

04,11

## Изучение тетрагонально-моноклинного фазового перехода в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Nd_2O_3$ спектроскопическими методами

© М.А. Борик<sup>1</sup>, Т.В. Волкова<sup>2</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, А.В. Кулебякин<sup>1</sup>, В.А. Мызина<sup>1</sup>, В.А. Панов<sup>1</sup>, П.А. Рябочкина<sup>2</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>3</sup>, А.Н. Чабушкин<sup>2</sup>, С.А. Хрущалина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

(Поступила в Редакцию 1 апреля 2015 г.)

Изучен характер распределения легирующих примесей церия и неодима в кристаллах  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$ . Показано наличие дефектных областей, обусловленных нарушениями нормального роста кристалла, которые обеднены стабилизирующим оксидом  $Y_2O_3$  и обогащены легирующими примесями  $Nd_2O_3$  и  $CeO_2$ . Методами комбинационного рассеяния света (КРС) и оптической спектроскопии установлено наличие включений моноклинной фазы в дефектных областях. Изучен тетрагонально-моноклинный фазовый переход в кристалле, инициированный отжигом в воздушной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ офи\_м, № проекта 13-02-051 и субсидии на выполнение государственного задания 0708 0210059 611 („Организация проведения научных исследований“).

### 1. Введение

Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) представляют собой твердые растворы  $(1-x)ZrO_2-xR_2O_3$  (где  $x$  соответствует интервалу концентраций 2.5–5.0 mol.%, а R — Ln, Y, Sc, Mg, Ca). Они обладают уникальными физическими свойствами (высокой температурой плавления, высокими значениями твердости и трещиностойкости, малой величиной коэффициента трения), а также биоинертностью [1–6]. В совокупности эти свойства обеспечивают им практическое применение в триботехнике, изготовлении медицинских инструментов и имплантатов.

Так как физические свойства кристаллов ЧСДЦ значительным образом зависят от их состава, то, несмотря на достаточно большой объем исследований по выявлению взаимосвязи „состав–свойство“ [1–11], выполненных к настоящему времени, такие исследования по-прежнему актуальны. Их актуальность обусловлена поиском новых оптимальных составов кристаллов ЧСДЦ для различных практических применений.

Одной из интересных и важных задач, как для фундаментальной науки, так и для практики, является получение и исследование кристаллов ЧСДЦ, легированных редкоземельными ионами (РЗ), в том числе ионами с переменной валентностью, например, ионами Се. Представляет интерес как исследование свойств постростовых кристаллов ЧСДЦ с РЗ-ионами, так и изучение влияния на их свойства термического отжига.

Практическое значение этих исследований обусловлено тем, что ряд изделий триботехнического назначения, изготовленных из кристаллов ЧСДЦ, эксплуатируется при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ .

Поэтому, целью настоящей работы являлось исследование фазового состава и спектрально-люминесцентных свойств кристалла ЧСДЦ состава  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  до и после термообработки при  $1200^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере.

### 2. Характеристика объектов и методов исследования

В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран кристалл частично стабилизированного диоксида циркония состава  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$ . Выбор кристалла с таким составом обусловлен тем, что к настоящему времени достаточно хорошо изучены структура и фазовый состав кристалла  $95.1 \text{ wt}\%ZrO_2-4.9 \text{ wt}\%Y_2O_3$  [7–9]. В то же время не менее интересно исследование свойств кристаллов ЧСДЦ, для которых значение суммарной концентрации стабилизирующих и легирующих оксидов также  $4.9 \text{ wt}\%$ , но при этом кроме  $Y_2O_3$  в состав кристаллов входят и оксиды РЗ-ионов.

Исследуемый кристалл был выращен на установке „Кристалл-407“ методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого индуцированного

нагрева в холодном тигле диаметром 130 mm при скорости роста 10 mm/h. Рабочей атмосферой являлся воздух. В качестве исходных материалов использовали оксиды циркония, иттрия, церия, неодима квалификации ОСЧ.

Для проведения исследований из кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2 - 3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3 - 0.89 \text{ wt}\%CeO_2 - 0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  была изготовлена плоскопараллельная пластина толщиной 2.5 mm, ориентированная по плоскости (100), разрезанная впоследствии на две части, одна из которых подвергалась отжигу в воздушной атмосфере при  $T = 1200^\circ\text{C}$  и  $t = 1 \text{ h}$ .

Фотографии поверхности пластинок из кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2 - 3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3 - 0.89 \text{ wt}\%CeO_2 - 0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  до отжига получены с помощью оптического микроскопа Levenhuk D670T, после отжига — с помощью оптического металлографического микроскопа Olympus GX-71.

Исследования фазового состава выполнены с помощью рамановского микроскопа-спектрометра Renishaw in Via.

Оценка концентраций изучаемых компонентов кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2 - 3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3 - 0.89 \text{ wt}\%CeO_2 - 0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  проведена методом рентгенофлуоресцентного анализа. Определение концентраций  $CeO_2$  и  $Nd_2O_3$  проводились на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе РеСПЕКТ. Возбуждение образца осуществлялось излучением изотопного источника  $^{241}\text{Am}$  (энергия линии излучения 59.48 keV, активность —  $3.7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ).

Анализ распределения примесей кристалла выполнен методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5910LV с системой AZtecEnergy.

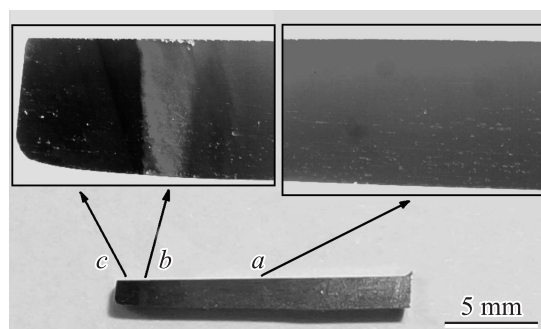
Спектры пропускания в инфракрасной области спектра были зарегистрированы с помощью Фурье-спектрометра Инфралюм.

Регистрация спектров люминесценции при  $T = 77 \text{ K}$  осуществлялась с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23. Для возбуждения спектров люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  на переходе  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  при  $T = 77 \text{ K}$  использовался полупроводниковый лазерный диод с длиной волны излучения 809.8 nm.

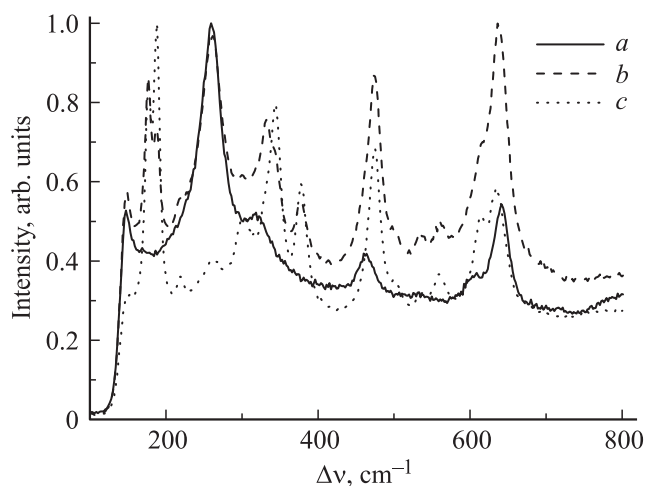
В качестве фотоприемника при регистрации сигнала люминесценции использовался фотоумножитель ФЭУ-83.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

После роста кристаллов были изготовлены образцы для исследования. На рис. 1 показана фотография образца, вырезанного по плоскости (100), а также изображения различных частей его поверхности, полученные при помощи оптического микроскопа. Область (a) имеет



**Рис. 1.** Фотографии образца кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2 - 3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3 - 0.89 \text{ wt}\%CeO_2 - 0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  после роста и изображения частей его поверхности, где a — область однородной окраски; b — область неоднородной окраски; c — темная область (черный цвет).

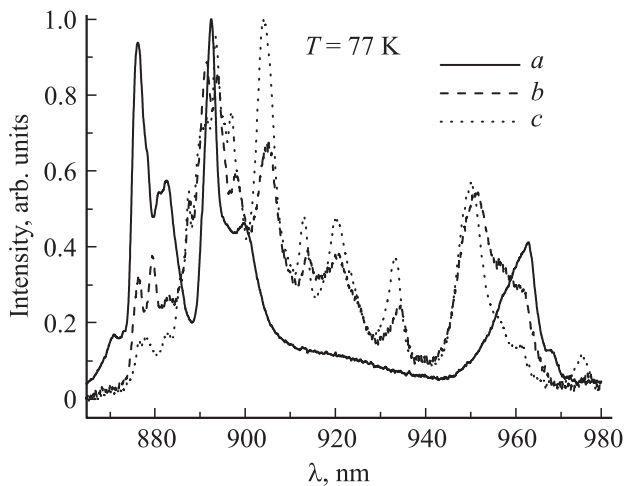


**Рис. 2.** Спектры КРС образца постростового кристалла соответствующие областям a, b, c (рис. 1).

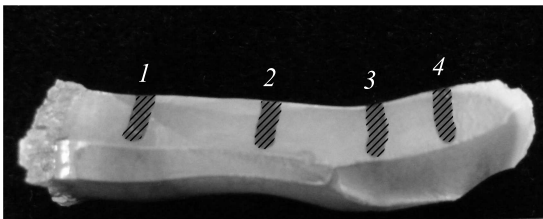
однородную окраску, также можно выделить еще две характерных области: (b) — переходную область размером около 0.5 mm, с неоднородной окраской и (c) — темную область размером 1 mm. Необходимо отметить, что цвет областей (a) и (b) красно-коричневый, а области (c) — черный.

На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС) кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2 - 3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3 - 0.89 \text{ wt}\%CeO_2 - 0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$ , зарегистрированные для разных (a), (b), (c) областей кристалла (рис. 1).

Различие спектров КРС, приведенных на рис. 2 свидетельствует о том, что характерным областям пластинки соответствуют различные кристаллические фазы. Положения линий в спектре КРС, зарегистрированного от области (a), соответствуют тетрагональной фазе кристаллов ЧСДЦ [12]. Спектры КРС областей (b) и (c) показывают наличие в них моноклинной и тетрагональной фаз [13,14]. О присутствии тетрагональной



**Рис. 3.** Спектры люминесценции образцов постростового кристалла для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  ионов  $Nd^{3+}$ , зарегистрированные при  $T = 77\text{ K}$  соответствующие: *a*) — области *a* (рис. 1); *b*) — областям *b* и *c* (рис. 1); *c*) — спектр люминесценции кристалла  $97.2\text{ mol\%ZrO}_2-1.0\text{ mol\%Y}_2\text{O}_3-1.8\text{ mol\%Nd}_2\text{O}_3$  с моноклинной структурой,  $T = 77\text{ K}$ .



**Рис. 4.** Внешний вид образца постростового кристалла состава  $95.14\text{ wt\%ZrO}_2-3.67\text{ wt\%Y}_2\text{O}_3-0.89\text{ wt\%CeO}_2-0.30\text{ wt\%Nd}_2\text{O}_3$ . Темные заштрихованные области 2–4 соответствуют участкам, вырезанным для исследования характера распределения стабилизирующего оксида  $Y_2O_3$  и легирующих примесей  $Nd_2O_3$  и  $CeO_2$ .

фазы свидетельствует наличие в спектре КРС полосы с максимумом  $260\text{ cm}^{-1}$  [13]. Причем по интенсивности этой полосы видно, что содержание тетрагональной фазы существенно выше в переходной области (*b*), чем в области черного цвета (*c*).

На рис. 3 приведены спектры люминесценции для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  ионов  $Nd^{3+}$ , зарегистрированные при  $T = 77\text{ K}$  для различных областей исследуемого кристалла при возбуждении полупроводниковым лазерным диодом с длиной волны излучения  $809.8\text{ nm}$ . Спектры люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  для области (*a*) (рис. 1) соответствуют оптическим центрам ионов  $Nd^{3+}$ , занимающим кристаллические позиции в трансформируемой тетрагональной фазе *t* [10]. Спектр *b* люминесценции ионов  $Nd^{3+}$ , зарегистрированные для областей (*b*) и (*c*) (рис. 1), соответствуют оптическим центрам ионов  $Nd^{3+}$ , преимущественно занимающим кристаллические позиции в моноклинной фазе. Для сравнения

на рис. 3 показан спектр люминесценции кристалла  $97.2\text{ mol\%ZrO}_2-1.0\text{ mol\%Y}_2\text{O}_3-1.8\text{ mol\%Nd}_2\text{O}_3$ , имеющего моноклинную структуру.

Для выяснения причины возникновения дефектных областей в кристалле  $95.14\text{ wt\%ZrO}_2-3.67\text{ wt\%Y}_2\text{O}_3-0.89\text{ wt\%CeO}_2-0.30\text{ wt\%Nd}_2\text{O}_3$  были выполнены исследования характера распределения стабилизирующего  $Y_2O_3$  и легирующих  $Nd_2O_3$ ,  $CeO_2$  оксидов. Исследования проводились на кристалле из центральной части слитка закристаллизованного расплава с наличием дефектных областей черного цвета (рис. 4). Чередование в кристалле однородно окрашенных областей и участков черного цвета связано с оттеснением в процессе кристаллизации примесей  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$ , имеющих эффективный коэффициент распределения меньший единицы. Оттеснение происходит как по высоте слитка, так и в его центральную часть, в которой градиенты температуры меньше, чем на периферии [15]. Увеличение концентрации примесей в этой области способствует нарушению нормальной кристаллизации, возникновению концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации, быстрой кристаллизации области, обогащенной примесями [16,17].

Для определения концентрации легирующих оксидов  $Nd_2O_3$  и  $CeO_2$  методом рентгенофлуоресцентного анализа из постростового кристалла перпендикулярно оси роста были вырезаны пластинки. Соответствующие области кристалла, из которых вырезались пластинки, обозначены на рис. 4 цифрами 1, 2, 3, 4. Методом рентгенофлуоресцентного анализа по разработанной методике [18] были определены концентрации легирующих оксидов  $Nd_2O_3$  и  $CeO_2$  (табл. 1).

Также в табл. 1 приведено атомное отношение  $Y/Zr$ , определенное из отношения интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий в спектрах рентгенолюминесценции  $Y$  и  $Zr$  исследуемого образца.

Из табл. 1 видно, что к концу кристалла происходит оттеснение легирующих примесей церия и неодима. В большей степени оказываются обогащенными оксидами церия и неодима области, соответствующие дефект-

**Таблица 1.** Атомное отношение  $Y/Zr$  и концентрация легирующих примесей в областях 1–4

Образец	Атомное отношение	Концентрация легирующих примесей, wt%	
	$Y/Zr$	$CeO_2$	$Nd_2O_3$
Исходная шихта (расчет)	0.04	0.89	0.29
Область 1	0.04	0.83	0.29
Область 2	0.05	0.31	0.14
Область 3	0.05	0.55	0.20
Образец 4	0.06	0.17	0.10

Примечание. Области 1,3 соответствуют дефектным участкам постростового кристалла.

**Таблица 2.** Данные рентгеноспектрального анализа образцов 1–4

Образец	Средние значения концентраций легирующих примесей, wt%		
	$Y_2O_3$	$CeO_2$	$Nd_2O_3$
Исходная шихта (расчет)	3.67	0.89	0.29
Область 1	$1.45 \pm 0.29$	$1.33 \pm 0.23$	$0.39 \pm 0.18$
Область 2	$2.37 \pm 0.19$	$0.62 \pm 0.05$	$0.26 \pm 0.05$
Область 3	$2.01 \pm 0.33$	$1.01 \pm 0.18$	$0.28 \pm 0.17$
Образец 4	$2.86 \pm 0.14$	$0.34 \pm 0.09$	$0.16 \pm 0.04$

Примечание. Области 1,3 соответствуют дефектным участкам постростового кристалла.

ным участкам кристалла. При этом на участке кристалла, соответствующем концу роста, их содержание является максимальным (область 1 на рис. 4). Распределение концентрации оксида иттрия носит противоположный характер. Она выше в области 4 кристалла и ниже в области 2, при этом области в дефектных участках являются обедненными оксидом иттрия.

В табл. 2 приведены данные рентгеноспектрального анализа по распределению концентрации оксидов церия и неодима, полученные от соответствующих областей кристаллов.

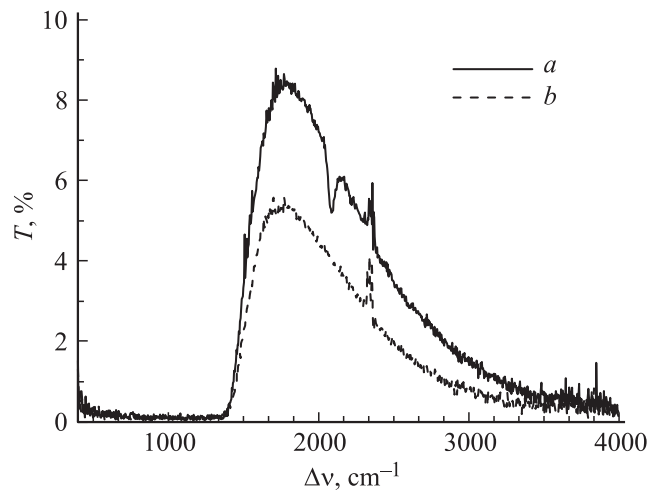
Данные, представленные в табл. 2, подтверждают тот факт, что области дефектной структуры образуются в результате быстрой кристаллизации расплава с захватом слоя, обогащенного оттесняемыми примесями оксидов церия и неодима и обедненного оксидом иттрия. Необходимо отметить, что в дефектных областях отклонения концентрации легирующих примесей (Ce и Nd) от среднего значения выше, чем в областях нормального роста кристалла.

Как отмечалось выше, ионы Ce могут входить в состав кристаллов ЧСДЦ в валентном состоянии 3+ и 4+. О том, что в постростовом кристалле ( $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$ ) в достаточном количестве присутствуют ионы  $Ce^{3+}$ , свидетельствуют характерная красно-коричневая окраска его основной части, а также наличие полосы в области от 2035 до  $2140 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектре пропускания, соответствующей переходу  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ионов  $Ce^{3+}$  (рис. 5, a). Из результатов исследований, представленных выше, следует, что наличие ионов  $Ce^{3+}$  значительным образом влияет на фазовый состав и дефектообразование в кристалле  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$ .

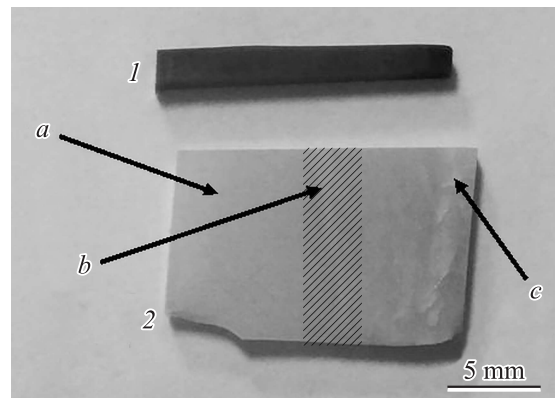
С целью изучения устойчивости фазового состава и влияния на него переменной валентности ионов церия, был осуществлен термический отжиг кристаллов  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  в воздушной атмосфере при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение  $t = 1 \text{ h}$ .

На рис. 6 показана фотография образцов кристалла до отжига (образец 1 — часть пластинки, отрезанная от исходной образца), и после отжига (образец 2 — часть исходной пластинки, подвергнутая термическому отжигу). После отжига визуально наблюдается изменение цвета образца: красно-коричневая и черная части образца стали иметь сиреневую окраску разной степени насыщенности, характерную для легирующей примеси  $Nd^{3+}$ . Об изменении валентности Ce с 3+ на 4+, свидетельствуют не только изменение окраски кристаллов, но отсутствие характерной полосы в его ИК-спектре пропускания (рис. 5, b).

Области образца (a), (b), (c) образца после отжига (2), отличающегося насыщенностью цвета и рельефом поверхности, указаны стрелками на рис. 6. Вид этих областей, полученный с помощью оптического



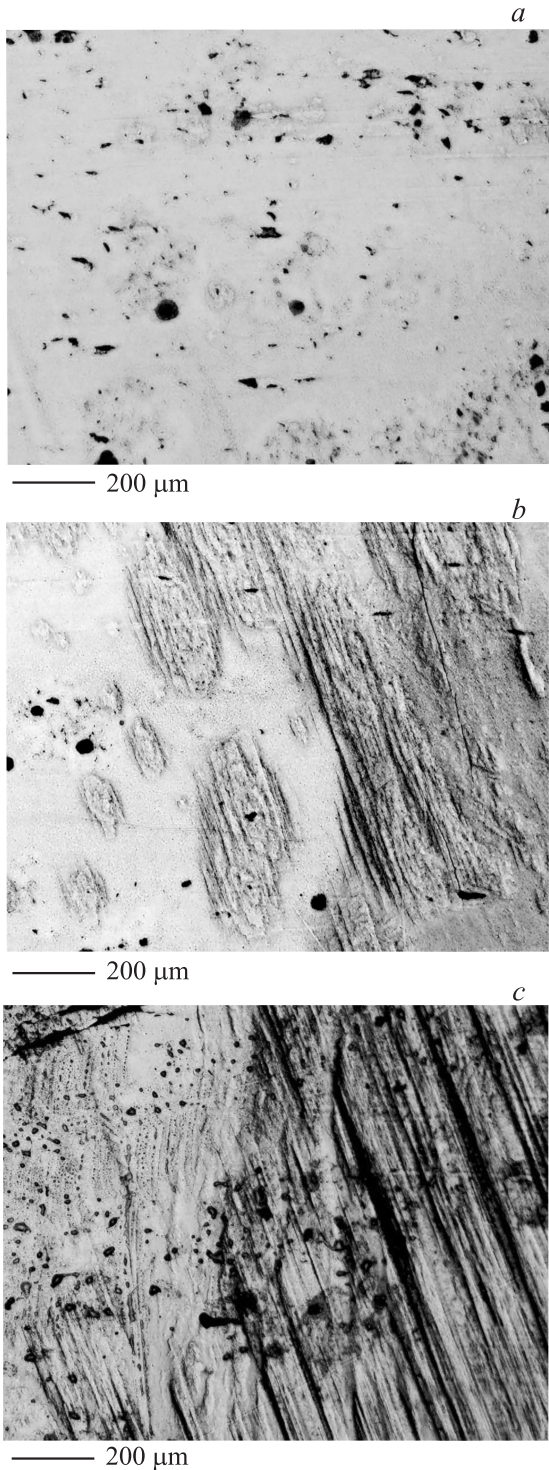
**Рис. 5.** ИК-спектр пропускания кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  a) — после роста; b) — после отжига в воздушной атмосфере при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение 1 h.



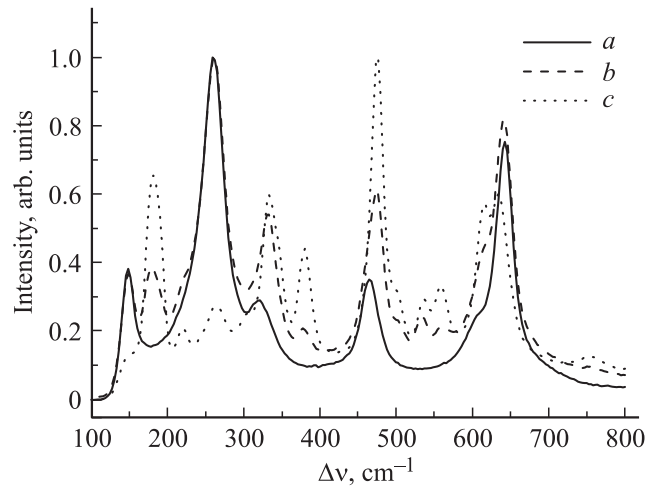
**Рис. 6.** Изменение окраски и рельефа образца кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  до (1) и после (2) термического отжига в воздушной атмосфере ( $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ).

металлографического микроскопа Olympus GX-71 при пятидесятикратном увеличении, приведен рис. 7.

На рис. 6 и 7 область (а) — гладкая; область (с) (соответствует черному цвету пластины до отжига) характеризовалась наличием высокого рельефа, значи-



**Рис. 7.** Фотографии областей поверхности пластины кристалла  $95.14 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2 - 3.67 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 0.89 \text{ wt}\% \text{CeO}_2 - 0.30 \text{ wt}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$  после термического отжига (расположение на образце указано стрелками на рис. 6).



**Рис. 8.** Спектры КРС кристалла  $95.14 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2 - 3.67 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 0.89 \text{ wt}\% \text{CeO}_2 - 0.30 \text{ wt}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$  после термообработки, соответствующие областям *a, b, c* рис. 6.

тельным количеством трещин; область (b) (обозначена штриховой) — граница раздела между областями (a) и (c). Область (a) характеризуется светло-сиреневым цветом, а область (b) — темно-сиреневым. Видно, что в областях (b) и (c) пластины после отжига, имеющих на поверхности высокий рельеф и множество трещин с общим размером около 7 нм, происходит тетрагонально-моноклинный переход, а в области (a) слегка сиреневого цвета с гладкой поверхностью сохраняется тетрагональная фаза.

На рис. 8 приведены КРС-спектры кристалла после термообработки, зарегистрированные от областей, обозначенных (a), (b), (c) на рис. 6. Для области (a) положения линий в спектре КРС соответствуют тетрагональной фазе [12].

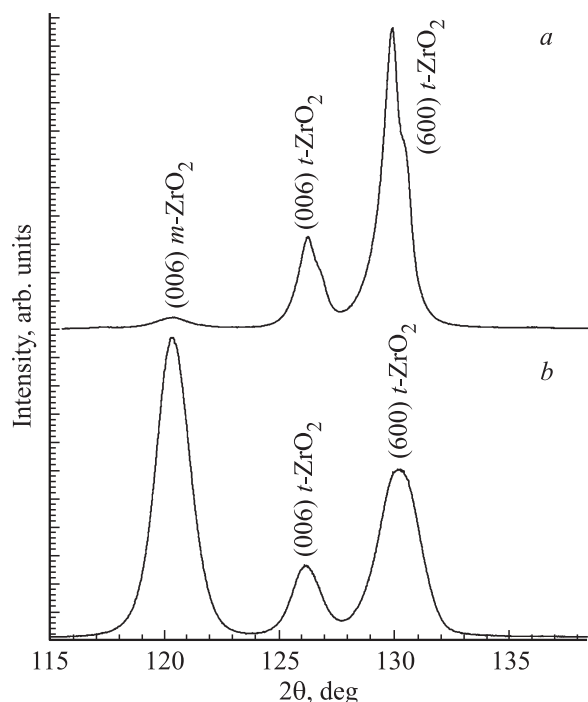
Спектр КРС в области (b) показал наличие как тетрагональной, так и моноклинной фаз [13], а в области (c) — в основном моноклинной фазы со следами тетрагональной, о наличии которой свидетельствует в спектре КРС полоса с максимумом  $260 \text{ cm}^{-1}$  [14].

На рис. 9, *a, b* показаны дифрактограммы в области (c) (черного цвета) отражений 006 и 600 для кристалла  $95.14 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2 - 3.67 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 0.89 \text{ wt}\% \text{CeO}_2 - 0.30 \text{ wt}\% \text{Nd}_2\text{O}_3$  до и после термического отжига. Приведенные на рис. 9 дифрактограммы свидетельствуют о том, что в образце после отжига значительно возрастает содержание моноклинной фазы.

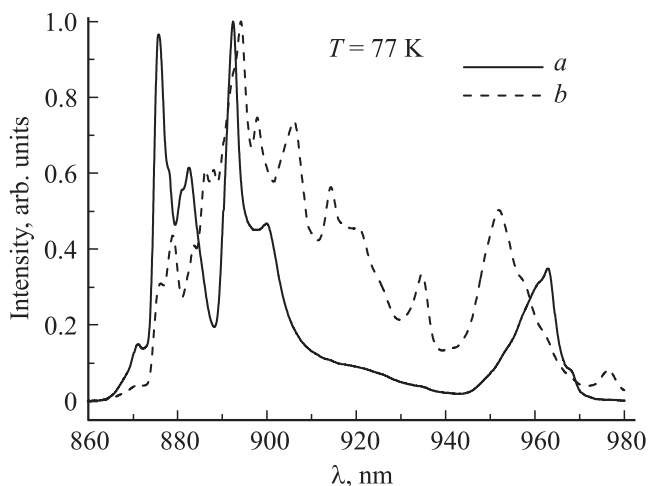
Для однородно окрашенной области с тетрагональной структурой изменения в дифрактограммах отмечено не было.

Спектры люминесценции для перехода  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , зарегистрированные при  $T = 77 \text{ K}$  от двух различных областей исследованного кристалла после термообработки, представлены на рис. 10.

Из рис. 10 видно, что спектр люминесценции для перехода  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , зарегистрированный



**Рис. 9.** Дифрактограммы кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  в области отражений 006 и 600 до (a) и после (b) термического отжига.



**Рис. 10.** Спектры люминесценции для перехода  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  ионов  $Nd^{3+}$  при  $T = 77 \text{ K}$  кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  после термообработки, зарегистрированные после (a) и до границы (b) фазового перехода.

от области, расположенной после границы фазового перехода (область a), соответствует оптическим центрам ионов  $Nd^{3+}$ , занимающим кристаллические позиции в трансформируемой тетрагональной фазе [10]. Спектр люминесценции исследуемого кристалла, зарегистрированный от области пластинки, в которой произошёл тетрагонально-моноклинный фазовый переход

(область (c)) представляет суперпозицию спектров оптических центров ионов  $Nd^{3+}$ , занимающих позиции в моноклинной и тетрагональной фазах. Однако доминирующим является спектр люминесценции ионов  $Nd^{3+}$ , занимающих кристаллические позиции в моноклинной фазе.

Таким образом, показано, что возникновение микротрещин и неоднородности рельефа поверхности после отжига в неоднородно окрашенных и черных по цвету областях кристалла (b) и (c) связано с произошедшим в нем тетрагонально-моноклинным фазовым переходом, который дополнительно инициирован наличием моноклинной фазы в постростовом кристалле. Кроме того, возникновению фазового перехода способствовало изменение валентности ионов Ce с 3+ на 4+ и связанное с этим сокращение кислородных вакансий, являющихся важным фактором механизма стабилизации высокотемпературных фаз диоксида циркония [19]. В основном объеме кристаллов данного состава, в отличие от этих дефектных областей, сохраняется тетрагональная фаза. Показано, что возникновение дефектных областей в исследуемом кристалле связано с характером распределения примесей церия и неодима, отесняемых в процессе роста в верхнюю часть кристалла, что вызывает нарушения нормального роста кристаллов.

#### 4. Заключение

Исследования свойств кристалла  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$ , выполненные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что легирование кристаллов ЧСДЦ РЗ-ионами ( $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) с величиной ионного радиуса выше аналогичной величины для  $Y^{3+}$ , приводит к различному характеру распределения этих ионов по длине в процессе роста кристалла. Это в свою очередь стимулирует образование областей кристалла со структурными дефектами, которые имеют моноклинную структуру, обогащены ионами легирующих примесей  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  и обеднены ионами  $Y^{3+}$ . Выявлено, что в процессе термического отжига ( $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ h}$ ) в кристалле  $95.14 \text{ wt}\%ZrO_2-3.67 \text{ wt}\%Y_2O_3-0.89 \text{ wt}\%CeO_2-0.30 \text{ wt}\%Nd_2O_3$  области со структурными дефектами способствуют зарождению тетрагонально-моноклинного фазового перехода. Зарождению фазового перехода способствует также изменение валентного состояния ионов Ce от 3+ до 4+ в процессе термообработки, приводящее к уменьшению количества кислородных вакансий.

#### Список литературы

- [1] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prochorov, V.M. Tatarintsev. *Current Top. Mater. Sci.* **1**, 421 (1978).
- [2] В.И. Александров, В.В. Осико, А.М. Прохоров, В.М. Татаринцев. *Успехи химии* **3**, 385 (1978).

- [3] М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико, А.М. Прохоров. Проблемы кристаллографии / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1987). 362 с.
- [4] D. Baither, V. Baufeld, U. Messerschmidt, A.H. Foitzik, M. Ruhle. *J. Am. Cer. Soc.* **80**, 1691 (1997).
- [5] T. Sakuma. *J. Jpn. Inst. Met.* **29**, 879 (1988).
- [6] V.V. Alisin, M.A. Borik, E.E. Lomonova, A.F. Melshanov, G.V. Moskvitin, V.V. Osiko, V.A. Panov, V.G. Pavlov, M.A. Vishnjakova. *Mater. Sci. Eng.* **25**, 577 (2005).
- [7] М.А. Борик, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, С.В. Серяков, Н.Ю. Табачкова. *ФТТ* **55**, 1578 (2013).
- [8] Ф.О. Милович. Структура и механические свойства кристаллов  $Zr_2O_3$  частично стабилизированных  $Y_2O_3$ . Автореф. канд. дис. НИТУ „МИСиС“, М. (2013). 24 с.
- [9] M.A. Borik, T.V. Volkova, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, M.A. Uslamina, S.N. Ushakov, A.N. Chabushkin. *J. Alloys Comp.* **621**, 295, (2015).
- [10] М.А. Борик, Т.В. Волкова, А.Н. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин. *Оптика и спектроскопия* **118**, 69, (2015).
- [11] 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. *ФТТ* **57**, (2015).
- [12] В.И. Александров, Ю.К. Воронько, Б.В. Игнатьев, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико, А.А. Соболев. *ФТТ* **20**, 528, (1978).
- [13] А.А. Соболев. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света в твердых и расплавленных диэлектриках. Автореф. докт. дис. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, М. (2012). 39 с.
- [14] Ю.К. Воронько, Б.В. Игнатьев, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико, А.А. Соболев. *ФТТ* **22**, 1034, (1980).
- [15] Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. Наука, М. (2004). 372 с.
- [16] В.И. Александров, С.Х. Батыгов, В.Ф. Калабухова, С.В. Лаврищев, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, В.В. Осико, В.М. Татаринцев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **16**, 99 (1980).
- [17] В.И. Александров, С.Х. Батыгов, В.Ф. Калабухова, С.В. Лаврищев, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, В.В. Осико, В.М. Татаринцев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **16**, 1800 (1980).
- [18] Л.Д. Исакова, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, В.А. Панов, А.Т. Савичев. Сб. материалов VIII Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. Ин-т земной коры СО РАН, Иркутск (2004). С. 56.
- [19] S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis. *Acta Mater.* **50**, 5171 (2002).