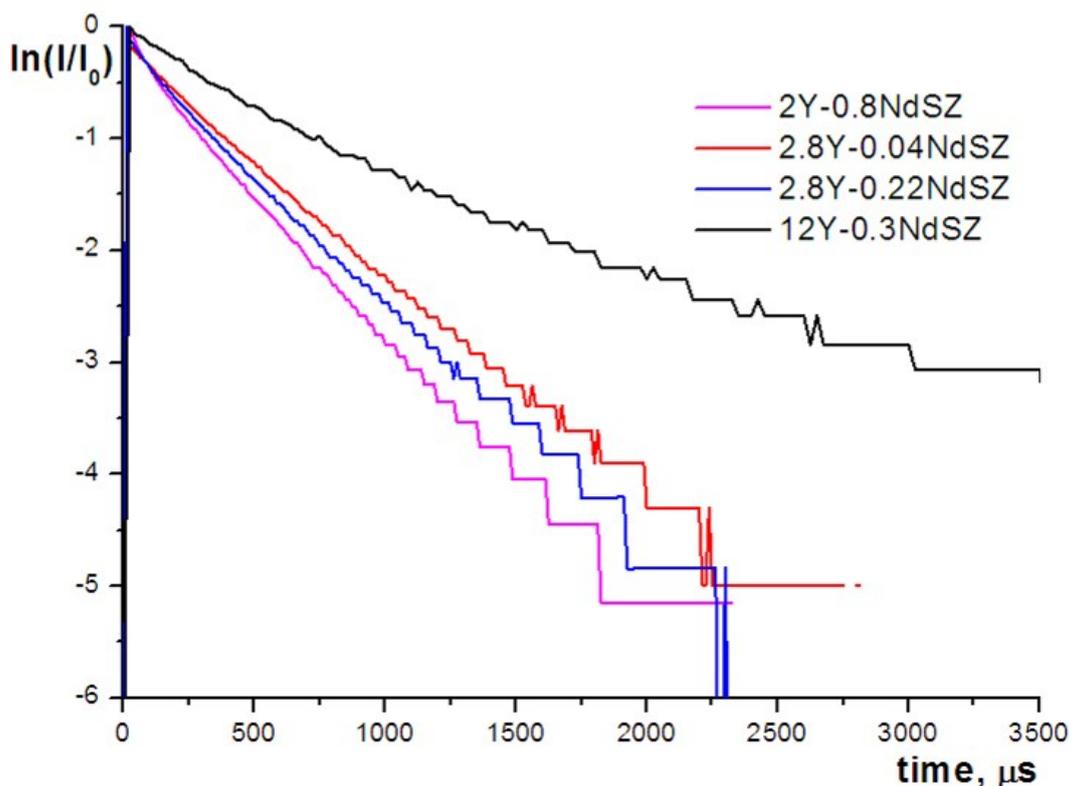


Рисунок 3.6 - Кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$, ($\lambda_{возб}=870$ нм, $\lambda_{рег}=960$ нм)

Полученное из кинетик затухания люминесценции значение времени жизни оптических центров в образце 2Y-0.8NdSZ, в котором оптические центры Nd^{3+} присутствуют в трансформируемой t-фазе, составило $\tau = 200$ мкс, а для кубического кристалла - $\tau = 400$ мкс. Время жизни для образцов 2.8Y-0.04NdSZ, 2.8Y-0.22NdSZ имело промежуточное значение $\tau = 350$ мкс, что обусловлено доминирующими оптическими центрами Nd^{3+} содержащимися в нетрансформируемой t'-фазе и присутствием оптических центров ионов Nd^{3+} в трансформируемой t-фазе.

Таким образом, приведенные выше результаты, позволяют сделать вывод о том, что для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$, с общей концентрацией стабилизирующих оксидов ~ 2.8 мол.%, в составе которых присутствуют t и t' фазы, ионы Nd^{3+} преимущественно содержатся в нетрансформируемой фазе.

3.4.2 Особенности локальной структуры ионов Ce^{3+} в тетрагональных твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

В параграфе 3.3 было выявлено, что, несмотря на то, что ионы с большим ионным радиусом к моменту прекращения диффузии катионов «замораживаются» в однофазной области, в кристаллах 2Y-0.8CeSZ присутствуют две тетрагональные t- и t'-фазы. Данный факт может быть обусловлен тем, что в кристаллах 2Y-0.8CeSZ содержатся как ионы Ce^{3+} с большим радиусом, так и ионы Ce^{4+} с малым ионным радиусом. Для выявления особенностей вхождения ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в трансформируемую и нетрансформируемую фазы спектроскопическими методами, были зарегистрированы соответствующие спектры люминесценции ионов Nd^{3+} в тетрагональных твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с общей концентрацией стабилизирующих оксидов 2.8 мол.%, но с различным соотношением концентраций оксидов Nd_2O_3 и CeO_2 и проведен сравнительный анализ полученных данных с результатами спектрально-люминесцентных исследований кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, приведенных в параграфе 3.4.1. Ионы Nd^{3+} использовались в качестве спектроскопического зонда в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, т.к. у ионов Ce^{3+} отсутствуют полосы поглощения в видимом диапазоне спектра, обусловленные внутриконтинуальными f-f переходами.

Для составов 2.5Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ, 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2.03Y-0.44CeSZ-0.33NdSZ были зарегистрированы спектры люминесценции ионов Nd^{3+} для перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ при возбуждении на уровень ${}^4\text{F}_{5/2}$ ионов Nd^{3+} излучением с длинами волн 809.8 и 811.8 нм при $T = 77\text{ K}$ и выполнен их сравнительный анализ с аналогичными спектрами для 2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, 12Y-0.3NdSZ, зарегистрированных при тех же условиях. Соответствующие спектры приведены на рис 3.7.

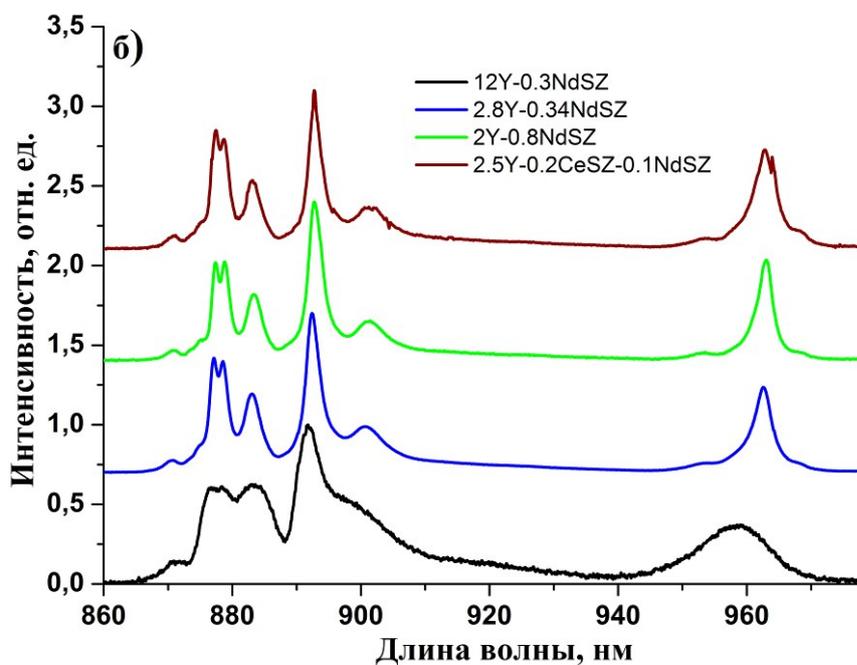
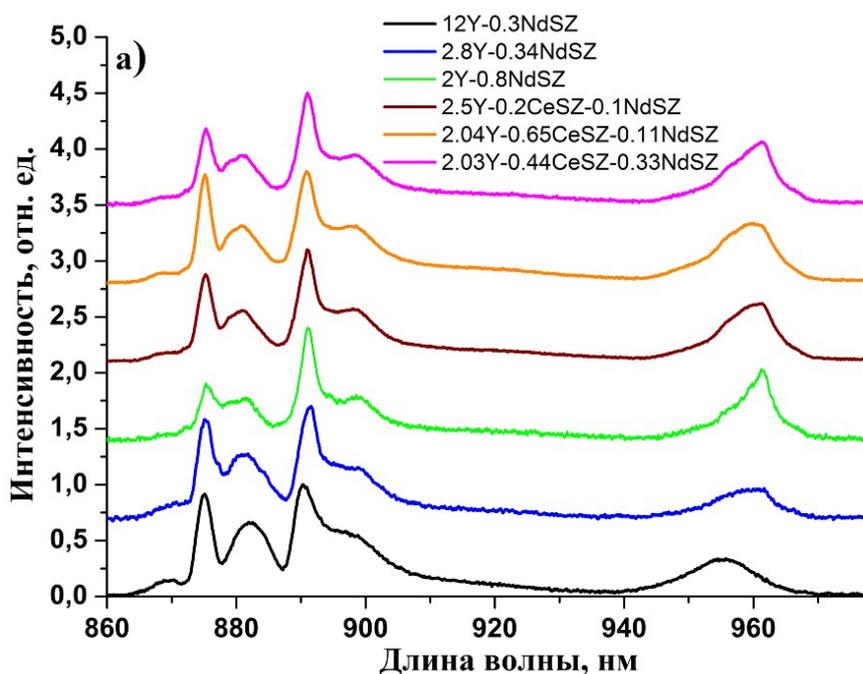


Рисунок 3.7 - Спектры люминесценции для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} при $T=77$ К кристаллов 2.5Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ, 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2.03Y-0.44CeSZ-0.33NdSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, 12Y-0.3NdSZ

а) $\lambda_{\text{возб}}=809.8$ нм, б) $\lambda_{\text{возб}}=811.8$ нм кристаллов

Сравнительный анализ спектров люминесценции ионов Nd^{3+} для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, зарегистрированных при возбуждении излучением с

$\lambda_{\text{возб}}=809.8$ нм (рис 3.7 а) позволил выявить следующие особенности. Спектры люминесценции твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, солегированных оксидами CeO_2 и Nd_2O_3 близки по форме контура к спектру образца 2Y-0.8NdSZ , который соответствует оптическим центрам ионов Nd^{3+} в трансформируемой фазе. Спектр люминесценции кристалла 2.8Y-0.34NdSZ имеет вид схожий со спектром люминесценции кубического кристалла 12Y-0.3NdSZ . Отличие спектра люминесценции ионов Nd^{3+} в кристалле 2.8Y-0.34NdSZ от соответствующего спектра ионов Nd^{3+} в кристалле с кубической структурой заключается в увеличении расщепления основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ ионов Nd^{3+} .

Следует заметить, что зарегистрированный при данном способе возбуждения спектр люминесценции кристалла 12Y-0.3NdSZ по форме контура аналогичен спектру, приведенному в [107]. Авторы [107] приписывают соответствующий спектр оптическому центру Nd^{3+} , расположенному в центре кислородного восьмивершинника, с отсутствием кислородных вакансий в ближайших координационных сферах.

Контур спектров люминесценции $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $2.5\text{Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ}$, 2Y-0.8NdSZ , 2.8Y-0.34NdSZ , 12Y-0.3NdSZ (рис. 3.7 б) трансформируются при изменении длины волны возбуждения на 811.8 нм. Для кристалла стабилизированного диоксида циркония 12Y-0.3NdSZ спектр люминесценции приобретает вид аналогичный спектрам оптических центров ионов Nd^{3+} , которые находятся в центре кислородного восьмивершинника с вакансией во второй координационной сфере [107]. В спектрах люминесценции образцов $2.5\text{Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ}$, 2Y-0.8NdSZ , 2.8Y-0.34NdSZ линия с длиной волны 877 нм расщепляется на две линии, а также наблюдается перераспределение интенсивностей и увеличение спектрального разрешения линий с максимумами 892.5 нм и 900 нм. Уменьшается ширина линии в области 963 нм.

Следует отметить, что при возбуждении излучением 811.8 нм для

образца 2.8Y-0.34NdSZ спектр люминесценции значительно изменяется и повторяет форму соответствующих спектров кристаллов 2Y-0.8NdSZ и 2.5Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ. Наблюдаемая трансформация спектров может быть объяснена присутствием в образце 2.8Y-0.34NdSZ как оптических центров ионов Nd^{3+} в t' фазе, так и оптических центров Nd^{3+} в тетрагональной t фазе.

На основании того, что спектры люминесценции твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, солегированных оксидами CeO_2 и Nd_2O_3 имеют вид аналогичный спектрам для образца 2Y-0.8NdSZ, в котором присутствует только трансформируемая t фаза, можно предположить, что в тетрагональных кристаллах, солегированных оксидами неодима и церия (2.5Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ, 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2.03Y-0.44CeSZ-0.33NdSZ) ионы Nd^{3+} также преимущественно занимают позиции в трансформируемой фазе.

Подтверждением данной гипотезы являются результаты анализа кинетик затухания люминесценции с уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, 12Y-0.3NdSZ, зарегистрированных на длине волны $\lambda_{\text{рег}} = 960$ нм, при возбуждении излучением с длинами волн $\lambda_{\text{возб}} = 809.8$ нм и $\lambda_{\text{возб}} = 811.8$ нм при $T = 77$ К. Соответствующие кинетики затухания люминесценции представлены на рисунке 3.8.

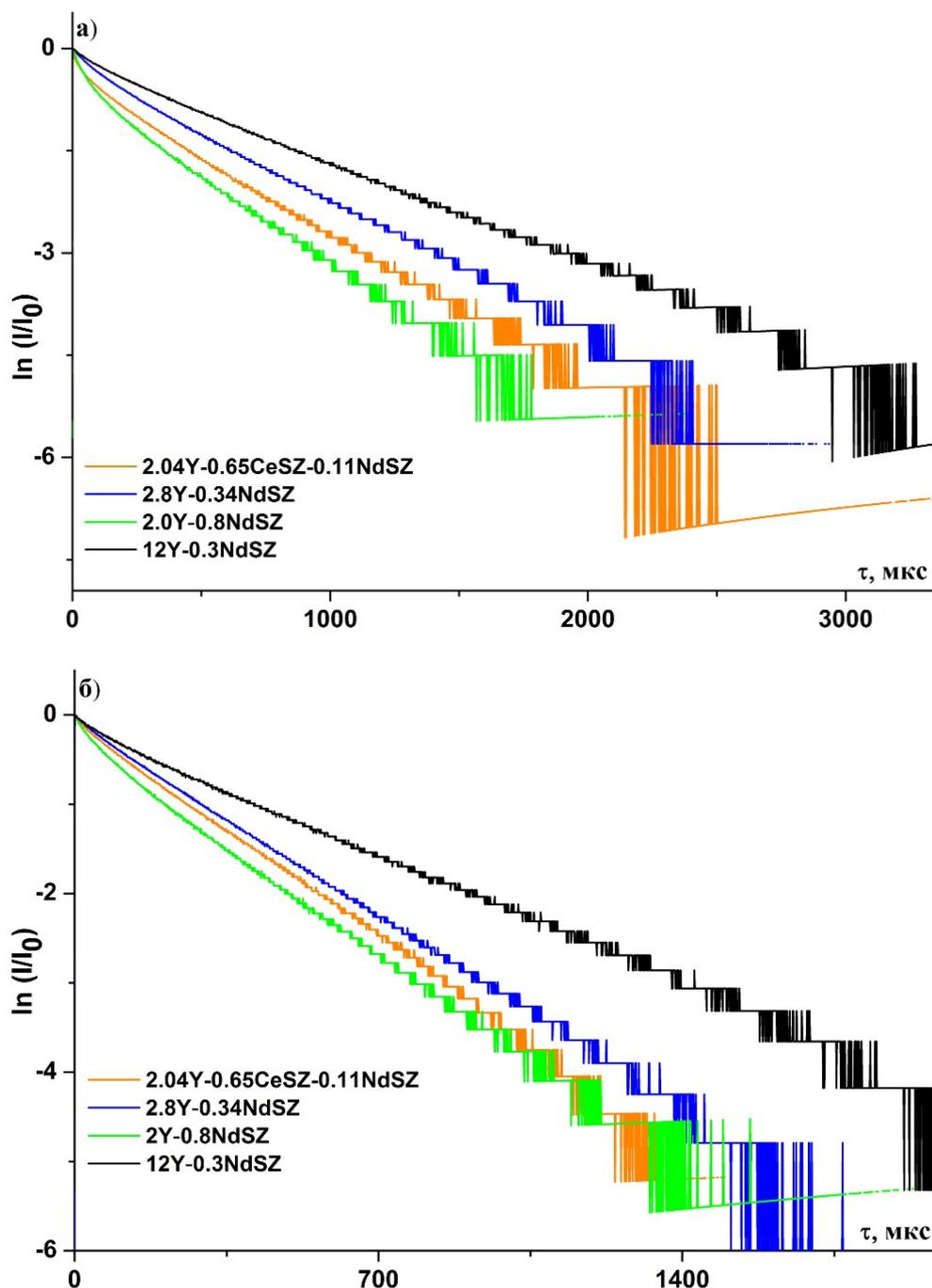


Рисунок 3.8 -Кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} при возбуждении а) $\lambda_{\text{возб}}=809.8$ нм б) $\lambda_{\text{возб}}=811.8$ нм, зарегистрированные на длине волны $\lambda_{\text{рег}}=960$ нм, при $T = 77$ К для кристаллов 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, 12Y-0.3NdSZ

Экспериментальные значения времени жизни оптических центров ионов Nd^{3+} в кристаллах 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, 12Y-0.3NdSZ, рассчитанные из кинетики затухания люми-

несценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ для длин волн возбуждения 809.8 нм и 811.8 нм приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Экспериментальные значения времени жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ оптических центров ионов Nd^{3+} в кристаллах 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8Y-0.34NdSZ, 12Y-0.3NdSZ

Образец	τ , мкс	
	$\lambda_{\text{возб}}=809.8$ нм	$\lambda_{\text{возб}}=811.8$ нм
2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ	250	260
2Y-0.8NdSZ	190	205
2.8Y-0.34NdSZ	370	290
12Y-0.3NdSZ	540	425

Для образца стабилизированного диоксида циркония при возбуждении ионов Nd^{3+} излучением с $\lambda_{\text{возб}}=809.8$ нм время жизни ионов Nd^{3+} составило 540 мкс, что коррелирует с ранее полученным временем жизни $\tau=515$ мкс [107], которое соответствует ионам Nd^{3+} в центре кислородного восьмивершинника. Значение времени жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}=811.8$ нм равное 410 мкс является близким к значению $\tau=425$ мкс, приведенному в [107] для оптических центров ионов Nd^{3+} , расположенных в центре кислородного восьмивершинника с кислородной вакансией во второй координационной сфере.

Для кристаллов 2Y-0.8NdSZ, которые содержат только тетрагональную трансформируемую *t* фазу значения времени жизни при возбуждении люминесценции ионов Nd^{3+} излучением с длинами волн 809.8 нм и 811.8 нм равны 190 мкс и 205 мкс, соответственно. Аналогичные значения для кристалла 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ равны 250 мкс и 260 мкс.

Для образца 2.8Y-0.34NdSZ при возбуждении люминесценции излучением с $\lambda_{\text{возб}}=809.8$ нм время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} составило 370 мкс, в то время как при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}}=811.8$ нм это

значение соответствует 290 мкс. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в данном образце оптические центры ионов Nd^{3+} с временем жизни уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ 290 мкс характерны для трансформируемой t фазы, а оптические центры ионов Nd^{3+} с $\tau=370$ мкс занимают позиции в нетрансформируемой t' фазе.

Обобщая результаты селективной спектроскопии и исследования кинетик затухания люминесценции, можно заключить, что в кристаллах ЧСЦ 2.5Y-0.2CeSZ-0.1NdSZ, 2.04Y-0.65CeSZ-0.11NdSZ, 2.03Y - 0.44CeSZ - 0.33NdSZ, возбуждаются оптические центры ионов Nd^{3+} , преимущественно занимающие позиции в трансформируемой фазе. Это объясняется присутствием в данных кристаллах более крупных, по сравнению с ионами Nd^{3+} , ионов Ce^{3+} , которые приоритетно будут занимать позиции в нетрансформируемой фазе.

Параметр тетрагональности (отношение $c/\sqrt{2}a$) для нетрансформируемой тетрагональной фазы равен 1.004-1.005, что соответствует тому, что ее элементарная ячейка близка к кубической и при выбранном составе кристалла ее объем будет больше объема элементарной ячейки трансформируемой фазы. В соответствии с этим, РЗ-ионы с большими ионным радиусом (Ce^{3+} , Nd^{3+}) будут приоритетно занимать 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 Nd^{3+} и Ce^{3+} , формируются оптические центры ионов Nd^{3+} , занимающие позиции в трансформируемой тетрагональной фазе. Данный факт обусловлен тем, что ионы Ce^{3+} с ионным радиусом большим, чем у ионов Nd^{3+} , будут приоритетно занимать в этих кристаллах позиции в нетрансформируемой тетрагональной фазе.

3.5 Локальная кристаллическая структура твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (R - Er, Yb)

Как неоднократно отмечалось ранее, на формирование фазового состава кристаллов ЧСЦ существенное влияние оказывает радиус катионов в твердом растворе. В предыдущих параграфах было выявлено, что ионы начала лантаноидного ряда с большим ионным радиусом (Ce^{3+} , Nd^{3+}) проявляют избирательность при вхождении в трансформируемую и нетрансформируемую тетрагональные фазы. В соответствии с этим представлялись интересными исследования, направленные на выявление избирательности вхождения ионов конца лантаноидного ряда (Er^{3+} , Yb^{3+}), характеризующихся меньшим ионным радиусом, в t и t' фазы кристаллов ЧСЦ.

3.5.1 Особенности локальной структуры ионов Er^{3+} в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$

Выше были представлены результаты рентгенофазового анализа согласно которым кристалл 1Y-1.8ErSZ характеризуется только трансформируемой фазой, а кристаллы 2Y-0.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ содержат t и t' фазы.

Для выявления особенностей локальной структуры в тетрагональных кристаллах 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ регистрировались спектры поглощения и люминесценции ионов Er^{3+} при $T = 77$ К, обусловленные переходами $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Для выявления закономерностей формирования оптических центров ионов Er^{3+} в трансформируемой t и нетрансформируемой t' фазах проводился сравнительный анализ спектров поглощения и люминесценции кристаллов ЧСЦ с аналогичными спектрами для кристалла с кубической структурой 13.4Y-0.6ErSZ.

Спектры поглощения кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ, соответствующие переходу с

основного мультиплета $^4I_{15/2}$ на возбужденный мультиплет $^4S_{3/2}$ при $T=77$ К представлены на рис. 3.9

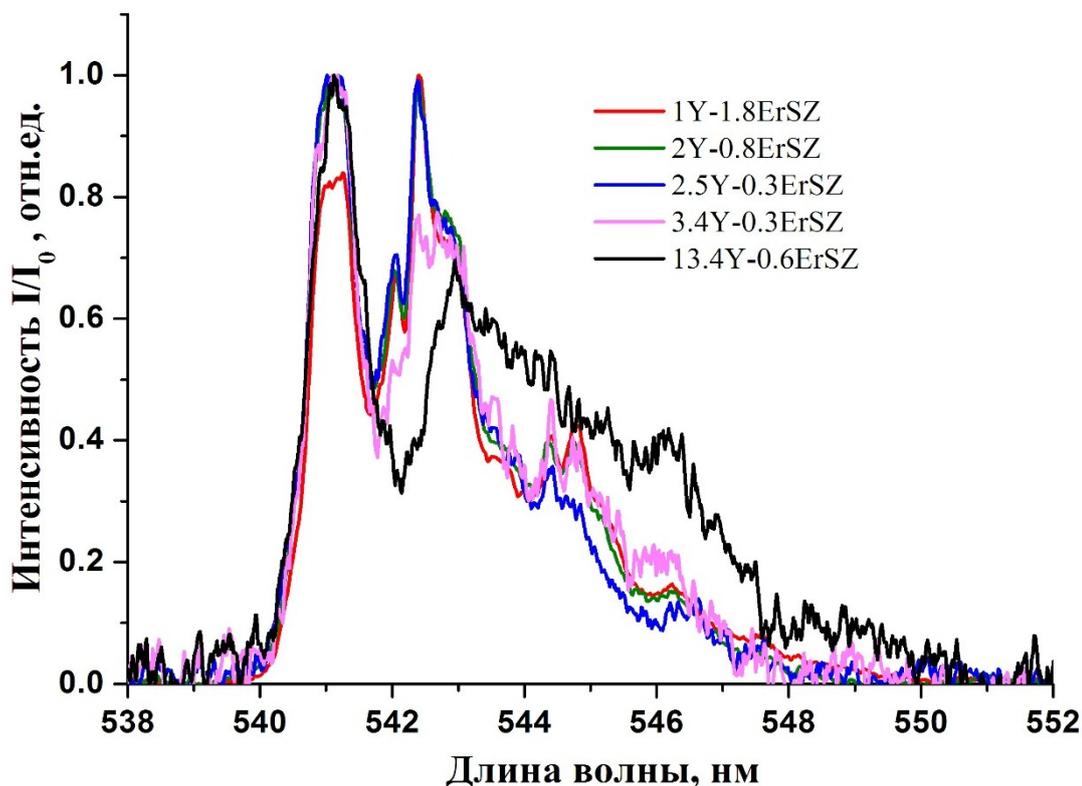


Рисунок 3.9 – Спектры поглощения кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ, соответствующие переходу с основного мультиплета $^4I_{15/2}$ на возбужденный мультиплет $^4S_{3/2}$ при $T=77$ К

Из данного рисунка видно, что формы контуров спектров поглощения для кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ совпадают. Для кристалла 3.4Y-0.3ErSZ спектр поглощения трансформируется, а именно вместо полосы в области 542.1 нм и ассиметричной полосы в области 542.4 нм наблюдается ассиметричная полоса с максимумом 542.7 нм. Для спектра поглощения кристалла 13.4Y-0.6ErSZ характерна полоса с максимумом 541.1 нм, которая присутствует в спектре поглощения тетрагональных кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, а также широкой ассиметричной полосой, на которой просматриваются максимумы в областях 542.9 нм и 546.2 нм. Спектр поглощения кристалла 13.4Y-0.6ErSZ по форме контура близок к спектру поглощения кристалла

$Zr_{0.81}Y_{0.16}Er_{0.02}O_{1.91}$, зарегистрированного при $T=10K$ авторами [103]. При этом, согласно [103], максимум в области 541.1 нм соответствует оптическому центру Er^{3+} с отсутствием вакансий в ближайших координационных сферах, а полосы в области 542.9 нм и 546.2 нм относятся к ионам Er^{3+} , имеющего вакансию в первой координационной сфере, т.е. расположенного в центре кислородного семивершинника.

На рис. 3.10 схематично изображена структура штарковских уровней мультиплетов $^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2}$. Стрелками показаны оптические переходы, которые формируют спектры люминесценции $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

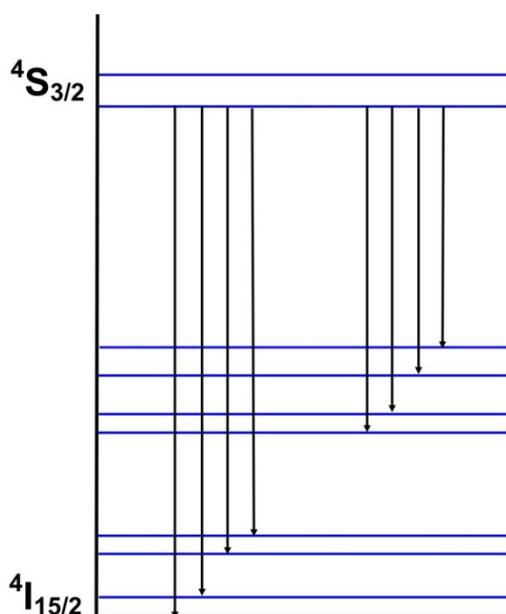


Рисунок 3.10 – Схематичное изображение структуры штарковских уровней мультиплетов $^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+}

Спектры люминесценции кристаллов $1Y-1.8ErSZ$, $2Y-1.8ErSZ$, $2.5Y-0.3ErSZ$, $3.4Y-0.3ErSZ$, $13.4Y-0.6ErSZ$, соответствующие переходу $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , зарегистрированные при неселективном возбуждении люминесцентным диодом уровня $^4S_{3/2}$ этих ионов при $T=77 K$ приведены на рис. 3.11.

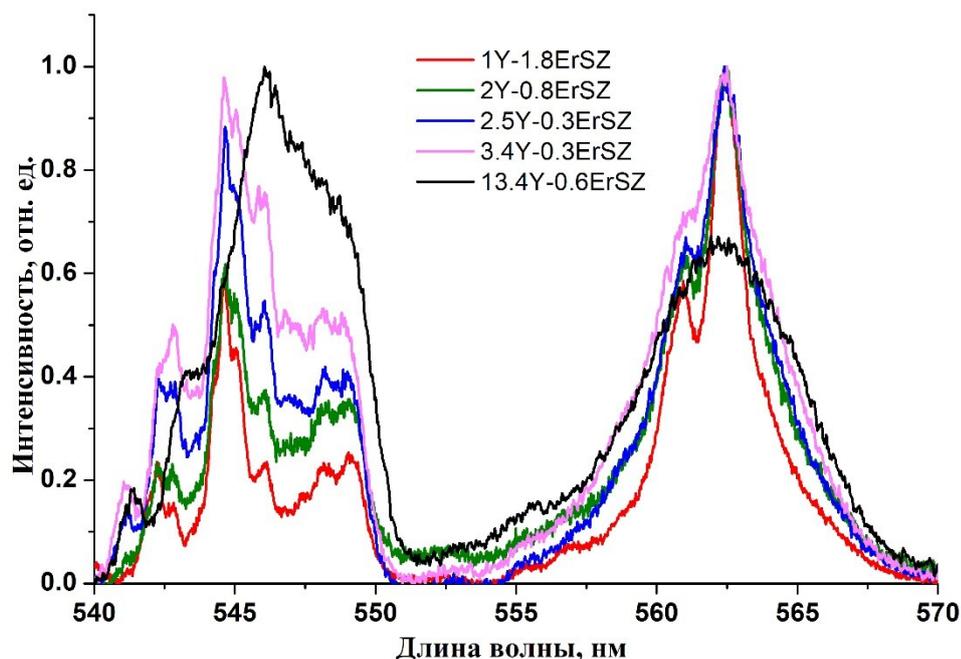


Рисунок 3.11 - Спектры люминесценции для перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} при возбуждении люминесцентным диодом уровня ${}^4S_{3/2}$ при $T=77K$ кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2Y-1.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ

Как можно видеть из рис. 3.11 положение линий в спектре 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, 3.4Y-0.3ErSZ, в которых присутствуют t и t' фазы.

В спектре люминесценции кристалла 13.4Y-0.6ErSZ из-за увеличения в нем числа кислородных вакансий, вместо отдельных спектральных линий в области 555 - 570 нм, характерных для кристаллов 1Y-1.8ErSZ, 2.0Y-0.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, наблюдается одна неоднородно уширенная полоса.

Спектральные линии в области 540 – 550 нм для кристаллов 1.0Y-1.8ErSZ, 2.0Y-0.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ обусловлены люминесценцией с уровня ${}^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} на четыре верхних штарковских подуровня основного состояния этих ионов Er^{3+} . При этом,

для кристаллов ЧСЦ в этой области наблюдаются две спектральных линии с максимумами, соответствующими 561 нм и 562 нм. Для кубического кристалла 13.4Y-0.6ErSZ наблюдается одна неоднородно уширенная, слегка ассиметричная полоса, с максимумом вблизи 562 нм.

Следует заметить, что в спектрах люминесценции ионов Er^{3+} не выявлены различия в положении максимума полосы в области 555 – 570 нм, обусловленной люминесценцией с уровня $^4\text{S}_{3/2}$ ионов Er^{3+} на четыре верхних штарковских подуровня основного состояния этих ионов Er^{3+} в кристаллах 1.0Y-1.8ErSZ, 2.0Y-0.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, характеризующихся различным фазовым составом.

Для более детального исследования особенностей формирования оптических центров в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ были зарегистрированы спектры люминесценции $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} при селективном возбуждении на уровень $^4\text{F}_{7/2}$ ионов Er^{3+} излучением в интервале длин волн 439 нм–446 нм с шагом 1 нм. Спектры люминесценции при возбуждении с длинами волн $\lambda_{\text{ex}} = 440$ нм и $\lambda_{\text{ex}} = 445$ нм для кристаллов 1.0Y-1.8ErSZ, 2.0Y-0.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 3.4Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ приведены на рис. 3.12.

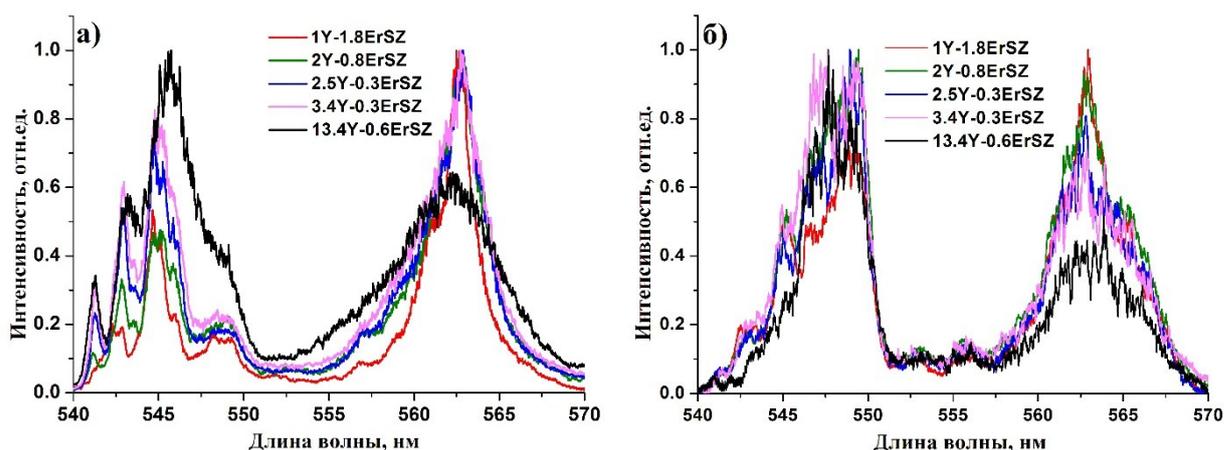


Рисунок 3.12 - Спектры люминесценции для перехода $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} при селективном лазерном возбуждении на уровень $^4\text{F}_{7/2}$, $T=77\text{K}$

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

Из рис. 3.12 видно, что при изменении длины волны возбуждения видна существенная трансформация формы контуров спектров люминесценции для всех исследуемых кристаллов. При возбуждении излучением с длиной волны 440 нм преимущественно возбуждаются линии в области 540 - 545 нм, а при возбуждении излучением 445 нм более отчетливо проявляются линии в интервале длин волн 546 - 550 нм. Это свидетельствует о присутствии в исследуемых кристаллах различных оптических центров ионов Er^{3+} , отличающихся симметрией локального кристаллического окружения. Контур спектра люминесценции, представленный на рис. 3.12 а) для кристалла $13.4\text{Y} - 0.6\text{ErSZ}$ близок к контуру спектра люминесценции кристалла $\text{Zr}_{0.81}\text{Y}_{0.16}\text{Er}_{0.02}\text{O}_{1.91}$, который согласно [103] соответствует оптическим центрам ионов Er^{3+} , расположенных в центре кислородного восьмивершинника. Спектр люминесценции кристалла $13.4\text{Y}-0.3\text{ErSZ}$, зарегистрированный при возбуждении излучением 445 нм, изображенный на рис. 3.12 б) близок по форме контура спектру, приведенному в [103]. Авторы [103] приписывают соответствующий спектр оптическим центрам ионов Er^{3+} , расположенных в центре кислородного семивершинника.

О том, что линии в спектральных областях 540-545 нм и 546-550 нм соответствуют оптическим центрам Er^{3+} с различной симметрией локального окружения, также свидетельствуют результаты анализа кинетик затухания люминесценции с уровня $^4\text{S}_{3/2}$ ионов Er^{3+} для кристалла $2.5\text{Y}-0.3\text{ErSZ}$, показанных на рис. 3.13. Соответствующие кривые затухания люминесценции были зарегистрированы на длинах волн $\lambda_{\text{рег}}=545$ нм и $\lambda_{\text{рег}}=549$ нм при возбуждении излучением второй гармоники лазера YAG:Nd с $\lambda_{\text{изл}}=532$ нм.

Выбор кристалла $2.5\text{Y}-0.3\text{ErSZ}$ для исследования кинетик затухания люминесценции обусловлен тем, что он характеризуется наименьшей концентрацией ионов Er^{3+} , при которой минимизированы процессы межионного взаимодействия ионов Er^{3+} .

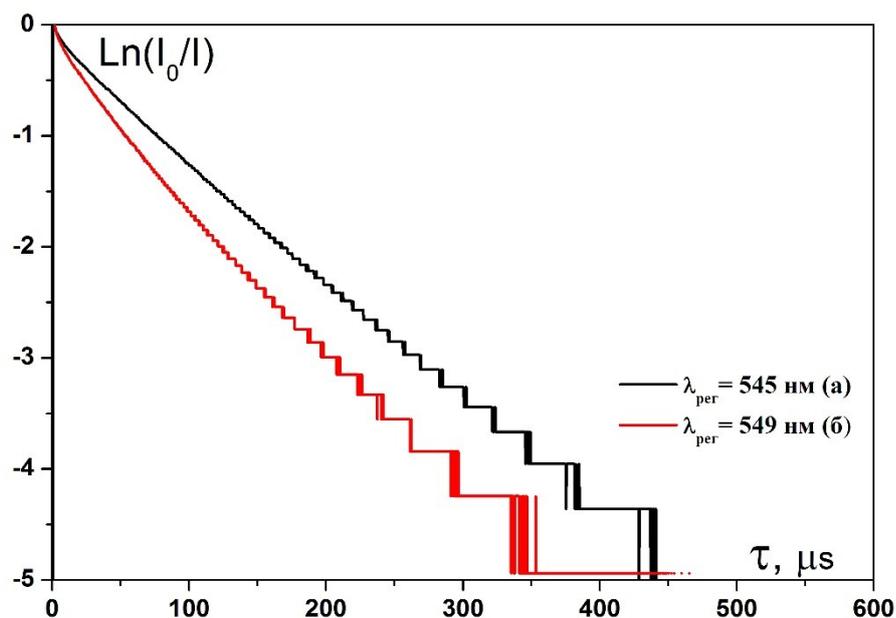


Рисунок 3.13 - Кинетики затухания люминесценции с уровня $^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} в кристалле 2.5Y-0.3ErSZ при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм: а) $\lambda_{\text{пер}}=545$ нм, б) $\lambda_{\text{пер}}=549$ нм

Из рис. 3.13 видно, что кривые затухания люминесценции уровня $^4S_{3/2}$, зарегистрированный при различных значениях длины волны возбуждения имеют неэкспоненциальный характер, что свидетельствует о присутствии в образце нескольких типов оптических центров ионов Er^{3+} . На начальном участке кривой распада, зарегистрированной на длине волны 545 нм, время затухания люминесценции в e раз соответствовало 80 мкс. Для кривой распада, зарегистрированной на длине волны 549 нм, аналогичная величина составила 55 мкс.

Значения τ , равные 55 мкс и 80 мкс, определённые из кинетик затухания люминесценции, зарегистрированных при различных значений длины волны возбуждения также свидетельствуют о присутствии в кристалле 2.5Y-0.3ErSZ оптических центров ионов Er^{3+} с различным локальным окружением. Ионы Er^{3+} с более низкой симметрией локального окружения, характеризуются меньшим временем жизни (55 мкс). Для оптических центров Er^{3+} , у которых в ближайшем окружении отсутствуют анионные ва-

кансии, кристаллическое поле будет искажено в меньшей степени и значение времени жизни для них будет выше (80 мкс).

Присутствие в исследуемых тетрагональных кристаллах оптических центров с различной симметрией локального окружения также было подтверждено результатами анализа время разрешенных спектров люминесценции для перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , зарегистрированных на различных участках кривой затухания люминесценции с уровня $^4S_{3/2}$.

Спектры люминесценции ионов Er^{3+} в кристаллах 1.0Y-1.8ErSZ, 2.0Y-0.8ErSZ, 2.5Y-0.3ErSZ, 13.4Y-0.6ErSZ, зарегистрированные при $T=77$ К на начальном и конечном участках кривой затухания люминесценции при возбуждении на уровень $^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} излучением второй гармоники YAG:Nd лазера с $\lambda_{em}=532$ нм, соответствующие значениям времени задержки 2 и 300 мкс, представлены на рисунке 3.14.

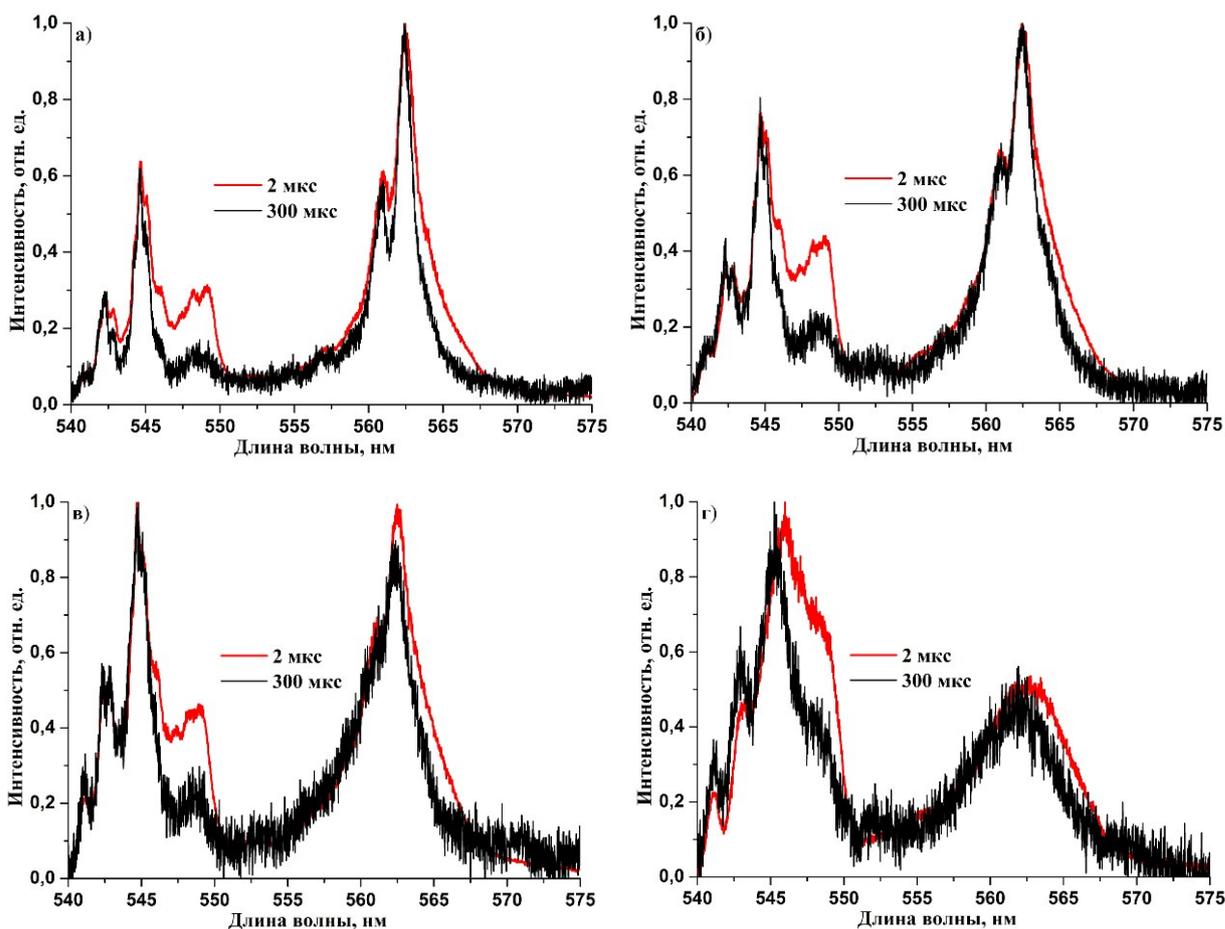


Рисунок 3.14 - Спектры люминесценции для перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ при возбуждении на уровень ${}^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} с временной задержкой $t_1=2$ мкс, $t_2=300$ мкс кристаллов а) 1.0Y-1.8ErSZ, б) 2.0Y-0.8ErSZ, в) 2.5Y-0.3ErSZ, г) 13.4Y-0.6ErSZ, $T=77K$

Сравнительный анализ контуров спектров люминесценции, зарегистрированных при значениях времени задержки 2 и 300 мкс, свидетельствует о том, что с увеличением времени задержки уменьшается относительная интенсивность, и трансформируются контуры спектральных линий в области 546–550 нм по отношению к спектральным линиям в области 541 - 544 нм. Данные результаты свидетельствуют о том, что линии в области 541 - 544 нм соответствуют более высокосимметричным оптическим центрам ионов Er^{3+} , ближайшее окружение которых не искажено присутствием кислородных вакансий, а спектральные линии в области 546 – 550

ним относятся к более низкосимметричным центрам ионов Er^{3+} , имеющим структурные дефекты в ближних координационных сферах.

Обобщая результаты исследований кристаллов $1.0\text{Y}-1.8\text{ErSZ}$, характеризующегося тетрагональной трансформируемой t фазой и кристаллов $2.0\text{Y}-0.8\text{ErSZ}$, $2.5\text{Y}-0.3\text{ErSZ}$, содержащих как t , так и t' фазы методами оптической спектроскопии, можно заключить, что факт избирательного вхождения ионов Er^{3+} в трансформируемую и нетрансформируемую фазы этих кристаллов не был выявлен. Доминирующим фактором, влияющим на формирование оптических центров ионов Er^{3+} во всех исследованных кристаллах, является наличие или, наоборот отсутствие структурных дефектов (кислородных вакансий) в окружении редкоземельного иона.

3.5.2 Особенности локальной структуры ионов Yb^{3+} в тетрагональных твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Ионы Yb^{3+} расположены в ряду лантаноидов после ионов Er^{3+} и соответствуют концу лантаноидного ряда. Величина ионного радиуса Yb^{3+} меньше аналогичной величины для ионов Er^{3+} .

Авторами [105] для кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, легированного ионами Yb^{3+} , в спектрах поглощения и люминесценции, были выявлены линии, соответствующие ионам Yb^{3+} с определенным локальным кристаллическим окружением, обозначенные как А, В и С. Линия А приписана ионам Yb^{3+} , занимающим позиции в центре кислородного восьмивершинника. Линия В соответствует ионам Yb^{3+} , находящимся в центре восьмивершинника и имеющих вакансию во второй координационной сфере. Линия С относится к ионам Yb^{3+} , занимающим позиции в центре семивершинника.

В настоящей работе были выполнены исследования локальной структуры кристаллов ЧСЦ с тетрагональной структурой с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов Y_2O_3 и Yb_2O_3 2.8 мол.%. Как отмечалось выше данные кристаллы (1Y-1.8YbSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2.5Y-0.3YbSZ) содержали тетрагональные трансформируемую t и не трансформируемую t' фазы.

На рис. 3.15. изображена структура штарковских уровней мультиплетов $^2\text{F}_{7/2}$ и $^2\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} . Стрелка, выделенная красным цветом, соответствует переходу между нижними штарковскими компонентами мультиплетов $^2\text{F}_{7/2}$ и $^2\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} .

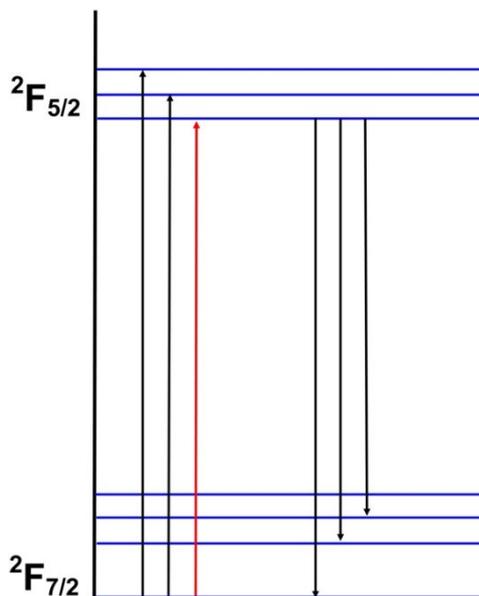


Рисунок 3.15 – Схематичное изображение структуры штарковских уровней мультиплетов ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+}

Нами были зарегистрированы спектры поглощения с основного мультиплета ${}^2F_{7/2}$ на возбужденный мультиплет ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} для кристаллов 1Y-1.8YbSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2.5Y-0.3YbSZ, 10Y-4YbSZ при $T = 77$ К. Фрагмент спектров поглощения ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} исследуемых кристаллов, соответствующий переходу между нижними штарковскими компонентами мультиплетов ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} (представлен на рис. 3.16 а).

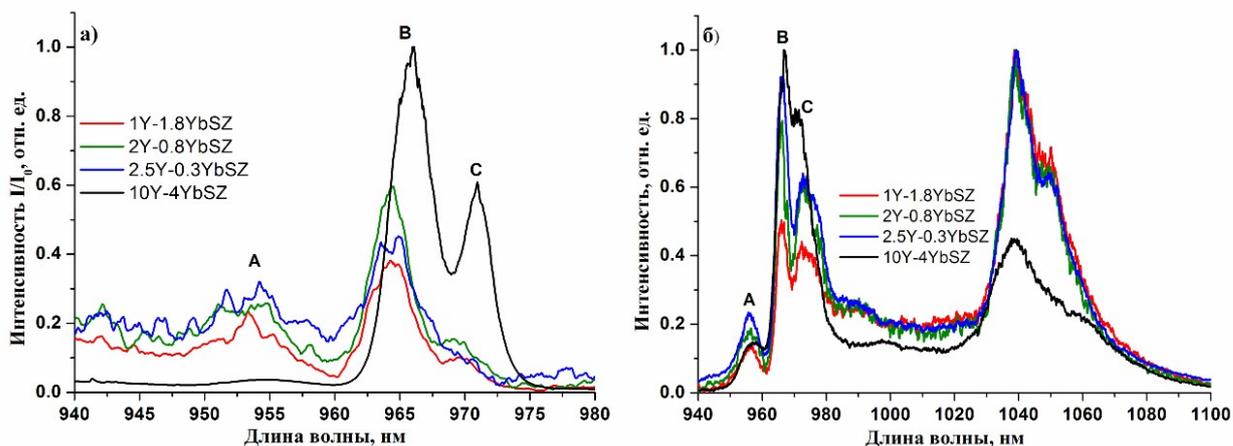


Рисунок 3.16 - а) спектры поглощения для перехода ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} , $T=77$ К; б) спектры люминесценции для перехода ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} , $\lambda_{ex}=907$ нм, $T=300$ К для кристаллов 1Y-1.8YbSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2.5Y-0.3YbSZ, 10Y-4YbSZ

В спектрах поглощения кристаллов с тетрагональной структурой, как и в кристаллах 10Y-4YbSZ с кубической структурой, присутствуют три спектральных линии. При этом положения максимумов линий в спектрах тетрагональных кристаллах смещены относительно максимумов этих в спектре кубического кристалла в коротковолновую область спектра.

Сравнительный анализ спектров люминесценции кристаллов с тетрагональной структурой (1Y-1.8YbSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2.5Y-0.3YbSZ, 3.4Y-0.3YbSZ) и кристалла стабилизированного диоксида циркония 10Y-4YbSZ выявил, что контуры спектров близки друг другу, но имеется и ряд отличий. В кристаллах ЧСЦ наблюдается небольшое смещение в более коротковолновую область спектра максимумов линий А и В относительно аналогичных максимумов в кристаллах стабилизированного диоксида циркония. Линия С, которая в кубическом диоксиде циркония соответствует оптическим центрам ионов Yb^{3+} , расположенным в центре кислородного семивершинника, в спектрах кристаллов ЧСЦ имеет более сложный контур, и как минимум состоит из двух неоднородно уширенных линий.

В соответствии с результатами РФА, согласно которым, все исследо-

ванные тетрагональные кристаллы $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 2.8 мол.%, содержат как трансформируемую, так и нетрансформируемую тетрагональные фазы можно заключить, что представленные на рис. 3.15 спектры поглощения и люминесценции для кристаллов 1Y-1.8YbSZ, 2Y-0.8YbSZ, 2.5Y-0.3YbSZ, 3.4Y-0.3YbSZ представляют суперпозицию спектральных линий А, В, и С оптических центров ионов Yb^{3+} , которые занимают позиции в t и t' фазах.

Исследования локальной кристаллической структуры РЗ ионов, характеризующихся малыми значениями ионного радиуса (Er^{3+} , Yb^{3+}), в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$, выполненные с использованием спектроскопических методов, позволяют сделать следующие выводы. Доминирующим фактором, влияющим на формирование оптических центров Er^{3+} , Yb^{3+} в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 2.8 мол.% является наличие или отсутствие структурных дефектов в окружении редкоземельного иона. Ионы Yb^{3+} , Er^{3+} занимают позиции как в трансформируемой (t), так и в нетрансформируемой (t') тетрагональных фазах. При увеличении суммарной концентрации стабилизирующих оксидов растет относительная доля более низкосимметричных центров.

ГЛАВА 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2 - R_2O_3$ (где R - Ce, Nd, Y, Er, Yb)

4.1 Микротвердость и трещиностойкость твердых растворов твердых растворов $ZrO_2 - R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Er, Yb)

При исследовании механических свойств твердых растворов $ZrO_2 - Y_2O_3 - R_2O_3$ были измерены и проанализированы значения микротвердости и трещиностойкости (критического коэффициента интенсивности напряжения K_{Ic}) данных материалов. Микротвердость определяет способность поверхностного слоя материала сопротивляться упругой и пластической деформации. Трещиностойкость или вязкость разрушения является характеристикой сопротивления материала распространению в нем трещин. Поэтому при оценке прочностных свойств материала необходимо учитывать оба эти параметра, т.к. они по-разному характеризуют механические свойства материала, тем самым определяя его практическое применение.

Результаты, представленные в [110-115] свидетельствуют о том, что для монокристаллов на основе диоксида циркония характерно наличие анизотропии трещиностойкости. При этом, наиболее высокие значения трещиностойкости для твердых растворов $ZrO_2 - Y_2O_3$ были получены на образцах, вырезанных по плоскости $\{100\}$. Поэтому в настоящей работе измерения микротвердости и трещиностойкости проводили на пластинах кристаллов ЧСЦ соответствующих составов, ориентированных по плоскости $\{100\}$ при ориентации диагоналей индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$.

В таблице 4.1 приведены значения микротвердости и коэффициента трещиностойкости K_{Ic} , измеренные на плоскости $\{100\}$ кристаллов 1Y-1.8RSZ, 2Y-0.8RSZ, 2.5Y-0.3RSZ (R – Ce, Nd, Er, Yb), при ориентации диагоналей индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$.

Таблица 4.1. Значения микротвердости и трещиностойкости, измеренные на плоскости {100} кристаллов 1Y-1.8RSZ, 2Y-0.8RSZ, 2.5Y-0.3RSZ (R – Ce, Nd, Er, Yb), при ориентации диагоналей индентора вдоль направления <100>

Состав, мол.%		Ce	Nd	Y	Er	Yb
1Y-1.8RSZ	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	-	5.0 ± 0.5	-	9.8 ± 0.5	11.0 ± 0.5
	H, кг/мм ²	-	955 ± 50	-	1360±50	1380±50
2Y-0.8RSZ	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	16±0.5	12.0 ± 0.5	10.0 ± 0.5	10.0 ± 0.5	10.0 ± 0.5
	H, кг/мм ²	1270 ± 50	1330 ± 50	1310±50	1380±50	1390±50
2.5Y-0.3RSZ	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	11.0 ± 0.5	11.0 ± 0.5	-	9.0 ± 0.5	9.8 ± 0.5
	H, кг/мм ²	1300 ± 50	1370 ± 50	-	1445 ± 50	1400±50

Из таблицы видно, что значение микротвердости увеличивается при уменьшении радиуса R3 элемента в солегирующем оксиде: наиболее высокие значения микротвердости демонстрируют кристаллы, солегированные оксидами Er₂O₃ и Yb₂O₃. Твердый раствор 1Y-1.8NdSZ характеризуется самыми низкими значениями микротвердости и трещиностойкости, что обусловлено присутствием в данном образце моноклинной фазы, которая обладает значительно более низкими прочностными характеристиками по сравнению с тетрагональной.

Сравнительный анализ концентрационных серий твердых растворов 2Y-0.8RSZ и 1Y-1.8RSZ (R – Ce, Nd, Er, Yb) показал тенденцию увеличения значения K_{1c} при увеличении радиуса катиона солегирующего оксида. Самое высокое значение коэффициента трещиностойкости равно 16 МПа·м^{1/2} имеют кристаллы 2Y-0.8CeSZ, что превышает аналогичное значение для кристаллов 2Y-0.8NdSZ. Также данное значение выше соот-

ветствующих величин для составов 2.8YSZ, 2Y-0.8ErSZ, 2Y-0.8YbSZ равных $10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Для составов 2.5Y-0.3RSZ (где R - Ce, Nd, Y, Yb) значительных различий в значениях трещиностойкости не обнаружено, что, по-видимому, связано с небольшой концентрацией оксида-солегатора и доминирующим влиянием на механические характеристики содержащимся в них оксидом иттрия.

Для практического применения наибольший интерес представляют составы 2Y-0.8CeSZ и 2Y-0.8NdSZ, характеризующиеся наибольшими значениями коэффициента трещиностойкости равными 16 и $12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, соответственно. Однако, как отмечалось выше, для кристаллов ЧСЦ характерно наличие анизотропии механических характеристик. Поэтому были определены значения K_{Ic} для двух кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ на плоскости $\{100\}$, которые представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Значения коэффициента трещиностойкости кристаллов 2Y-0.8RSZ (R – Ce, Nd, Y, Yb), для кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$

$K_{Ic}, \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	2Y-0.8CeSZ	2Y-0.8NdSZ	2.8YSZ	2Y-0.8YbSZ
$\langle 100 \rangle$	16 ± 0.5	12 ± 0.5	10 ± 0.5	10.0 ± 0.5
$\langle 110 \rangle$	13 ± 0.5	9.8 ± 0.5	9.5 ± 0.5	10.0 ± 0.5

Из данной таблицы видно, что анизотропия трещиностойкости в большей степени проявляется для составов 2Y-0.8RSZ (R – Ce, Nd) и в меньшей степени 2Y-0.8RSZ (R – Y, Yb), что обусловлено особенностями вхождения солегирующих оксидов в трансформируемую и нетрансформируемую фазы, описанными в предшествующих параграфах, а также особенностями трансформационного механизма упрочнения в этих кристаллах, которые будут подробно обсуждаться в следующем параграфе.

4.2 Механизмы упрочнения в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ (R - Ce, Nd, Y, Yb)

Результаты исследования механических характеристик, описанные в параграфе 4.1, свидетельствуют о тенденции уменьшения значения K_{Ic} в ряду твердых растворов $2Y-0.8CeSZ \rightarrow 2Y-0.8NdSZ \rightarrow 2.8YSZ \rightarrow 2Y-0.8ErSZ \rightarrow 2Y-0.8YbSZ$. Как было показано в настоящей работе и неоднократно отмечалось выше, данные кристаллы различаются фазовым составом: в кристалле $2Y-0.8NdSZ$ присутствует только тетрагональная трансформируемая t фазы, а кристаллы $2Y-0.8CeSZ$, $2Y-0.8NdSZ$, $2Y-0.8YbSZ$ характеризуется наличием t и t' фаз. Представлялось интересным установить влияние фазового состава на механизмы упрочнения в ряду твердых растворов $2Y-0.8RSZ$ (где R – Ce, Nd, Yb) и провести сравнительный анализ с ранее изученными кристаллами $2.8YSZ$, для которых значение $K_{Ic} = 10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [12].

В параграфе 1.5 главы 1 отмечалось, что основным механизмом, обуславливающим высокие прочностные характеристики материалов на основе диоксида циркония является механизм трансформационного упрочнения.

При исследовании влияния трансформационного упрочнения на значения коэффициента трещиностойкости в твердых растворах на основе диоксида циркония использовался метод индентирования. На поверхности пластин, вырезанных по плоскости {100} были нанесены отпечатки при нагрузке алмазного индентора 20 Н. Диагонали индентора были ориентированы вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

В результате внедрения индентора на поверхности исследуемого образца образуются высокие локальные напряжения. Анализ деформации поверхности, вызванной напряжениями, проводился методами поляризационной оптической микроскопии и дифференциально-

интерференционного контраста (ДИК).

Изображения поверхностей образцов 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8YSZ, 2Y-0.8YbSZ с отпечатками индентора при нагрузке 2кг, диагонали которого были ориентированы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, полученные с помощью метода ДИК приведены на рис 4.1.

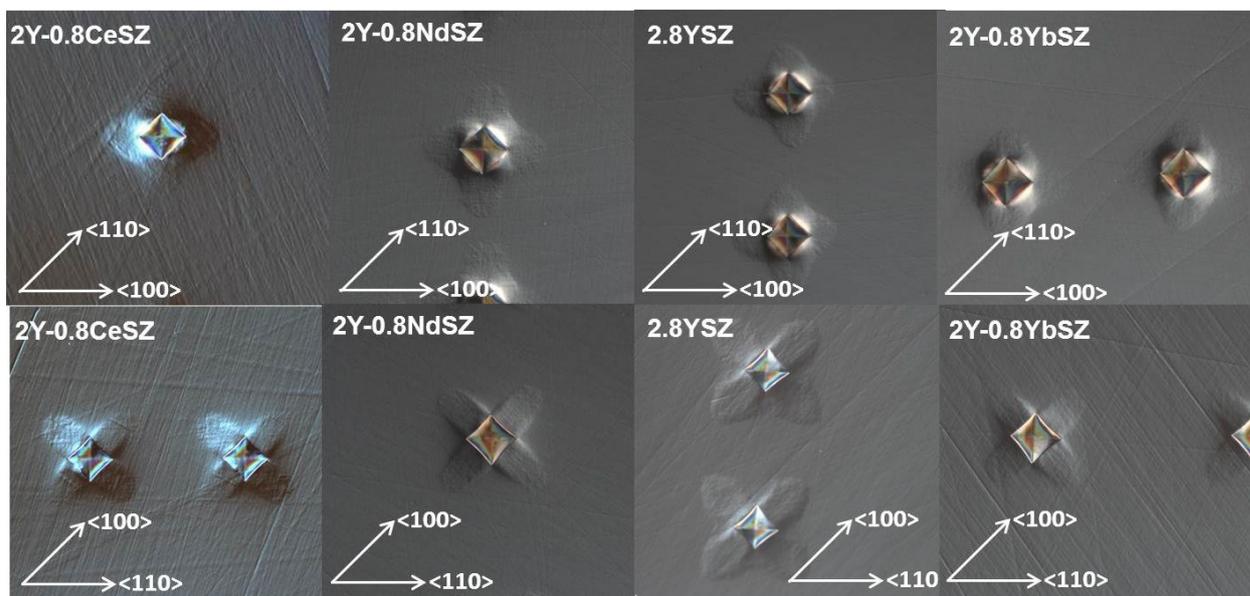


Рисунок 4.1 - Изображения поверхности кристаллов 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8YSZ, 2Y-0.8YbSZ с отпечатками индентора при нагрузке 2кг для ориентации диагоналей индентора вдоль направлений а) $\langle 100 \rangle$ и б) $\langle 110 \rangle$

Формирование изображения рельефа поверхности, полученное методом ДИК может быть обусловлено как изменением топографического профиля в результате образования моноклинной фазы, так и изменением условий отражения, связанных с показателем преломления. Подтверждением того, что вызванная деформация поверхности обусловлена не вдавливанием материала, а является следствием анизотропии результирующих напряжений, является изображение ДИК для образца 1Y-1.8NdSZ, приведенное на рис 4.2. В данном кристалле доминирующей является моноклинная фаза, поэтому под действием внешней нагрузки не происходит тетрагонально-моноклинного перехода и практически отсутствует измене-

ние рельефа вокруг отпечатка.



Рисунок 4.2 - Изображение поверхности кристалла 1Y-1.8NdSZ с отпечатками индентора при нагрузке 2кг, полученные с использованием ДИК

Из анализа изображений, приведенных на рис 4.1, можно сделать вывод о том, что характер деформационных процессов при индентировании в случае ориентации диагоналей индентора вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ является различным. Для отпечатков с ориентацией диагоналей индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$ наблюдается изменение рельефа поверхности непосредственно около отпечатка. Для отпечатков с ориентацией диагоналей индентора вдоль $\langle 110 \rangle$ характерен симметричный, выраженный перпендикулярно к сторонам отпечатка рельеф поверхности, распространяющийся в направлении $\langle 100 \rangle$.

Ещё одним методом, наглядно демонстрирующим анизотропию напряжений, образованных при индентировании, является метод поляризационной оптической микроскопии. Изображения, полученные данным методом, с использованием проходящего света, представлены на рис. 4.3.

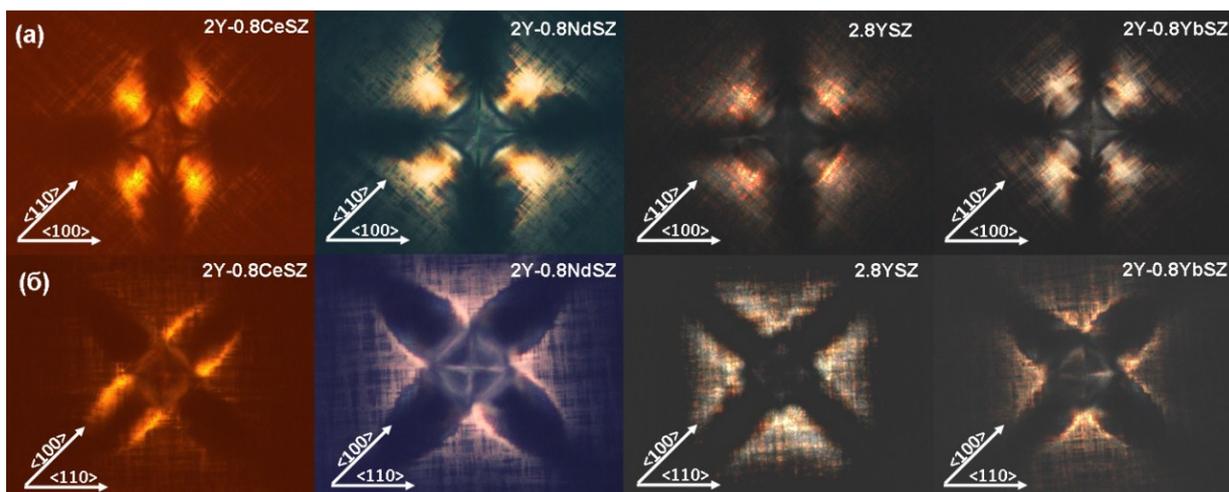


Рисунок 4.3 - Изображения кристаллов 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8YSZ, 2Y-0.8YbSZ для отпечатков индентора с ориентацией диагоналей вдоль направлений, а) $\langle 100 \rangle$ и б) $\langle 110 \rangle$ при нагрузке 2кг, полученные в проходящем поляризованном свете в скрещенных поляроидах.

Изображения кристаллов 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8YSZ, 2Y-0.8YbSZ в области отпечатка индентора на плоскости $\{100\}$ при ориентации диагоналей индентора в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, полученные методом поляризационной оптической микроскопии, приведенные на рис 4.3, также свидетельствуют об анизотропии областей напряжений вокруг отпечатков с разной кристаллографической ориентацией диагоналей. Как можно видеть из рисунков 4.1 и 4.3, распределение напряжений вокруг отпечатков, наблюдаемое в проходящем поляризованном свете коррелирует с изменениями фазового контраста для направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, полученными методом ДИК.

В случае ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ максимальные напряжения наблюдаются по сторонам отпечатка, а в случае ориентации диагонали индентора $\langle 110 \rangle$ – вдоль направлений, составляющих угол 90° к вершине отпечатка.

Распределение напряжений вокруг отпечатков с разной ориентацией, позволяет предположить, что они обусловлены возникновением моно-

клинной фазы, имеющей бóльший удельный объем по сравнению с тетрагональной фазой. При разной ориентации диагоналей индентора, действующие напряжения сжатия и растяжения вокруг отпечатка индентора будут обеспечивать различное распределение моноклинной фазы. При направлении диагоналей индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$ области с максимальным количеством моноклинной фазы совпадают с напряжениями сжатия, возникающими по сторонам отпечатка. А при направлении диагоналей индентора в направлении $\langle 110 \rangle$ максимальное количество моноклинной фазы возникает в углах отпечатка, где действуют напряжения растяжения.

Сравнительный анализ интенсивности тетрагонально-моноклинного перехода для кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ кристаллов 2.8YSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8YbSZ проводился с использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния света [144, 152-153]. Оценка степени интенсивности тетрагонально-моноклинного перехода в зависимости от соотношения интенсивности линий тетрагональной и моноклинной фаз в спектрах КРС внутри и вокруг отпечатков проводилась с использованием соотношения:

$$R_m = \frac{I_{178}^m + I_{190}^m}{I_{146}^t + I_{178}^m + I_{190}^m} \quad (5) [144],$$

Спектры КРС исследуемых образцов регистрировались вдоль соответствующих кристаллографических направлений. Изображения отпечатков и примеры спектров КРС, зарегистрированных в различных точках вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$ для кристаллов 2Y-0.8NdSZ, 2Y-0.8CeSZ, показаны на рис 4.4. Из рисунка отчетливо видна динамика изменения спектров КРС по мере их регистрации в областях близких к отпечатку, которая заключается в появлении в спектрах КРС линий, соответствующих моноклинной фазе.

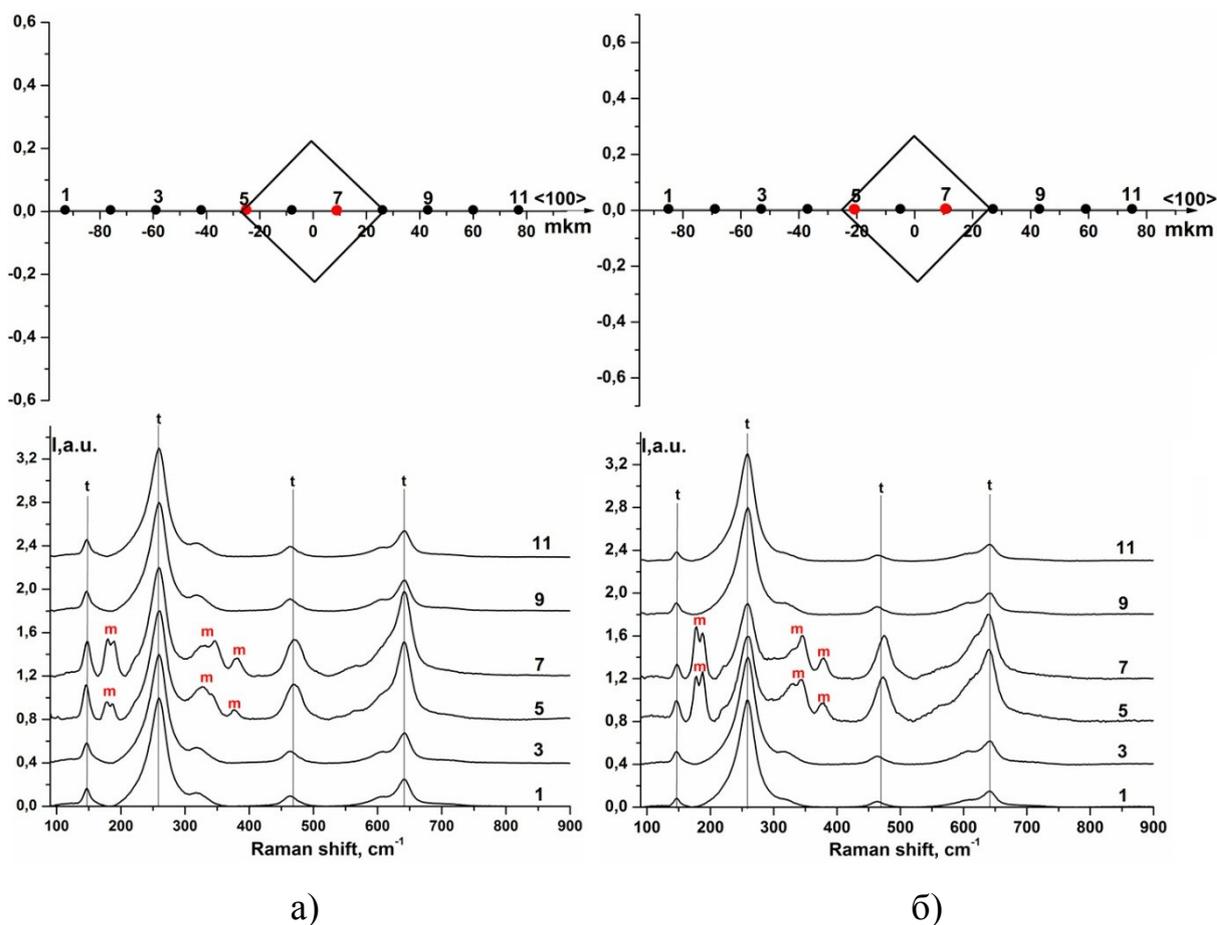


Рисунок 4.4 - Спектры КРС, зарегистрированные для образцов а) 2Y-0.8NdSZ, б) 2Y-0.8CeSZ вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и схематическое изображение отпечатка с обозначением точек, в которых происходила регистрация

При использовании соотношения (1) были построены зависимости значения степени трансформации от расстояния вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ от центра отпечатка. Данные зависимости показаны на рисунке 4.5.

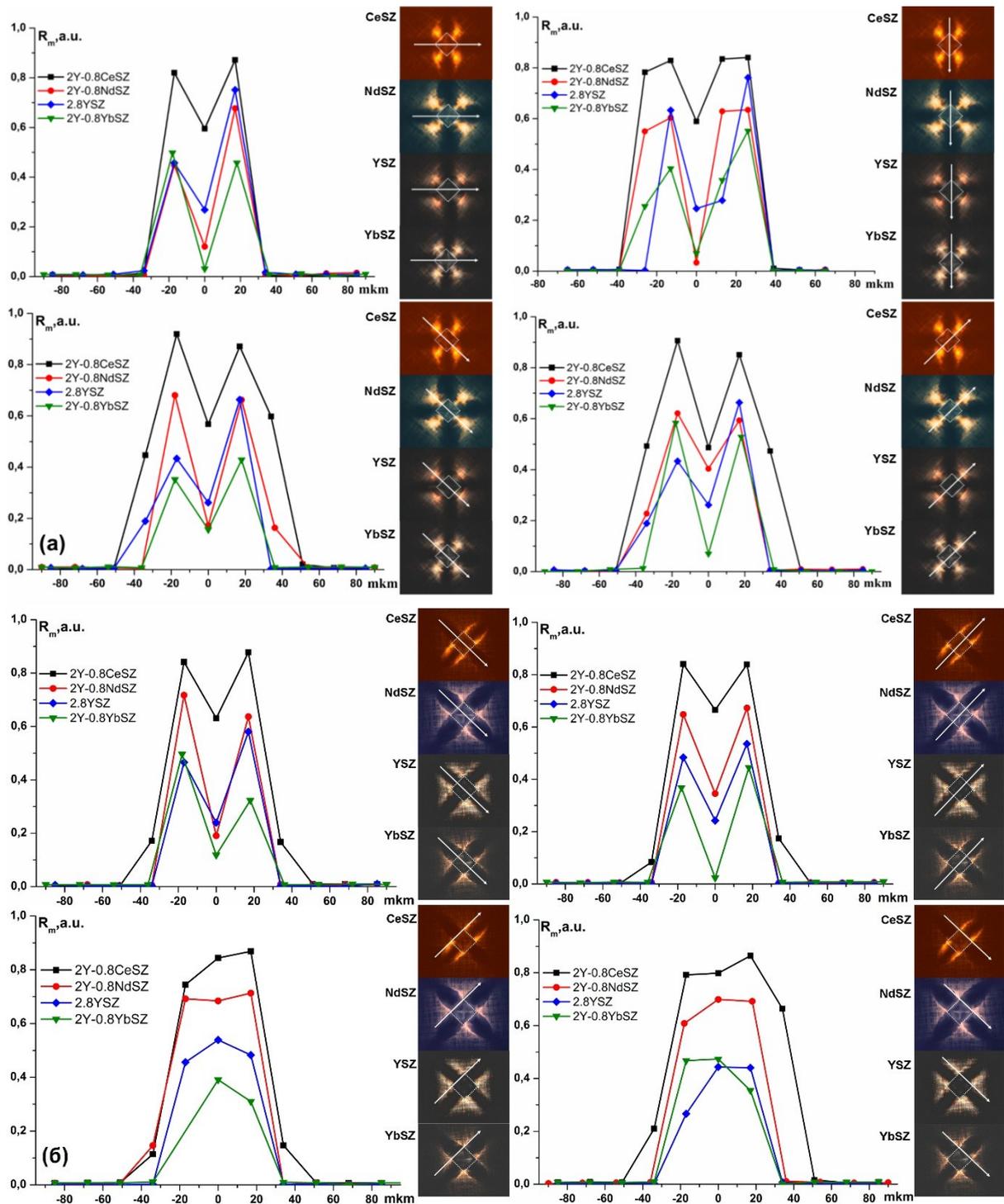


Рисунок 4.5 -Значения степени трансформации R_m в области отпечатка для кристаллов 2Y-0.8CeSZ, 2Y-0.8NdSZ, 2.8YSZ, 2Y-0.8YbSZ и соответствующие изображения отпечатков, полученные в проходящем поляризованном свете, в скрещенных поляроидах: а) при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$, б) при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 110 \rangle$

Анализ значений степени трансформации в области отпечатка позволил выявить следующее. Для всех исследованных кристаллов максимальное количество моноклинной фазы образуется преимущественно вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и не зависит от ориентации диагонали индентора. При направлении диагоналей индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$ области с максимальным количеством моноклинной фазы совпадают с напряжениями сжатия, возникающими по сторонам отпечатка. Соответственно при направлении диагоналей индентора в направлении $\langle 110 \rangle$ максимальное количество моноклинной фазы возникает в углах отпечатка, где действуют напряжения растяжения.

Немаловажным результатом, который следует из анализа зависимостей степени трансформации, является то, что максимальная степень трансформации для обеих ориентаций диагоналей индентора характерна для кристалла $2Y-0.8CeSZ$. Данный факт коррелирует с максимальным значением его коэффициента трещиностойкости для обеих кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

Выявленную в ходе эксперимента высокую интенсивностью тетрагонально-моноклинного перехода, которая соответствует максимальному значению вязкости разрушения в кристаллах $2Y-0.8CeSZ$, можно объяснить следующим образом.

В работе [150] было показано, что кристаллы $2Y-0.8CeSZ$, содержат как ионы трехвалентного, так и четырехвалентного церия. О наличии четырехвалентного церия в кристаллах $2Y-0.8CeSZ$ свидетельствуют результаты, представленные в таблице 3.3 параграфа 3.3. Согласно данным этой таблицы объем элементарной ячейки для t фазы кристаллов $2Y-0.8CeSZ$ ниже соответствующей величины в кристаллах $2Y-0.8NdSZ$. Это подтверждает наличие в тетрагональной t фазе кристаллов $2Y-0.8CeSZ$ ионов Ce^{4+} . При отсутствии в них ионов Ce^{4+} и наличии только ионов Ce^{3+} , объем элементарной ячейки для t фазы должен быть выше аналогичного значения

для кристаллов 2Y-0.8NdSZ, т.к. ионный радиус Ce^{3+} больше ионного радиуса Nd^{3+} .

Наибольшее значение параметров решетки для нетрансформируемой фазы кристаллов 2Y-0.8CeSZ по сравнению с кристаллами 2Y-0.8YbSZ и 2Y-0.8YSZ, объясняется наличием в тетрагональной нетрансформируемой t' фазе кристаллов 2Y-0.8CeSZ ионов Ce^{3+} . Преимущественное вхождение ионов Ce^{3+} в нетрансформируемую фазу кристаллов ЧСЦ согласуется с результатами исследований, полученных для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ спектроскопическими методами и описанных в параграфе 3.4.1

Анализ результатов рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии, полученных в настоящей работе позволяют заключить, что ионы Ce^{3+} преимущественно занимают в кристаллах 2Y-0.8CeSZ позиции в нетрансформируемой t' фазе, а ионы Ce^{4+} присутствуют в трансформируемой фазе. В соответствии с этим, наличие ионов Ce^{4+} в трансформируемой фазе кристаллов 2Y-0.8CeSZ приводит к образованию в ней меньшего количества кислородных вакансий. В свою очередь, это обеспечивает меньшую стабильность трансформируемой фазы кристаллов 2Y-0.8CeSZ по сравнению с кристаллами 2Y-0.8NdSZ, 2.8YSZ, 2Y-0.8YbSZ и объясняет характерную для них более высокую интенсивность тетрагонально-моноклинного перехода, индуцируемого внешней нагрузкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены следующие основные результаты и выводы:

1) Выявлено, что монокристаллы $ZrO_2-(1.0-2.5)\text{мол.}\%Y_2O_3 - (0.3-1.8)\text{мол.}\%R_2O_3$ (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 $ZrO_2-(1.0-2.5)\text{ мол.}\%Y_2O_3-(0.3-1.8)\text{мол.}\%R_2O_3$ (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 $ZrO_2 - 2.0\text{мол.}\%Y_2O_3-0.8\text{мол.}\%R_2O_3$ (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 -2.0мол.% Y_2O_3 -0.8 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 -2.0мол.% Y_2O_3 - 0.8 мол.% R_2O_3 (где R – Ce, Nd, Y, Yb) максимальное значение коэффициента трещиностойкости характерно для ZrO_2 -2.0мол.% Y_2O_3 -0.8мол.% CeO_2 , что соответствует максимальной интенсивности образования в них моноклинной фазы при тетрагонально-моноклинного переходе, обусловленном внешним механическим напряжением.

В заключение хотелось выразить глубокую признательность главному научному сотруднику НИЛ Оптической спектроскопии лазерных материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева» д. ф.- м. н., профессору Рябочкиной П.А. за предложенную тему, руководство работой и ценные советы при обсуждении результатов.

Благодарю зав. лабораторией «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, д.т.н. Ломонову Е.Е., а также научного сотрудника лаборатории «Фианит» Войцицкого В.П. за предоставленные для исследований образцы кристаллов ЧСЦ.

Также благодарю доцента кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС» к.ф.-м.н. Табачкову Н.Ю. за помощь в исследовании структуры и фазового состава твердых растворов на основе диоксида циркония методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, электронографии.

Благодарю доцента кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» к.ф.-м.н. Кяшкина В.М. за помощь в изучении фазового анализа твердых растворов на основе диоксида циркония методом рентгеновской дифракции.

Выражаю благодарность сотрудникам НИЛ оптической спектроскопии лазерных материалов с.н.с. ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» в лице с.н.с., к. ф.-м.н. Ляпина А.А., м.н.с., к.ф.-м.н. Хрущалиной С.А. и инженеру-исследователю Института лазеро-физических исследований ФГУП «РФЯЦ – ВНИИЭФ» к.ф.-м.н. Чабушкину А.Н. за помощь при проведении спектрально-люминесцентных исследований.

Также благодарю с.н.с. ЦКП «Электроника и магнитофотоника» ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» к.ф.-м.н. Герасимова М.В. за помощь при освоении методик поляризационной оптической микроскопии и дифференциального интерференционного контраста.

Благодарю инженера ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» к.ф.-м.н. Миловича Ф.О. за помощь при проведении измерения значений микротвердости и вязкости разрушения в исследованных образцах монокристаллов.

Также выражаю искреннюю признательность директору НЦЛМТ Института общей физики им. А.М. Прохорова академику РАН д.ф.- м.н. Осико В.В., д.т.н. Ломоновой Е.Е., к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю., к.ф.-м.н. Миловичу Ф.О., н.с. Мызиной В.А., к.ф.-м.н. Кяшкину В.М., к.ф.-м.н. Герасимову М.В. за высококвалифицированные замечания и советы, сделанные в ходе обсуждения результатов настоящей диссертационной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rühle, M. Microstructural studies of Y_2O_3 -containing tetragonal ZrO_2 polycrystals (Y-TZP) / M. Rühle, N. Claussen, A.H. Heuer // Journal of the American Ceramic Society. – 1984. – V. 12. – P. 352-370.
2. 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.
3. 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.
4. Christel, P. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia / P. Christel, A. Meunier, M. Heller, J.P. Torre, C.N. Peille // Journal of Biomedical Materials Research. – 1989. – V.23. – P. 45-61.
5. 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.
6. 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.
7. Кузьминов, Ю.С. Фианиты. Основы технологии, свойства, применение / Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико – Москва: Наука, 2001. – 280 с.
8. 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.
9. Gogotsi, G. Indentation fracture of Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 crystals / G. Gogotsi, D. Ostrovoy // Journal of Materials Science Letters. -1995. –V

14. -№ 20.- P.1406—1409.
10. Кузьминов, Ю.С. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – Москва: Наука, 2004. – 369 с.
11. Yashima, M. Size and Charge Effects of Dopant M on the Unit-Cell Parameters of Monoclinic Zirconia Solid Solutions $Zr_{0.98}M_{0.02}O_{2-\delta}$ (M = Ce, La, Nd, Sm, Y, Er, Yb, Sc, Mg, Ca) / M. Yashima, T. Hirose, M. Kakihana, Y. Suzuki, M. Yoshimura // Journal of the American Ceramic Society. - 1997. – V. 80. -№ 1. – P.171-175.
12. Yoshimura, M. Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases by rapid quenching of melts in $ZrO_2-RO_{1.5}$ systems (R = rare earths) / M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma, S. Somiya // Journal of Materials Science.- 1990. – V. 25. - № 4. - P. 2011–2016.
13. Chang, W.-K. Oxygen-induced structural change of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method / W.-K. Chang, A.A. Wang, Y.-H. Lee // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – V. 249. - P. 228-232.
14. Kim, D.-J. Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure MO_2 oxide (M= Hf^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}) solid solutions / D.-J. Kim // Journal of the American Ceramic Society.- 1989. – V. 72. - P.1415-1421.
15. Vassen, R. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, X.Q. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver // Journal of the American Ceramic Society. - 2000. – V. 83. - №8. – P.2023-2028.
16. Cao, X.Q. Ceramic materials for thermal barrier coatings / X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stöver // Journal of the European Ceramic Society. -2004. – V. 24. -№1. -P.1-10.
17. Wu, J. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier coating applications / J. Wu, X. Wei, N.P. Padture, P.G. Klemens, M. Gell, E. García, P. Miranzo, M.I. Osendi // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 85. -№12.- P. 3031-3035.

18. Reyes-Morel, P.E. Transformation Plasticity of CeO₂-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: I, Stress Assistance and Autocatalysis / P.E. Reyes-Morel, I-W. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – V. 71. - №5.- P. 343-353.
19. Theunissen, G.S.A.M. Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics / G.S.A.M. Theunissen, J.S. Bouma, J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf // Journal of Materials Science. – 1992. – V. 27. – P. 4429-4438.
20. Gogotsi, G.A. Mechanical Property Characterization of 9 Mol% Ce-TZP Ceramic Material - II. Fracture Toughness / G.A. Gogotsi, V.P. Zavada, M.V. Swain // Journal of the European Ceramic Society. -1996. – V. 16. -№ 5. -P.545-551.
21. Swain, M.V. Metastability of the Martensitic Transformation in a 12 mol% Ceria-Zirconia Alloy: II, Grinding Studies / M.V. Swain, R.H.J. Hannink // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – V. 72. -№8.- P. 1358-1364.
22. 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
23. Borik, M.A. Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallized partially stabilized zirconia crystals depending on the concentration of Y₂O₃ / M.A. Borik, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, S.V. Seryakov, N.Yu. Tabachkova // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. -№6. - P. 1889-1894.
24. 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.

25. Ruff, O. Ceramics of High Refractory Materials: The forms of zirconium dioxide / O. Ruff, F. Ebert // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. -1929. – V. 180. – P. 19-41.
26. McCulloch, J. The crystal structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2) and its Relation to the polymorphism of ZrO_2 / J. McCulloch, K. Trueblood // Acta Crystallographica. – 1965. - V. 18. - №6. – P.983-991.
27. Teufer, G. Crystal structure of Tetragonal ZrO_2 . // Acta Crystallographica.-1962. – V. 15. - №11. – P. 1187.
28. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. - М.: Наука. – 1971. – 400с.
29. Полежаев, Ю.М. Низкотемпературная кубическая и тетрагональная форма двуокиси циркония / Ю.М. Полежаев // Журнал физической химии. -1967. - Т. 41. - № 11. - С. 2958-2959.
30. Комиссаров, А.М. О некоторых свойствах кристаллических модификаций ZrO_2 / А.М. Комиссаров, Ю.П. Симонов, З.А. Владимиров // Журнал неорганической химии.- 1960. – Т. 5. -№7. С. 1413-1415.
31. Белов, Н.В. Кристаллографическая структура бадделита / Н.В. Белов // Кристаллография. – 1960. – Т. 5. -№ 3. – С. 460-461.
32. Воронков А.А., Шумяков Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их аналогов. - М.: Наука. - 1978. - 182 с.
33. Duwez, P. The Zirconia-Yttria System / P. Duwez, J.F.H. Brown, F. Odell // Journal of the Electrochemical Society. – 1951. – V. 98. – P. 356-362.
34. Stubican, V.S. Phase Relationships in Some ZrO_2 System / V.S. Stubican, G.S. Gorman, J.R. Hellman, G. Senft // Advances in Ceramics.- 1984. -V. 12.- P. 96-106.
35. Scott, H.G. Phase relationships in the Yttria-rich Part of the Yttria - Zirconia System / H.G. Scott // Journal of Material Science. – 1977. –V.12. – №2. – P. 311-316.
36. Scott, H.G. Phase relationship in the zirconia-yttria system / H.G. Scott // Journal of Material Science. – 1975. – V. 10. – P. 1527-1535.

37. Stubican, V.S. Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3 / V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray // Journal of the American Ceramic Society. -1978. – V. – 61. - №1-2. - P.17-21.
38. Srivastava K.K. Revised Phase Diagram of the System ZrO_2 - $YO_{1.5}$ / K.K. Srivastava, R.N. Patil, C.B. Choudhary, K.V.G.K. Gokhale, E.C. Subbarao // Transactions of the British Ceramic Society.- 1974. - V. 73. - № 1. – P. 85–91.
39. Pascual, C. Subsolidus Phase Equilibria and Ordering of the System ZrO_2 - Y_2O_3 / C. Pascual, P. Duran // Journal of the American Ceramic Society. – 1983. - V. 66. - №1. – P. 23-27.
40. Ruh, R. Phase Relations in the System ZrO_2 - Y_2O_3 at Low Y_2O_3 Contents / R. Ruh, K.S. Mazdidasni, P.G. Valentine, H.O. Bielstein // Journal of the American Ceramic Society. – 1984. - V. 67. - №9. – P. 190–192.
41. Degtyarev, S.A. Solution of Incorrect Problems in the Thermodynamics of Phase Equilibria. I. The System ZrO_2 - Y_2O_3 / S.A. Degtyarev, G. F. Vorinin // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1987. - V. 61. - №3. – P. 317–320.
42. Yoshimura, M. Phase Stability of Zirconia / M. Yoshimura // American Ceramic Society Bulletin. - 1988. - V. 67. - №12. P. 1950–1955.
43. Stubican, V.S. Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems ZrO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO , and ZrO_2 - Y_2O_3 / V.S. Stubican // Advances in Ceramics. – 1988. - V. 24. – P. 71-82.
44. Somiya, S. Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia III / S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida // American Ceramics Society, Westerville, Ohio. – 1988. - V. 24. – P. 71–82.
45. Hillert, M. Thermodynamic modeling of the $c \rightarrow t$ transformation in ZrO_2 alloys / M. Hillert, T. Sakuma // Acta Metallurgica et Materialia. – 1991. - V. 39. - №6. – P. 1111–1115.
46. Collongues, R., Lefevre, J., Perez-Jorba, M. Queyroux F. // Bulletin De La Societe Chimique De France. – 1962. – V. 1. – P. 149-155.
47. Rouanet, A. Zirconia-cerium oxide system at high temperature / A.

- Rouanet // C.R. Hebd Seances Acad. Sci. –1968. – V. 266. - P. 908-911.
48. Duwez, P. Phase relationships in the system zirconia-ceria / P. Duwez, F. Odell // Journal of the American Ceramic Society. –1950. - V. 33. - №9. – P. 274-283.
49. Tani, E. Revised phase diagram of the system ZrO_2 - CeO_2 below 1400 °C / E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya // Journal of the American Ceramic Society. - 1983. - V. 66. - № 7. - P. 506-510.
50. Yashima, M. Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable-Stable Phase Diagram in the ZrO_2 - CeO_2 System / M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana, M. Yoshimura // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – V. 77. - № 7. – P. 1869 -1874.
51. Adylov, G.T. The system Nd_2O_3 - Y_2O_3 / G.T. Adylov, V.G. Voronov, L.M. Sigalov // Inorganic Materials. – 1987. – V. 23. - P. 1644–1646.
52. Tikhonov, P.A. Equilibrium diagram of the Nd_2O_3 - Y_2O_3 system and physicochemical properties of the solid solutions / P.A. Tikhonov, A.K. Kuznetsov, E.F. Zhikhareva, K.Y. Merezhinskii, V.N. Yuneev // Journal of Inorganic Chemistry. – 1977. -V. 22. – P.583–585.
53. Coutures, J. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxide de neodyme avec les sesquioxides d'yttrium et d'ytterbium / J. Coutures, R. Verges, M. Foex // Materials Research Bulletin. – 1974. – V. 9. – P. 1603–1612.
54. Zinkevich, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkevich // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – P. 597–647.
55. Rouanet, A. High-Temperature Solidification and Phase Diagrams of the Zirconia-Erbia, Zirconia-Yttria, and Zirconia-Ytterbia Systems / A. Rouanet // C.R. Hebd Seances Acad. Sci. – 1968. – V. 264. - №23. P. 1581-1584 .
56. Stewart, R.K. Stabilization of Zirconia by Erbium / R.K. Stewart, O.Jr. Hunter // Journal of the American Ceramic Society. -1970. – V. 53. - № 7. - P. 421-422.

57. Duran, P. The system Erbium-Zirconia / P. Duran // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – V. 60. - № 11-12. – P. 510 -513.
58. Foex, M. High-Temperature Study of Allotropic Transformation of Yttrium, Erbium, and Thulium Sesquioxides / M. Foex, J.-P. Traverse // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.- 1965. - V. 261. - № 31. – P. 2490-2493.
59. Gonzalez, M. Solid-State Reaction, Microstructure and Phase Relations in the ZrO₂-Rich Region of the ZrO₂-Yb₂O₃ System / M.Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado, P. Duran // Journal of Materials Science. -1993. - V. 28. - № 13. – P. 3451-3456.
60. Pascal, C., Kinetics and mechanism of the solid-state synthesis of fluorite in ZrO₂-Y₂O₃-Ln₂O₃ (Ln = Ce, Nd, Er) systems / C. Pascal, P. Duran // Journal of Materials Science. – 1982. V. – 17. – P. 3431-3436.
61. Andrievskaya, E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / E.R. Andrievskaya // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28. - P. 2363-2388.
62. Chang, W.-K. Oxygen-induced structural change of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method / W.-K. Chang, A.A. Wang, Yu.-H. Lee // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. V. – 249. - P. 251-255.
63. Scott, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system / H. G. Scott // Journal of Materials Science. – 1979. – V. 10. – №9. - P. 1527-1535.
64. Miller, R.A. Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia-yttria / R.A. Miller, J.L. Smialek, R.G. Garlick // Advances in Ceramics. – 1981. - V. 3. - P. 241-253.
65. Lanteri, V. Tetragonal phase in the system ZrO₂-Y₂O₃ / V. Lanteri, A.H. Heuer, T.E. Mitchell // Advances in Ceramics. – 1984. - V. 12. – P. 118-130.
66. Andersson, C.A. Diffusionless Transformation in Zirconia Alloys / C.A. Andersson, J. Gregg Jr, T. K. Gupta // Advances in Ceramics. – 1984. - V. 12. – P. 78-85.
67. Chaim, R. Microstructural Evolution in a ZrO₂-12Wt% Y₂O₃ Ceramic / R.

- Chaim, M. Ruhle, A.H. Heuer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1985. – V. 68. – №8. – P. 427-431
68. Lanteri, V. Ph.D thesis. Case Western Reserve Univ.. Cleveland, Ohio. - 1986.
69. Sanchez-Bajo, F. Differentiation between Pseudocubic and Cubic Phases in Y-ZrO₂ Using Rietveld Analysis / F. Sanchez-Bajo, I. Cachadiña, J.D. Solier, F. Guiberteau, F.L. Cumbreira // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – V. 79. - №12. – P. 3090-3096.
70. Gibson, I.R. Qualitative X-ray Diffraction Analysis of Metastable Tetragonal (t') Zirconia / I.R. Gibson, J.T.S.Irvine // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – V. 84. - №3. – P. 615-618.
71. Yamashita, I. Phase Separation and Hydrothermal Degradation of 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ Ceramics/ I. Yamashita, K. Tsukuma // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2005. – V. 113. - №8. – P. 530-533.
72. Yamashita, I. Synchrotron X-Ray Study of the Crystal Structure and Hydrothermal Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal / I. Yamashita, K. Tsukuma // *Journal of the American Ceramic Society*.- 2008. –V. 91. - № 5. – P. 1634-1639.
73. Милович, Ф.О. Структура и механические свойства кристаллов ZrO₂ частично стабилизированных Y₂O₃: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Милович Филипп Олегович. – М., 2013. – 24 с.
74. Aizu, K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals / K. Aizu // *Physical Review B*. – 1970. – V. 2. - № 3. – P. 754-772.
75. Abrahams, S.C. Structural Basis of Ferroelectricity and Ferroelasticity / S.C. Abrahams, Keve E.T. // *Ferroelectrics*. -1971. – V. 2. – P. 129-154.
76. Tendeloo, G.V. Group-Theoretical Considerations Concerning Domain Formation in Order Alloys / G.V. Tendeloo, S. Amelinckx // *Acta Crystallographica*. - 1974. – V. A30. – P. 431-440.
77. Wadhawan, V.K. Ferroelasticity and related properties of crystals / V.K.

- Wadhawan // Phase Transitions. – 1982. – V. 3. – P. 3-103.
78. Janovec, V. Symmetry Approach to Domain Structures, Ferroelectrics / V. Janovec // Ferroelectrics. - 1976. – V. 12. - P. 43-53.
79. Sapriel, J. Domain Wall Orientations in Ferroelastics/ J. Sapriel // Physical Review B. - 1975. – V.12. -P. 5128-5140.
80. Heuer, A.H. The displacive cubic-tetragonal transformation in ZrO_2 Alloys / A.H. Heuer, R. Chaim, V. Lanteri // Acta Metallurgica. – 1987. – V. 35. - № 3. – P. 661-666.
81. Baither, D. Ferroelasticity of t'-Zirconia: High Electron Microscopy Studies of the Microstructure in Polydomain Tetragonal Zirconia / D. Baither, B. Baufeld, U. Messerschmid, F.H. Foitzik, M. Ruhle // Journal of the American Ceramic Society. - 1997. -V. 80. – P.1691-1698.
82. Virkar, A.V. Toughening mechanism in tetragonal zirconia polycrystalline (TZP) ceramics / A.V. Virkar, R.L.K. Matsumoto // Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III. Edited by Somiya S., Yamamoto N, Yanagida H. – American Ceramic Society, Westerville, OH. – 1988. – V. 24. – P. 653-663.
83. Jue, J.F. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia / J.F. Jue, A.V. Virkar // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 73. – P. 3650-3657.
84. Baither, D. Morphology of tetragonal precipitates in Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 Crystals / D. Baither, B. Baufeld, U. Messerschmidt // Physica Status Solidi. – 1993. – V. 137. - № 2.– P. 569-576.
85. Baither, D. Ferroelasticity of t'-zirconia: I, high-voltage electron microscopy studies of the microstructure in polydomain tetragonal zirconia/ D. Baither, B. Baufeld, U. Messerschmidt // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – V. 80. - № 7.– P. 1691-1698.
86. Sugiyama, M. Microstructure of the Cubic and Tetragonal Phases in a ZrO_2 - Y_2O_3 Ceramic System / M. Sugiyama, H. Kubo // in Advances in Ceram-

ics, Science and Technology of Zirconia III. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville. - 1988. - V. 24. - P. 965-973.

87. Prettyman, K.M. Hysteresity effects in 3 mol % yttria-doped zirconia (t'-phase) / K.M. Prettyman, J.-F. Jue, A.V. Virkar // Journal of Materials Science. - 1992. - V. 27. - № 15. - P. 4167-4174.

88. Ingel, R.P. Physical, microstructural and thermomechanical properties of ZrO₂ single crystals / R.P. Ingel, D. Lewis, B.A. Bender, R.W. Rice // Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II. Edited by Claussen N., Ruhle M., Heuer A. - American Ceramic Society, Columbus, OH. - 1984. -V. 12. - P. 408-414.

89. Воронько, Ю.К. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах ZrO₂-Gd₂O₃ и ZrO₂-Eu₂O₃ с тетрагональной структурой / Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, Б.В. Игнатъев и др. // Оптика и спектроскопия. - 1981. - Т. 51. № 4. - С. 569-571.

90. Bayer, G. Stabilization of Cubic ZrO₂ by MnO and Partial Substitution of Ti, Nb, or Ta for Zr / G. Bayer // Journal of the American Ceramic Society. - 1970. - V. 53. - P. 294.

91. Steele, D. The structure of cubic ZrO₂:YO_{1.5} solid solutions by neutron scattering / D. Steele, B.E.F. Tender // Journal of Physics C. - 1974. -V. 7. - P. 1-9.

92. Li, P. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures / P. Li, I-W. Chen, J.E. Penner-Hahn // Physical Review B. - 1993. - V. 48. - №14. - P. 10063-10069.

93. Li, P. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants / P. Li, I-W. Chen, J.E. Penner-Hahn // Journal of the American Ceramic Society. - 1994. -V. 77. - №1. - P.118 -128.

94. Zacate, M. Defect cluster formation in M₂O₃-doped cubic ZrO₂ / M. Zacate, L. Minervini, D. Bradfield, R. Grimes, K. Sickafus // Solid State Ionics. -

2000. -V. 128. – P.243 -254.

95. Bogicevic, A. Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles / A. Bogicevic, C. Wolverton, G. Crosbie, E. Stechel // *Physical Review B.* – 2001. – V. 64. - №1. – P. 014106.

96. Welberry, T. Diffuse scattering in yttria-stabilized cubic zirconia / T. Welberry, R. Withers, J. Thompson, B. Butler // *Journal of Solid State Chemistry.* -1992. – V. 100. - №1. – P. 78-89.

97. Catlow, C.R.A. EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia / C.R.A. Catlow, A. Chadwick, G. Greaves, L. Moroney // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1986. – V. 69. - №3. – P. 272-277.

98. Gallardo-Lopez, A. Origin of diffuse electron scattering in yttria-cubic stabilized zirconia single crystals with 24–32 mol% yttria / A. Gallardo-Lopez, J. Martinez-Fernandez, A. Dominguez-Rodriguez // *Philosophical Magazine A.* – 2001. – V. 81. - №7. – P. 1675-1679.

99. Gallardo-Lopez, A. Contribution to the study of the transition to a superstructure in high yttria content YCSZ / A. Gallardo-Lopez, J. Martinez-Fernandez, A. Dominguez-Rodriguez // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2002. – V. 22. - №16. – P. 2821-2825.

100. Dexpert-Ghys, J. Selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconia / J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1984. – V. 54. – P. 179–192.

101. Yugami, H. Relationship between local structures and ionic conductivity in ZrO_2 - Y_2O_3 studied by site-selective spectroscopy / H. Yugami, A. Koike, M. Ishigame, T. Suemoto // *Physical Review B.* – 1991. – V. 44. – P. 9214–9222.

102. Воронько, Ю.К. Спектроскопия и строение активаторных центров Eu^{3+} в частично стабилизированных диоксидах циркония и гафния / Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал // *Неорганические материалы.* – 1997. – Т. 33. -№ 4. – С. 452–464.

103. Merino, R.I. Spectroscopic characterization of Er^{3+} in stabilized zirconia

- single crystals / R.I. Merino, V.M. Orera, R. Cases, M.A. Chamarro // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1991. - V.3. - P. 8491-8502.
104. Arashi, H. Absorption spectrum of Er^{3+} ions in cubic zirconia / H. Arashi // *Physica Status Solidi A*. - 1972. - V. 10. - №1. - P. 107-112.
105. Воронько, Ю.К. Спектроскопия ионов Yb^{3+} в кристаллах кубического ZrO_2 , стабилизированного иттрием / Ю.К. Воронько, М.А. Вишнякова, Е.Е. Ломонова, А.В. Попов, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, В.Е. Шукшин // *Неорганические материалы*. - 2004. - Т. 40. - № 5. - С. 1–8.
106. Шукшин, В.Е. Исследование спектроскопических и генерационных свойств разупорядоченных кристаллов, активированных Yb^{3+} : дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Шукшин Владислав Евгеньевич. - М., 2004. - 125 с.
107. Воронько, Ю.К. Спектроскопия и строение активаторных центров Nd^{3+} в кубическом стабилизированном ZrO_2 / Ю.К. Воронько, Е.Е. Ломонова, А.В. Попов, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков // *Неорганические материалы*. - 2005. - Т. 41. - №8. - С. 955-959.
108. Garvi, R.C. Ceramic Steel / R.C. Garvi, R.H. Hannink, R.T. Pascoe // *Nature*. - 1975. - V.258. - P.703.
109. Porter, D.L. Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ) / D.L. Porter, A.H. Heuer // *Journal of the American Ceramic Society*. - 1977. - V.60. - № 3-4. - P.183-184.
110. Gogotsi, G.A. Oksametnaya Behavior of polycrystalline zirconium dioxide and single crystals during indentation / G.A. Gogotsi, B.A. Ozerskii, O.B. Oksametnaya // *Refractories and Industrial Ceramics*. - 1992. - V. 33. - №11-12. - P. 453-461.
111. Gogotsi, G.A. Influence of heating rate on the thermal strain induced fracture of Mg-PSZ samples / G.A. Gogotsi, V.I. Galenko, V. P. Zavada, M.V. Swain // in: G. A. Schneider, G. Petzov, et al.(eds.), *Proc. NATO Adv. Res. Workshop on Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ce-*

ramics, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Boston, London. – 1993. – P. 293 - 305.

112. Gogotsi, G.A. Deformation and disruption of ceria-stabilized zirconia ceramics. I. Strength and deformability / G.A. Gogotsi, V.I. Galenko, V.P. Zavada, M.W. Swain // *Refractories*. – 1995. – V. 36. - №1-2. – P. 9-13.

113. Gogotsi, G.A. Comparison of the mechanical behavior of zirconia partially stabilized with yttria and magnesia / G.A. Gogotsi, A.V. Drosdov, V.P. Zavada, M.V. Swain // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 1991. – V. 27. – P. 37-49.

114. Gogotsi, G.A. Strength and crack resistance of zirconia crystals with yttrium and terbium oxides / G.A. Gogotsi, V.I. Galenko, B.I. Ozerskii, et al. // *Refractories*. – 1993. – V. 34. - №5-6. - P. 303-312.

115. Gogotsi, G.A. Zirconia crystals suitable for medicine: I. Implants / G.A. Gogotsi, E.E. Lomonova, Yu.A. Furmanov, I.M. Savitskaya // *Ceramics International*. -1994. – V. 20. – P. 343 - 348.

116. Gupta, T.K. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia / T.K. Gupta, J.H. Bechfold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing // *Journal of Materials Science*. – 1977. – V. 12. -№12 – P. 2421-2426.

117. Kobayashi, K. Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after ageing / K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Misaki // *Solid State Ionics*. – 1989. – V. 3-4. – P. 489-493.

118. Tsukuma, K. Thermal and mechanical properties of Y_2O_3 -stabilized tetragonal zirconia polycrystals / K. Tsukuma, Y. Kubota, T. Tsukidate // *Advances in Ceramics*. – 1984. – V. 12. – P. 382.

119. Matsui, M. Effect of microstructure on the strength of Y-TZP components / M. Matsui, T. Soma, I. Oda // *Advances in Ceramics*. -1984. – V. 12. – P. 371.

120. Tsukuma, K. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2 -stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ce-TZP) / K. Tsukuma, M. Shimada // *Journal of Materials Science*. – 1985. – V. 20. - №4. – P. 1178-1184.

121. Lange, F.F. Transformation Toughening. Part 1 Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations / F.F. Lange // *Journal of Materials Science*. . – 1982. – V. 17. - №1. – P. 225-234.
122. Eichler, J. Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation / J. Eichler, J. Rödel, U. Eisele, M. Hoffman // *Journal of the American Ceramic Society*. - 2007. – V. 90. - №9. – P. 2830-2836.
123. Hannik R.H.J., Johnston K.A., Pascoe R.T., Garvie R.C. Microstructural Changes During Isothermal Ageing of a Calcia Partially Stabilized Zirconia Alloy / R.H.J. Hannik, K.A. Johnston, R.T. Pascoe, R.C. Garvie // *Advances in ceramics*. - 1981. -V. 3. - P. 116 -136.
124. Sergo, V. The effect of wear on the tetragonal to monoclinic transformation and the residual stress distribution in zirconia toughened alumina cutting tool / V. Sergo, V. Lughi, G. Pezzotti // *Wear*. - 1998. – V.214. – P. 264-270.
125. Ye, R.Q. Transformation and fracture of ZrO_2 -based ceramics at low temperatures / R.Q. Ye, J.H. Zhao, Z. Zhang, L.F. Li // *Material Letters*. - 1998. – V. 36. – P. 29-32.
126. Lathabai, S. The effect of grain size on die slurry erosive wear of Ce-TZP ceramics / S. Lathabai // *Scripta Materialia*. - 2000. – V.43. – P. 465-470.
127. Gogotsi, G. A. Study of mechanical properties of zirconium dioxide single crystals intended for structural applications / G.A. Gogotsi, E.E. Lomonova, V.V.Osiko // *Ogneupory*. – 1991. -№8. - P. 14—17.
128. Saiki, A. SEM observation of the stress – induced transformation by Vickers indentation in Y–PSZ crystals / A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1989. – V. 97. - №1. – P. 43-48.
129. Muñoz, A. High temperature plastic anisotropy of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 single crystals / A. Muñoz, D. Gómez García, A. Domínguez–Rodríguez, F. Wakai // *Journal of the European Ceramic Society*. –

2002. - V. 22. - №1. - P. 2609—2613.

130. Dub, S.N. Hardness and fracture toughness of tetragonal zirconia single crystals / S.N. Dub, G.A. Gogotsi // *Journal of Materials Science Letters*. – 1995. – V. 14.- P. 46-49.

131. Gogotsi, G.A. Indentation resistance of zirconia ceramics and crystals / G.A. Gogotsi, B.I. Ozerskii, D.Yu. Ostrovoi // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 1996. - V. 37. - № 3-4. – P. 73-82.

132. Борик, М.А. Анизотропия механических свойств и механизмы упрочнения в кристаллах твердых растворов $ZrO_2—Y_2O_3$ / М.А. Борик, В.Р. Боричевский, В.Т. Бублик, Т.В. Волкова, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, С.В. Серяков, Н.Ю. Табачкова // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. - 2016. -Т. 19. - №3. - С. 170—178.

133. Chevalier, J. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92. – P. 1901-1920.

134. Kriven, W.M., Fraser, W.L., Kennedy, S.W. In: Heuer A.H., Hobbs L.W., editors. *Science and technology of Zirconia*. Columbus (OH): American Ceramic Society. - 1981. - P. 82-97.

135. Hayakawa, M. Structural study on the tetragonal to monoclinic transformation in arc-melted $ZrO_2-2mol.\%Y_2O_3-I$. Experimental observations/ M. Hayakawa, N. Kuntani, M. Oka // *Acta Metallurgica*. – 1989. – V. 37. - №8.– P. 2223-2228.

136. Virkar, A.V. Ferroelastic Domain Switching as a Toughening Mechanism in tetragonal Zirconia / A.V. Virkar, R.L.K. Matsumoto // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1986. – V. 69. – P. 224-226.

137. Srinivasan, G.V. Ferroelastic Domain Switching in Polydomain Tetragonal Zirconia Single Crystals / G.V. Srinivasan, J.F. Jue. S.Y. Kuo, A.V. Virkar //

- Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – V. 72. – P. 2098-2103.
138. Chan, C.J. Ferroelastic Domain Switching in Tetragonal Zirconia Single Crystals—Microstructural Aspects / C.J. Chan, F.F. Lange, M. Ruhle, J.F. Jue, A.V. Virkar // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 74. – №4. - P. 807-813.
139. Mercer, By C. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia / By C. Mercer, J.R. Williams, D.R. A.G. Clarke, Evans // Proceedings of the Royal Society A. – 2007. – V. 463. – P. 1393-1408.
140. Virkar, A.V. The role of ferroelasticity in toughening of brittle materials / A.V. Virkar, J.F. Jue, P. Smith, K. Mehta, K. Pettyman // Phase Transitions. – 1991. - V. 35. – P. 21-46.
141. Matsuzawa, M. The effect of anelasticity and phase transformation on crack growth in Y-TZP ceramics / M. Matsuzawa, F. Sato, S. Horibe // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 3. - №6. - P. 2491 – 2497
142. Cain, M.G. Evidence of Ferroelasticity in Y-tetragonal Zirconia polycrystals / M.G. Cain, M.H. Lewis // Materials Letters. - 1990. – V. 9. - №9.- P. 309-312.
143. Heuer, A.H. Transformation Toughening in ZrO₂ Containing Ceramics / A.H. Heuer // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. - V. 70. - №10. P. 689-698.
144. 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.
145. Справочник по лазерам. Т.1. // Москва: Советское радио, 1978. – 503 с.
146. Warren, P.D. Determining the fracture toughness of brittle materials by Hertzian indentation / P.D. Warren // Journal of the European Ceramic Society.

– 1995. – V.15. – P. 385-394.

147. Muchtar, A. Finite element analysis of Vickers indentation cracking processes in brittle solids using elements exhibiting cohesive post-failure behavior / A. Muchtar, C.L. Lim, K.H. Lee // Journal of Materials Science. – 2003. -V. 38. - P. 235-243.

148. Niihara, K. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman // Journal of Materials Science Letters. – 1982. – V. 1. –P. 13-16.

149. Шаскольская, М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. - Москва: Высшая школа, 1976. –391 с.

150. Borik, M.A. Effect of the Valence State of Ce Ions on the Phase Stability and Mechanical Properties of the Crystals of ZrO_2 -Based Solid Solutions / M.A. Borik, V.T. Bublik, R.M. Eremina, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, N.Yu. Tabachkova, I.I. Fazlizhanov, V.A. Shustov, I.V. Yatsyk //Physics of the Solid State. -2017. – V. 59. - № 10. – P. 1934–1939.

151. Воронько, Ю.К. Формирование тетрагональной структуры в частично стабилизированном диоксиде циркония / Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. - С. 803–808.

152. Clarke, D.R. Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia / D.R. Clarke, F. Adar // Journal of the American Ceramic Society. – 1982. -V. 65.- № 6. -P. 284-288.

153. Gogotsi, G.A. A micro-raman study of phase transformations of zirconia crystals upon introduction of a Vickers indenter / G.A. Gogotsi, E.E. Lomonova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2000. - V. – 41. - № 5-6. – P. 191 – 195.