

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 32–37.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-32-37

УДК 537.635:621

## Изучение кристаллов частично стабилизированного $ZrO_2$ легированных Се методом электронного парамагнитного резонанса

© 2017 г. М. А. Борик<sup>1,§</sup>, Р. М. Еремина<sup>2,3</sup>, Е. Е. Ломонова<sup>1</sup>, В. А. Мызина<sup>1</sup>,  
В. В. Осико<sup>1</sup>, И. И. Фазлижанов<sup>2,3</sup>, В. А. Шустов<sup>2</sup>, И. В. Яцык<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,  
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,  
ул. Сибирский тракт, д. 10/7, Казань, 420029, Республика Татарстан, Россия

<sup>3</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Республика Татарстан, Россия

**Аннотация.** Проведено исследование кристаллов твердых растворов  $ZrO_2$  (ЧСЦ), стабилизированных оксидами иттрия и церия, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в X- и Q-диапазоне. В отожженных кристаллах  $ZrO_2$  стабилизированных только оксидом иттрия (2,8 % (мол.)  $Y_2O_3$ ) установлено присутствие  $Zr^{3+}$  центров. При добавлении  $SeO_2$  к кристаллам  $ZrO_2$ , помимо оксида иттрия, проявляется другой вид парамагнитных  $O^-$ -центров. Для оценки концентрации ионов  $Se^{3+}$  в кристаллах ЧСЦ зарегистрированы спектры ЭПР в присутствии эталона при температуре 7 К. Идентифицированы парамагнитные ионы  $Se^{3+}$  и их относительное количество в кристаллах ЧСЦ до и после высокотемпературной термообработки. Показано, что проведенные в работе отжиги на воздухе, приводят к уменьшению концентрации ионов  $Se^{3+}$  для всех составов, а также изменяют цвет кристаллов с красного на белый. В образце  $2,0Y_0,8CeZr$  после отжига количество парамагнитных ионов  $Se^{3+}$  уменьшилось примерно в два раза. В образце с малым содержанием церия (0,1 % (мол.)) после отжига парамагнитные центры от  $Se^{3+}$  не регистрируются, что говорит о полном переходе  $Se^{3+}$  в состояние  $Se^{4+}$ . Показано, что образованные парамагнитные центры церия, связаны сильными обменными взаимодействиями. Угловая зависимость ЭПР линий от парамагнитных катионов  $Se^{3+}$  от приложенного внешнего магнитного поля не наблюдалась. Вероятной причиной отсутствия угловой зависимости является то, что примесные редкоземельные ионы расположены рядом друг с другом, образуя примесные кластеры с эффективным спином  $S_{eff} = 1/2$ .

**Ключевые слова:** ЭПР, частично стабилизированный диоксид циркония

### Введение

Материалы на основе диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, вызывают большой интерес, поскольку они обладают рядом уникальных свойств: большой стойкостью к абра-

зивному износу и низким коэффициентом трения, повышенной стойкостью к кислотам и щелочам. Одним из таких материалов является частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ). Деградация механических характеристик при высоких температурах (до 1400 °С) [1] в окислительных

**Борик Михаил Александрович**<sup>1,§</sup> — старший научный сотрудник, e-mail: borik@lst.gpi.ru; **Еремина Рушана Михайловна**<sup>2,3</sup> — ведущий научный сотрудник, e-mail: rereimina@yandex.ru; **Ломонова Елена Евгеньевна**<sup>1</sup> — заведующая лабораторией, e-mail: lomonovalst.gpi.ru; **Мызина Валентина Алексеевна**<sup>1</sup> — старший научный сотрудник, e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru; **Осико Вячеслав Васильевич**<sup>1</sup> — руководитель научного центра Лазерных материалов и технологий, e-mail: osiko@lst.gpi.ru; **Фазлижанов Ильшат Имамединович**<sup>2,3</sup> — старший научный сотрудник, e-mail: llshat2004@yandex.ru; **Шустов Владимир Алексеевич**<sup>2</sup> — научный сотрудник, e-mail: shustov@kfti.knc.ru; **Яцык Иван Владимирович**<sup>2,3</sup> — научный сотрудник, e-mail: i.yatzyk@gmail.com

§ Автор для переписки

средах у кристаллов ЧСЦ существенно меньше, чем у металлов и конструкционной керамики. Химическая и биологическая инертность, прочность и высокая трещиностойкость делают кристаллы ЧСЦ перспективными для использования в медицине и технике [2, 3].

Материалы на основе диоксида циркония, в основном керамические, известны давно. Синтез кристаллических материалов с применением методов кристаллизации расплава [4] позволяет получать высокоплотные монокристаллы с нулевой пористостью и отсутствием зеренной структуры. Поэтому кристаллы ЧСЦ обладают более высокими трибологическими и прочностными свойствами по сравнению с известными конструктивными керамическими материалами на основе  $ZrO_2$ .

На фазовый состав, структуру и в конечном итоге на механические свойства ЧСЦ влияют такие параметры, как концентрация и вид стабилизирующего оксида, которые определяют концентрацию кислородных вакансий, а также технологические условия синтеза.

Исследование материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия, представляет большой интерес в связи с тем, что они характеризуются высокими значениями трещиностойкости — от 17 [5] до 35 МПа · м<sup>1/2</sup> [6].

Однако эти материалы по прочностным характеристикам, таким как микротвердость, модуль Юнга, прочность на изгиб, уступают материалам на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Одним из методов оптимизации механических характеристик материала является введение нескольких стабилизирующих оксидов, в частности, солегирирование оксидами иттрия и церия. Так, в работах [7—9] изучали механические свойства керамических материалов на основе диоксида циркония, солегирированных  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$  в зависимости от состава, зеренной структуры и условий синтеза.

Результаты исследования механических свойств кристаллов ЧСЦ, солегирированных оксидами иттрия и церия приведены в работах [10, 11]. Так, в работе [10] на единичном образце кристалла ЧСЦ (химический состав которого не приводится) были получены значения микротвердости  $H_V$  и трещиностойкости  $K_{Ic}$ , которые составляли 14,0—14,45 ГПа и 11,43 МПа · м<sup>1/2</sup> соответственно. Отмечалось также, что отжиг исходных образцов на воздухе приводит к незначительному увеличению  $H_V$  до 14,81 ГПа. Изучение влияния введения оксида церия в концентрациях до 1,0 % (вес.) в кристаллах ЧСЦ, стабилизированных 2,8 % (мол.)  $Y_2O_3$ , методом кинетического микроиндентирования показало, что такое солегирирование приводит к увеличению кинетической твердости, кинетического модуля Юнга и пластичности кристаллов и, таким образом, позволяет повысить их механические характеристики [11].

Настоящая работа посвящена исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов ЧСЦ, солегирированных оксидом церия, до и после отжига в окислительной атмосфере, с целью идентификации парамагнитных центров церия, установления количественного соотношения катионов церия до и после отжига, выявления иных заряженных парамагнитных центров (точечных дефектов), которые могут влиять на свойства кристаллов ЧСЦ.

### Образцы и методы исследований

Монокристаллы твердых растворов были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл-407» в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Вес наплавленного материала составлял 4—5 кг скорость кристаллизации — 10 мм/ч, скорость охлаждения слитка закристаллизованного расплава от температуры расплава (~3000 °С) до 1000 °С менялась от 180 до 2000 °С/мин, а далее до комнатной температуры — от 180 до 250 °С/мин. Были получены кристаллы твердых растворов на основе  $ZrO_2$  трех составов с общей концентрацией стабилизирующих оксидов иттрия и церия 2,8 % (мол.). Ниже приведены составы кристаллов и соответствующие им обозначения:

– 97,2 % (мол.)  $ZrO_2$  — 2,8 % (мол.)  $Y_2O_3$  — 2,8YZr;

– 97,2 % (мол.)  $ZrO_2$  — 2,7 % (мол.)  $Y_2O_3$  — 0,1 % (мол.)  $CeO_2$  — 2,7Y0,1CeZr;

– 97,2 % (мол.)  $ZrO_2$  — 2,0 % (мол.)  $Y_2O_3$  — 0,8 % (мол.)  $CeO_2$  — 2,0Y0,8CeZr.

Для приготовления шихты использовали порошки оксидов циркония и скандия с содержанием основного вещества не менее 99,99 %. Отжиг кристаллов проводили при температуре 1200 °С в течение 4 ч на воздухе.

Кристаллы, которые не подверглись дополнительной высокотемпературной обработке, имели красный оттенок. Образец с содержанием церия 0,8 % (мол.), имел окраску немного интенсивнее чем с 0,1 % (мол.)  $CeO_2$ . После отжига образцов при температуре 1200 °С цвет обоих кристаллов изменился с красного на молочно-белый.

Для идентификации ионов  $Ce^{3+}$  и их относительного количества в кристаллах использовали метод ЭПР. Температурную зависимость спектров ЭПР измеряли на спектрометре ER 200 SRC (EMX/plus фирмы Bruker) с проточным криостатом ESR900 Temperature Controller ITS 503s фирмы Oxford Instruments в интервале температур от 5 до 80 К в X- ( $\nu = 9,3$  ГГц) и Q-диапазонах ( $\nu = 37,4$  ГГц). Измерения спектров ЭПР при температуре 4,2 К выполнены на спектрометре Varian-E-12.

### Результаты и их обсуждение

В ростовых кристаллах 2,8YZr сигналов от парамагнитных центров зафиксировано не было. В отожженных кристаллах 2,8YZr наблюдали три линии:

- первая достаточно узкая линия с  $\Delta H_1 \sim 40$  Гс и  $g_{\text{eff}1} = 4,3$  ( $\sim 1600$  Гс);
- вторая узкая с  $\Delta H_2 \sim 40$  Гс и  $g_{\text{eff}2} = 1,97$  ( $\sim 3480$  Гс);
- третья более широкая  $\Delta H_3 \sim 570$  Гс и  $g_{\text{eff}3} = 2,3$  ( $\sim 3000$  Гс). Положения линий и их ширина практически не зависели от угла между осью кристалла и внешним магнитным полем (рис. 1).

Линия с  $H = 1600$  Гс относится к катионам  $\text{Fe}^{3+}$  [12, 13]. Оксид железа как неконтролируемая примесь в количестве  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  % (вес.) присутствовал в исходной шихте, а отжиг кристаллов на воздухе привел к окислению катионов железа до парамагнитного состояния  $\text{Fe}^{3+}$ . Линия с  $g_{\text{eff}2} = 1,97$  соответствует положительно заряженным вакансиям  $\text{Zr}^{3+}$ -центрам (Т) [12, 14–17].

Спектры ЭПР кристаллов 2,7Y0,1CeZr и 2,0Y0,8CeZr до отжига были похожи. На спектрах присутствовали две линии от парамагнитных центров  $\text{Ce}^{3+}$  с формой, характерной для первой производной, с одинаковой шириной и небольшой угловой зависимостью,  $g(I)_1 = 2,352$ ;  $g(I)_2 = 2,531$  [18]. Ион  $\text{Ce}^{4+}$  является немагнитным и в спектрах ЭПР не регистрируется. На рис. 2 приведены температурные зависимости спектров ЭПР для кристалла 2,0Y0,8CeZr до и после отжига. Линии ЭПР наблюдаются в диапазоне магнитных полей от 2000 до 3000 Гс и относятся к парамагнитным центрам  $\text{Ce}^{3+}$ . Как видно из рис. 2, положение линий ЭПР не зависит от температуры: с повышением температуры интенсивность линий уменьшается и при температурах, выше 35 К, линии ЭПР практически не наблюдаются, что характерно для иона церия  $\text{Ce}^{3+}$  [19, 20].

После отжига в кристалле 2,7Y0,1CeZr сигналов от парамагнитных центров  $\text{Ce}^{3+}$  зарегистрировано не было. Очевидно, что в процессе отжига кристалла на воздухе парамагнитные центры  $\text{Ce}^{3+}$  полностью окислились до состояний  $\text{Ce}^{4+}$ . В кристалле 2,0Y0,8CeZr после отжига присутствовали линии от парамагнитных центров  $\text{Ce}^{3+}$ , но интегральная интенсивность спектра ЭПР уменьшилась. Кроме линий от парамагнитных центров  $\text{Ce}^{3+}$ , на спектрах от кристалла 2,0Y0,8CeZr после отжига присутствовали линии с  $H = 1550$  и 3190 Гс. Линия 1550 Гс ( $g_{\text{eff}1} = 4,3$ ) на тех же значениях магнитного поля, как и в образце 2,8YZr была отнесена к катионам  $\text{Fe}^{3+}$  [12, 13]. Вторая линия (3190 Гс), согласно работам [12, 14–17], была отнесена к  $\text{O}^-$ -центрам с орторомбической  $C_{2v}$  симметрией. На вставке слева (рис. 3) более подробно приведен участок спектра ЭПР с  $g > g_{\text{электрона}} = 2,0023$  от 2,03 до 2,1 с линиями,

принадлежащими к  $\text{O}^-$ -центрам. Такие центры наблюдали только в кристаллах после отжига, что

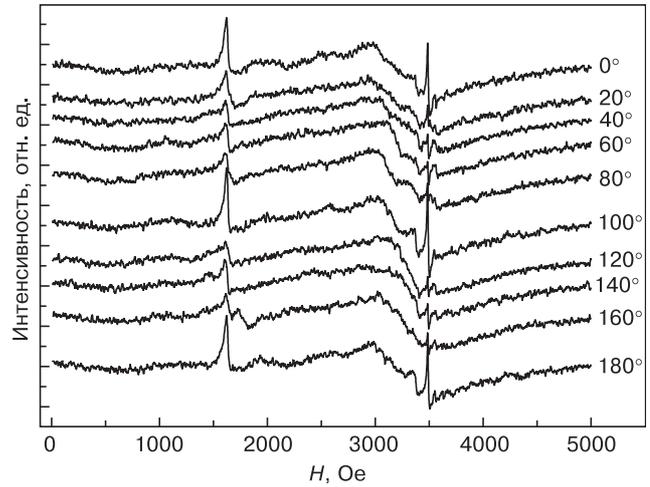


Рис. 1. Угловая зависимость спектров магнитного резонанса в отожженных кристалле 2,8YZr

Fig. 1. Angular dependence of magnetic resonance spectra in As-annealed 2.8YZr crystals

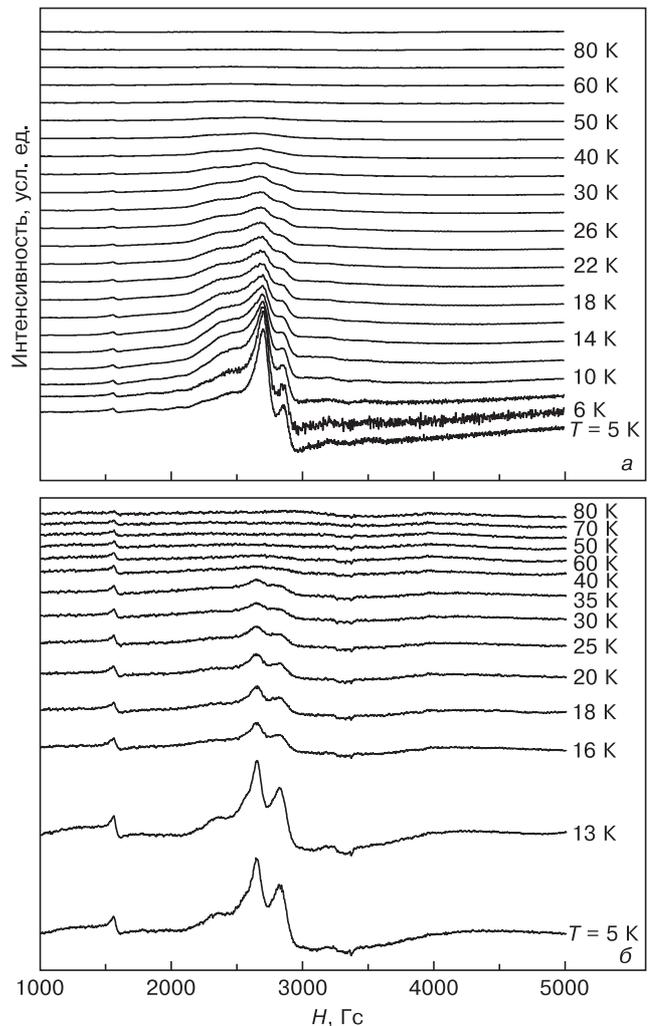


Рис. 2. Температурные зависимости спектров ЭПР в кристалле 2,0Y0,8CeZr до (а) и после (б) отжига

Fig. 2. Temperature dependences of EPR spectra for (a) As-grown and (b) As-annealed 2.0Y0.8CeZr crystal

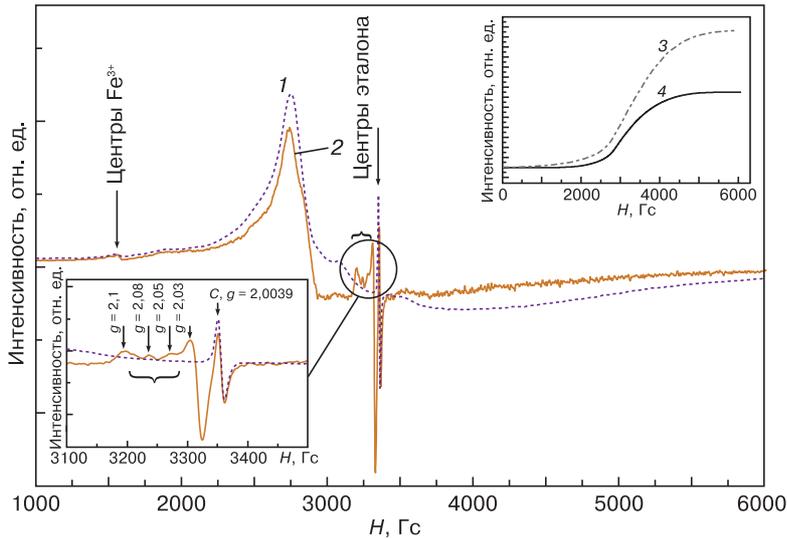


Рис. 3. Спектры ЭПР кристалла 2,0Y0,8CeZr при температуре 7 К до (1) и после (2) отжига. Вставка слева — участок спектра ЭПР с рассчитанными  $g$  факторами, принадлежащими к  $O^+$ –центрам. Вставка справа — интегральная интенсивность пиков спектра ЭПР ионов  $Ce^{3+}$  до (3) и после (4) отжига

Fig. 3. EPR spectra of (1) As-grown and (2) As-annealed 2.0Y0.8CeZr crystal at 7 K. Left hand inset: EPR spectrum section with calculated  $g$  factors for  $O^+$  centers. Right hand inset: EPR spectrum integral peak intensity for  $Ce^{3+}$  ions (3) As-grown and (4) As-annealed

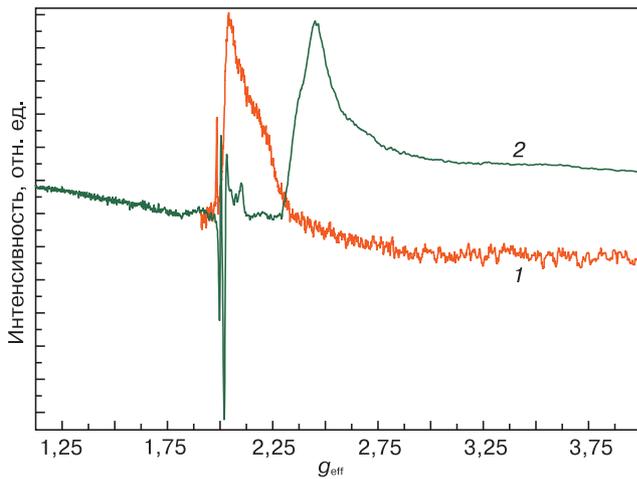


Рис. 4. Спектр ЭПР кристалла 2,0Y0,8CeZr после отжига в Q– (1) и X– (2) диапазонах

Fig. 4. EPR spectrum of As-annealed 2.0Y0.8CeZr crystal in (1) Q and (2) X ranges

согласуется с результатами, полученными в работах [14, 15].

Для оценки концентрации ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле 2,0Y0,8CeZr до и после отжига снимали спектры ЭПР в присутствии эталона при температуре 7 К (см. рис. 3). В качестве эталона использовали древесный уголь. Отношение интегральных интенсивностей пиков спектра ЭПР парамагнитных центров ионов  $Ce^{3+}$  до и после отжига составило 1,86. Таким образом, после отжига на воздухе количество ионов  $Ce^{3+}$  в кристалле 2,0Y0,8CeZr уменьшилось почти в 2 раза.

На рис. 4 приведен спектр ЭПР кристалла 2,0Y0,8CeZr после отжига при температуре 4,2 К, зарегистрированный в X– и Q–диапазонах (X–диапазон  $\nu = 9,3$  ГГц, Q–диапазон  $\nu = 37,4$  ГГц).

Как видно из рис. 4, значения эффективных  $g$ –факторов линий магнитного резонанса в X– и Q–диапазонах не совпадают, так линии с  $g \sim 2,35$  и  $2,45$  наблюдаются в X–диапазоне, а в Q–диапазоне наблюдаются линии для эффективных  $g$ –факторов от 2 до 2,25. Наиболее вероятной причиной таких особенностей спектра является то, что линии с  $g \sim 2,35$  и  $2,45$  относятся к кластерам, образованным парамагнитными центрами церия, связанными сильными обменными взаимодействиями. Угловая зависимость от приложенного внешнего магнитного поля для данных линий практически не наблюдается. Вероятной причиной отсутствия угловой зависимости является то, что примесные редкоземельные ионы расположены рядом друг с другом, образуя примесные кластеры с эффективным спином  $S_{eff} = 1/2$ .

Таким образом, с помощью ЭПР показано, что в ростовых кристаллах присутствуют ионы  $Ce^{3+}$ . После отжига на воздухе концентрация ионов  $Ce^{3+}$  уменьшается за счет перехода их в состояние  $Ce^{4+}$ . В кристалле 2,7Y0,1CeZr происходит полное окисление, а в кристалле 2.0Y0.8CeZr после отжига часть ионов церия остается в состоянии  $Ce^{3+}$ . Показано, что ионы  $Ce^{3+}$  образуют кластеры. Наличие сильного обменного взаимодействия между ионами  $Ce^{3+}$  не позволяет определить локальное окружение ионов  $Ce^{3+}$ , т. е. его распределение между моноклинной и тетрагональными фазами.

Наблюдаемое полное или частичное изменение зарядового состояния  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  при отжиге кристаллов на воздухе приводит к уменьшению концентрации стехиометрических кислородных вакансий, поскольку замещение иона  $Zr^{4+}$  на  $Ce^{4+}$  в катионной подрешетке не требует зарядовой компенсации. Кроме того, уменьшаются и напряжения в самой решетке, поскольку размер ионного радиуса  $Ce^{4+}$  (0,97) ближе к радиусу  $Zr^{4+}$  (0,84), чем размер радиуса  $Y^{3+}$  (1,019) или  $Ce^{3+}$  (1,143) [21, 22]. Поскольку размер ионного радиуса  $Ce^{3+}$  значительно превосходит ионный радиус  $Ce^{4+}$ , то его присутствие в кристаллической решетке твердого раствора вызывает ее более сильное искажение. Переход  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  должен сопровождаться релаксацией упругих напряжений, что, вероятно, будет сказываться на механических свойствах кристаллов ЧСЦ солегирированных церием.

### Заключение

Проведено исследование структуры и механических свойств кристаллов твердых растворов диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия и церия.

Установлено, что только в отожженных кристаллах  $ZrO_2$  с 2,8 % (мол.)  $Y_2O_3$  присутствуют  $Zr^{3+}$  центры. А при добавлении  $CeO_2$ , помимо оксида иттрия, в кристаллах  $ZrO_2$  появляется другой вид парамагнитных  $O^-$ -центров. Влияющие на стабилизацию стехиометрические положительно заряженные вакансии (F-центры), образующиеся при замещении  $Zr^{4+}$  катионами  $Y^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  обнаружены не были.

Методом ЭПР идентифицированы ионы  $Ce^{3+}$  и их определено относительное количество в кристаллах до и после отжига. Проведенные в работе отжиги на воздухе привели к уменьшению концентрации ионов  $Ce^{3+}$ . В кристалле  $2,0Y_0,8CeZr$  после отжига количество парамагнитных ионов  $Ce^{3+}$  уменьшилось примерно в два раза. В образце с малым содержанием церия 0,1 % (мол.) после отжига парамагнитные центры от  $Ce^{3+}$  не регистрируются, что говорит о полном переходе  $Ce^{3+}$  в состояние  $Ce^{4+}$ . Показано, что редкоземельные ионы расположены рядом друг с другом, образуя примесные кластеры.

### Библиографический список

1. Chan C. J., Lange F. F., Ruhle M., Jue J. F., Virkar A. V. Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals — microstructural aspects // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1991. — V. 74, N 4. — P. 807—813. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06929.x
2. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2009. — V. 92. — P. 1901—1916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x
3. Denry I., Kelly J. R. State of the art of zirconia for dental applications // *Dent. Mater.* — 2008. — V. 24. — P. 299—307. DOI: 10.1016/j.dental.2007.05.007
4. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique. — Springer Handbook of Crystal Growth, 2010. — P. 432.
5. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — V. 83, N 3. — P. 461—487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
6. Tsukuma K. Mechanical properties and thermal stability of  $CeO_2$  containing tetragonal zirconia polycrystals // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1986. — V. 65, N 10. — P. 1386—1389.
7. Boutz M. M. R., Winnubst A. J. A., Van Langerak B., Olde Scholtenhuis R. J. M., Kreuwel K., Burggraaf A. J. The effect of

ceria co-doping on chemical stability and fracture toughness of Y-TZP // *J. Mater. Sci.* — 1995. — V. 30. — P. 1854—1862. DOI: 10.1007/BF0035162

8. Turon-Vinas M., Roa J. J., Marro F. G., Anglada M. Mechanical properties of  $12Ce-ZrO_2/3Y-ZrO_2$  composites // *Ceram. Int.* — 2015. — V. 41, N 10B. — P. 14988—14997. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.044

9. Maurya R., Gupta A., Omar S., Balani K. Effect of sintering on mechanical properties of ceria reinforced yttria stabilized zirconia // *Ceram. Int.* — 2016. — V. 42, N 9. — P. 11393—11403. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.069

10. Gogotsi G. A., Dub S. N., Ozerskii B. I., Ostrovoi D. Yu., Khomenko G. E., Lomonova E. E., Batygov S. Kh., Vishnyakova M. A., Kalabukhova V. F., Lavrishchev S. V., Myzina V. A. Zirconia crystals with yttrium and cerium oxides // *Refractories* — 1995. — V. 36, N 7. — P. 199—207. DOI: 10.1007/BF02300971

11. Алисин В. В., Борик М. А., Кулебякин А. В., Ломонова Е. Е., Мызина В. А., Нелюбова О. А., Табачкова Н. Ю., Чурляева О. Н. Исследование механических свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония методом кинетического микроидентифицирования // *Неорганические материалы.* — 2015. — Т. 51, № 6. — С. 609—613. DOI: 10.7868/S0002337X15060019

12. Matta J., Lamonnier J.-F., Abi-Aad E., Zhilinskaya E. A., Aboukaïs A. Transformation of tetragonal zirconia phase to monoclinic phase in the presence of  $Fe^{3+}$  ions as probes: an EPR study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 1999. — V. 1, N 21. — P. 4975—4980. DOI: 10.1039/A904828F

13. Sasaki K., Maier J. Re-analysis of defect equilibria and transport parameters in  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO$  using EPR and optical relaxation // *Solid State Ion.* — 2000. — V. 134, N 3-4. — P. 303—321. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00766-9

14. Costantini J.-M., Beuneu F., Morrison-Smith S., Devanathan R., Weber W. J. Paramagnetic defects in electron-irradiated yttria-stabilized zirconia: Effect of yttria content // *J. Appl. Phys.* — 2011. — V. 110, N 12. — P. 123506—123515. DOI: 10.1063/1.3666062

15. Costantini J.-M., Beuneu F., Schwartz K., Trautmann C. Generation of colour centres in yttria-stabilized zirconia by heavy ion irradiations in the GeV range // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — V. 22, N 31. — P. 315402—315409. DOI: 10.1088/0953-8984/22/31/315402

16. Costantini J., Beuneu F. Color center annealing and ageing in electron and ion-irradiated yttria-stabilized zirconia // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* — 2005. — V. 230, N 1-4. — P. 251—256. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.12.050

17. Gionco C., Paganini M. C., Giamello E., Burgess R., Di Valentin C., Pacchioni G. Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: an EPR and DFT study // *Chem. Mater.* — 2013. — V. 25, N 11. — P. 2243—2253. DOI: 10.1021/cm400728j

18. Альшугуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. — М.: Наука, 1972. — 672 с.

19. Zhang X., Klabunde K. J. Superoxide ( $O_2^-$ ) on the surface of heat-treated ceria. Intermediates in the reversible oxygen to oxide transformation // *J. Inorg. Chem.* — 1992. — V. 31, N 9. — P. 1706—1709. DOI: 10.1021/ic00035a034

20. Thorp J. S., Aypar A., Ross J. S. Electron spin resonance in single crystal yttria stabilized zirconia // *J. Mater. Sci.* — 1972. — V. 7, N 7. — P. 729—734. DOI: 10.1007/BF00549900

21. Periodic table of the elements. URL: <http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/Periodic/> (дата обращения: 02.05.2017).

22. Database of Ionic Radii. URL: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (дата обращения: 02.05.2017).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00742а.

Статья поступила в редакцию 3 мая 2017 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2017, vol. 20, no. 1, pp. 32—37.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-32-37

## Study of partially stabilized Ce doped ZrO<sub>2</sub> crystals by electron paramagnetic resonance

M. A. Borik<sup>1,§</sup>, R. M. Eremina<sup>2,3</sup>, E. E. Lomonova<sup>1</sup>, V. A. Myzina<sup>1</sup>, V. V. Osiko<sup>1</sup>,  
I. I. Fazlizhanov<sup>2,3</sup>, V. A. Shustov<sup>2</sup>, I. V. Yatsyk<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Prokhorov General Physics Institute RAS, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup>*Zavoisky Physical–Technical Institute of the Kazan Scientific Center of the RAS, 10/7 Sibirsky tract, Kazan 420029, Russia*

<sup>3</sup>*Kazan (Volga Region) Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., Kazan 420008, Russia*

**Abstract.** The study of crystals of ZrO<sub>2</sub> solid solutions (PSZ) stabilized with yttrium and cerium oxides was carried out by electron paramagnetic resonance (EPR) in the X and Q range. The presence of Zr<sup>3+</sup> centers in annealed ZrO<sub>2</sub> crystals stabilized only by yttrium oxide (2.8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is established. Another kind of paramagnetic O–centers appear when CeO<sub>2</sub> is added to ZrO<sub>2</sub> crystals in addition to yttrium oxide. To estimate the concentration of Ce<sup>3+</sup> ions in PZS crystals, EPR spectra were recorded in the presence of a reference specimen at 7 K. Paramagnetic Ce<sup>3+</sup> ions have been identified and their relative amounts in PSZ crystals before and after high–temperature heat treatment has been measured. The annealing in air leads to a decrease in the concentration of Ce<sup>3+</sup> ions for all compositions and changes the color of the crystals from red to white. After annealing in the 2.0Y0.8Ce3Zr sample, the amount of paramagnetic Ce<sup>3+</sup> ions decreased approximately twice. Paramagnetic centers from Ce<sup>3+</sup> are not detected in a the sample with a low cerium content of 0.1 mol.% after annealing which indicates the complete transition of Ce<sup>3+</sup> to the Ce<sup>4+</sup> state. It is shown that the formed paramagnetic centers of cerium are bound by strong exchange interactions. No angular dependence of the EPR lines for the paramagnetic Ce<sup>3+</sup> cations on the applied external magnetic field was observed. The probable reason for the absence of such angular dependence is that impurity rare–earth ions are located next to each other, forming impurity clusters with effective spin  $S_{\text{eff}} = 1/2$ .

**Keywords:** EPR, partially stabilized zirconia dioxide

### References

- Chan C. J., Lange F. F., Ruhle M., Jue J. F., Virkar A. V. Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals — microstructural aspects. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, no. 4, pp. 807—813. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06929.x
- Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, pp. 1901—1916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x
- Denry I., Kelly J. R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent. Mater.*, 2008, vol. 24, pp. 299—307. DOI:10.1016/j.dental.2007.05.007
- Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique. *Springer Handbook of Crystal Growth*, 2010, pp. 432.
- Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 3, pp. 461—487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
- Tsukuma K. Mechanical properties and thermal stability of CeO<sub>2</sub> containing tetragonal zirconia polycrystals. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, vol. 65, no. 10, pp. 1386—1389.
- Boutz M. M. R., Winnubst A. J. A., Van Langerak B., Olde Scholtenhuis R. J. M., Kreuwel K., Burggraaf A. J. The effect of ceria co–doping on chemical stability and fracture toughness of Y–TZP. *J. Mater. Sci.*, 1995, vol. 30, pp. 1854—1862. DOI: 10.1007/BF0035162
- Turon–Vinas M., Roa J. J., Marro F. G., Anglada M. Mechanical properties of 12Ce–ZrO<sub>2</sub>/3Y–ZrO<sub>2</sub> composites. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41, no. 10B, pp. 14988—14997. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.044
- Maurya R., Gupta A., Omar S., Balani K. Effect of sintering on mechanical properties of ceria reinforced yttria stabilized zirconia. *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, no. 9, pp. 11393—11403. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.069
- Gogotsi G. A., Dub S. N., Ozerskii B. I., Ostrovoi D. Yu., Khomenko G. E., Lomonova E. E., Batygov S. Kh., Vishnyakova M. A., Kalabukhova V. F., Lavrishchev S. V., Myzina V. A. Zirconia crystals with yttrium and cerium oxides. *Refractories*, 1995, vol. 36, no. 7, pp. 199—207. DOI: 10.1007/BF02300971
- Alisin V. V., Churlyayeva O. N., Borik M. A., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Nelyubova O. A., Tabachkova N. Yu. Mechanical properties of partially stabilized zirconia crystals studied by kinetic microindentation. *Inorgan. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 6, pp. 548—552. DOI: 10.1134/S0020168515060011
- Matta J., Lamonier J.–F., Abi–Aad E., Zhilinskaya E. A., Aboukais A. Transformation of tetragonal zirconia phase to monoclinic phase in the presence of Fe<sup>3+</sup> ions as probes: an EPR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, no. 21, pp. 4975—4980. DOI: 10.1039/A904828F
- Sasaki K., Maier J. Re–analysis of defect equilibria and transport parameters in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–stabilized ZrO using EPR and optical relaxation. *Solid State Ion.*, 2000, vol. 134, no. 3–4, pp. 303—321. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00766-9
- Costantini J.–M., Beuneu F., Morrison–Smith S., Devanathan R., Weber W. J. Paramagnetic defects in electron–irradiated yttria–stabilized zirconia: Effect of yttria content. *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, no. 12, pp. 123506—123515. DOI: 10.1063/1.3666062
- Costantini J.–M., Beuneu F., Schwartz K., Trautmann C. Generation of colour centres in yttria–stabilized zirconia by heavy ion irradiations in the GeV range. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2010, vol. 22, no. 31, pp. 315402—315409. DOI: 10.1088/0953-8984/22/31/315402
- Costantini J., Beuneu F. Color center annealing and ageing in electron and ion–irradiated yttria–stabilized zirconia. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 2005, vol. 230, no. 1–4, pp. 251—256. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.12.050
- Gionco C., Paganini M. C., Giamello E., Burgess R., Di Valentin C., Pacchioni G. Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: an EPR and DFT study. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, no. 11, pp. 2243—2253. DOI: 10.1021/cm400728j
- Altschuler C. A., Kozyriv E. M. *Elektronnyi paramagnitnyi rezonans soedinenii elementov promezhutochnykh grupp* [Electron paramagnetic resonance of compounds of intermediate group elements]. Moscow: Nauka, 1972. 672 p. (In Russ.)
- Zhang X., Klabunde K. J. Superoxide (O<sub>2</sub><sup>–</sup>) on the surface of heat–treated ceria. Intermediates in the reversible oxygen to oxide transformation. *J. Inorg. Chem.*, 1992, vol. 31, no. 9, pp. 1706—1709. DOI: 10.1021/ic00035a034
- Thorp J. S., Aypar A., Ross J. S. Electron spin resonance in single crystal yttria stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.*, 1972, vol. 7, no. 7, pp. 729—734. DOI: 10.1007/BF00549900
- Periodic table of the elements. URL: <http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/Periodic/> (accessed: 02.05.2017).
- Database of Ionic Radii. URL: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (accessed: 02.05.2017).

**Acknowledgements.** This work was carried out with financial support within RBRF Fund, Grant No. 16–02–00742a.

§ Corresponding author