

Адсорбционный механизм фазового превращения стабилизированного диоксида циркония

© В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина АН Украины,
340114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 14 сентября 1999 г.)

В дисперсном и керамическом материале стабилизированного диоксида циркония экспериментально обнаружено поверхностное мартенситное тетрагонально-моноклинное превращение, обусловленное адсорбцией воды. Рассмотрен механизм такого превращения, суть которого состоит в возникновении локальной деформации растяжения решетки за счет изменения зарядового состояния стабилизатора в результате хемосорбции квазимолекул воды поверхностью частиц порошка и керамики.

Введение

Структура и свойства застабилизированных оксидами металлов (Y_2O_3 , CaO, MgO и др.) тетрагонального (β) порошка и керамики из ZrO_2 чувствительны к температуре, давлению и воздействию различных активных газовых и жидких сред. В результате таких воздействий в порошке и керамике высокотемпературная β -фаза может претерпевать превращение в моноклинную α -фазу [1–3], что приводит к изменению их свойств. Особенно это сказывается на снижении физико-механических и эксплуатационных параметров β - ZrO_2 керамики, используемой для изготовления режущего инструмента, деталей машин и механизмов в машиностроении, деталей для протезирования в медицине, огнеупорных материалов, керамических элементов в электронике. Следует отметить, что кристаллический нестабилизированный диоксид циркония имеет для низкотемпературной моноклинной α -фазы температурный диапазон стабильности до $1170^\circ C$, для высокотемпературной β -фазы — 1170 – $2277^\circ C$, а для высокотемпературной кубической γ -фазы — 2277 – $2690^\circ C$ [2]. В то время как стабилизированные β - и γ -фазы могут существовать и при температурах, близких к комнатной.

В настоящее время вопросам стабильности свойств порошков и керамики уделяется огромное внимание и прежде всего по причине неустойчивости этих свойств в различных внешних условиях. Решение задач стабилизации структуры и свойств сопряжено с проблемой недостаточной изученности механизмов стабилизации высокотемпературных фаз. И как следствие отсутствует понимание физической сущности нестабильного поведения структуры и свойств дисперсных и керамических материалов. Другими словами, сегодня не найдены на микроскопическом уровне механизмы, связывающие внешние воздействия с фазовыми превращениями, ответственными за структуру и свойства.

В задачу наших исследований входит изучение механизма β – α -превращения, стабилизированного оксидом иттрия Y_2O_3 (3 mol%), диоксида циркония, обусловлен-

ного адсорбцией молекул воды поверхностью частиц порошка и керамики β -модификации.

В связи с этим, прежде чем говорить о механизме превращения высокотемпературной фазы, кратко остановимся на нынешних научных представлениях о стабилизации структуры, поскольку такая информация должна быть основой для изучения механизмов нестабильного поведения структуры и фазовых превращений. В работах [4–6] приведено объяснение и экспериментальное доказательство стабилизации ZrO_2 в кубической фазе за счет нестехиометрии кислородных вакансий. Суть такой стабилизации нестехиометрическими дефектами состоит в том, что если в материале создать необходимую концентрацию анионных вакансий, то возникшие при этом локальные напряжения могут удерживать высокотемпературную кубическую фазу при комнатной температуре. Очевидно, такое объяснение применимо и для стабилизации β - ZrO_2 . Таким образом, в этих работах нестехиометрия является главным фактором, определяющим стабильность высокотемпературных фаз.

Объяснение стабилизации высокотемпературных фаз ZrO_2 может быть дано и в рамках энергетической теории [7,8]. Так как внутренняя энергия кристалла U состоит из энергии внутренней части кристалла U_v и поверхностной энергии σS (σ — удельная поверхностная энергия; S — площадь поверхности), $U = U_v + \sigma S$ и $U_{v\alpha} < U_{v\beta} < U_{v\gamma}$, а $\sigma_\alpha > \sigma_\beta > \sigma_\gamma$, то для $S < S_{cr}$ при комнатной температуре энергетически выгодной может быть высокотемпературная фаза, т. е. чем меньше размер частицы высокотемпературной фазы, тем она стабильнее.

Ряд исследователей считают, что существование высокотемпературных фаз ZrO_2 в нормальных условиях может осуществляться благодаря стабилизирующему действию примесей. Так, в [9] указывается на то, что взаимодействие ионов Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} с водой и гидроксильными ионами усиливает для соответствующих оксидов образование и существование высокотемпературных фаз. Такая точка зрения высказана и в [10]. Аналогичное стабилизирующее действие оказывают и растворенные в ZrO_2 оксиды металлов, наличие которых в решетке также приводит к возникновению кислородных

вакансий [11]. Считается, что в данном случае стабилизирующее действие оказывают напряжения, созданные кислородными вакансиями, как и в случае нестехиометрической стабилизации.

Результаты исследований и их обсуждение

В рамках сформулированной в работе задачи проводилось экспериментальное изучение структуры и свойств порошка и керамики стабилизированного оксида иттрия β -ZrO₂, подвергнутых гидротермальной обработке. Для этого порошок и образцы керамики на определенное время помещались в дистиллированную воду комнатной температуры и в кипящую воду. Использовался порошок β -модификации с размером частиц порядка 120 Å и величиной удельной поверхности 100 м²/г, измеренной методом БЭТ (основанным на теории Брунауэра, Эммета, Тейлера — БЭТ). Образцы β -ZrO₂ керамики, спеченной при 1500°C, имели различную величину открытой пористости от 5% до 0 в зависимости от величины давления гидростатического обжатия прессовок порошка для спекания, а также величину кристаллитов порядка 0.4 μm. В результате указанных обработок в порошке и в керамических образцах происходило фазовое β - α -превращение. Принципиально важным является поверхностный характер β - α -превращения, что однозначно подтверждается послойной полировкой керамических образцов. Толщина поверхностного слоя α -фазы, а значит и ее количество, явно не зависит от времени гидротермальной обработки. Так, в исследованном интервале значений открытой пористости керамики при временах гидротермальной обработки выше 60 min (до нескольких суток) количество α -фазы не изменяется. Кроме этого, наблюдается зависимость количества образовавшейся в результате превращения α -фазы от величины открытой пористости, прямо пропорциональной удельной поверхности части образца, поглощающей рентгеновское излучение, используемое для определения фазового состава. Такая зависимость приведена на рис. 1.

Что касается исследуемых порошков, то в них также наблюдается β - α -превращение в приповерхностном объеме частиц. Это следует из результатов дифрактометрических исследований (ДРОН-3, Cu K_α-излучение) порошков с различным содержанием α -фазы (до 16%), где показано, что размер области когерентного рассеивания (ОКР) рентгеновского излучения α -фазы, характеризующий размер частицы, всегда меньше, чем размер ОКР β -фазы. Хотя в рамках энергетической теории размер ОКР α -фазы должен быть больше размера ОКР β -фазы. Это, по мнению авторов, — очень важный результат, заслуживающий отдельного внимания, поскольку сегодня принято считать, что фазовое превращение в дисперсной системе протекает во всем объеме частицы, а не в ее части, как это установлено в работе. По-видимому, по

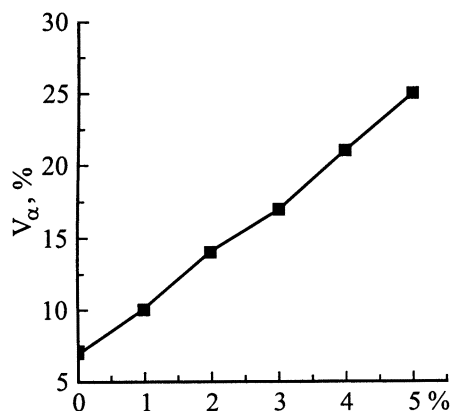


Рис. 1. Зависимость количества неориентированной α -фазы, образовавшейся в β -ZrO₂ керамике в результате гидротермальной обработки, от величины открытой пористости. Время гидротермальной обработки 60 min.

этой причине и существует несоответствие энергетической теории экспериментальным результатам [12].

Полученные для случая гидротермальной обработки результаты являются противоречивыми с точки зрения представлений, изложенных в работах [9,10], где утверждается, что вода стабилизирует высокотемпературные фазы ZrO₂. Объяснить результаты в рамках представлений [3], в которых фазовое превращение связывается с диффузией в стабилизированную иттрием решетку β -ZrO₂ адсорбированных поверхностью керамики квазимолекул воды (гидроксильных ионов), невозможно. Дело в том, что такие представления сформированы на следующих экспериментальных фактах: 1) разупрочнение керамики происходит в приповерхностном объеме образца; 2) разупрочнение не наблюдается в интервале температур 200–300°C на воздухе; 3) присутствие воды ускоряет β - α -превращение и разупрочнение керамики. Такая точка зрения на механизм β - α -превращения по меньшей мере является недостаточно сформированной, поскольку на ряд серьезных вопросов ответов она не дает. А именно: 1) почему диффузия квазимолекул воды ограничивается поверхностным слоем частицы порошка либо образца керамики; 2) что это за диффузия квазимолекул воды, которой характерен оптимальный температурный интервал. В рамках модели [3] количество превращений фазы должно прямо пропорционально зависеть от времени и температуры гидротермальной обработки. Однако об этом не свидетельствуют ни результаты [3], ни тем более результаты, обсуждаемые в работе. Список вопросов можно продолжать. Отсутствие ответов на возникшие вопросы инициирует исследования и поиск новых альтернативных моделей β - α -превращения ZrO₂ за счет адсорбции.

В работе обсуждается адсорбционный механизм β - α -превращения стабилизированного ZrO₂, имеющий электрофизический характер. В основу обсуждаемого механизма положены электрофизические представления

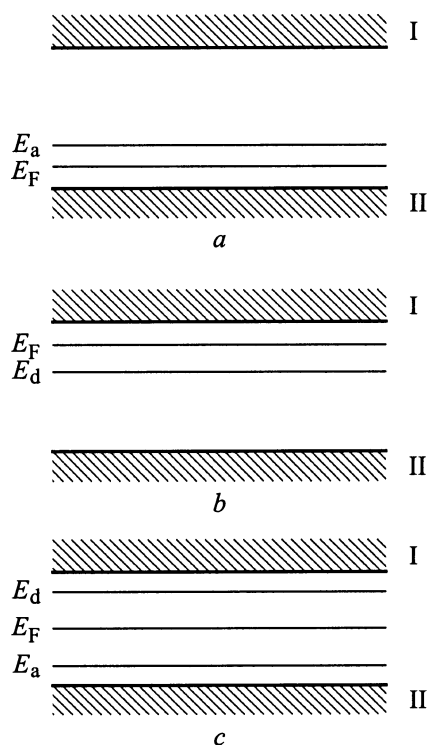


Рис. 2. Качественная зонная модель $\beta\text{-ZrO}_2$ с иттрием (а), с кислородными вакансиями (б), с иттрием и кислородными вакансиями (с). I — зона проводимости, II — валентная зона.

авторов о стабилизации $\beta\text{-ZrO}_2$ оксидом Y_2O_3 , растворение которого в решетке диоксида циркония с ионно-ковалентной связью сопровождается возникновением ионов замещения Y^{3+} и кислородных вакансий V [11,13].

В рамках зонной модели рассмотрим изменение электронной структуры $\beta\text{-ZrO}_2$ при замещении ионов Zr^{4+} на ионы Y^{3+} и образовании кислородных вакансий (замещение атомов кислорода вакансиями). Наличие в решетке ZrO_2 трехвалентного иона замещения Y^{3+} приводит к появлению в запрещенной зоне (ЗЗ) широкощелевого диэлектрика $\beta\text{-ZrO}_2$ акцепторного электронного состояния с энергией ионизации E_a . Уровень Ферми с энергией E_F для такой акцепторной системы будет располагаться ближе к потолку валентной зоны (ВЗ) (рис. 2, а). Кислородная вакансия в $\beta\text{-ZrO}_2$ создает донорное электронное состояние с энергией ионизации E_d , поскольку возникает избыточные электроны в сравнении с их количеством, необходимым для поддержания ионной связи. Уровень Ферми для донорного случая располагается ближе к дну зоны проводимости (ЗП) (рис. 2, б). Акцепторный и донорный характер $\beta\text{-ZrO}_2$ соответственно для Y^{3+} и кислородных вакансий подтверждается результатами работы [14]. При одновременном наличии в $\beta\text{-ZrO}_2$ доноров и акцепторов донорные вакансии отдают электроны акцепторным Y^{3+} , превращаясь в $\text{V}^{(+)}$ и превращая зарядовое состояние Y^{3+} в Y^{2+} (или $\text{Y}^{3+(-)}$). В результате возникшие заряды противоположного знака

компенсируют друг друга за счет ионной связи, которая, по нашему мнению, и является стабилизирующим элементом решетки. Наряду с этим концентрации доноров и акцепторов уравниваются друг друга и недостатка (либо избытка) электронов по сравнению с их количеством, необходимым для осуществления ионной связи, не существует. Именно по этой причине стабилизированный $\beta\text{-ZrO}_2$ является непроводящим диэлектриком. Для последнего случая, когда в $\beta\text{-ZrO}_2$ имеются $\text{V}^{(+)}$ и $\text{Y}^{3+(-)}$, уровень Ферми располагается ближе к середине ЗЗ (рис. 2, с). Это случай ионизированных доноров и акцепторов.

Таким образом, на рис. 2, с приведена качественная электронная структура стабилизированного $\beta\text{-ZrO}_2$, соответствующая исходному состоянию материала, на котором и рассмотрим механизм $\beta\text{-}\alpha$ -превращения за счет адсорбции воды.

Поверхность реального твердого тела характеризуется высокой плотностью различных поверхностных состояний. На энергетический спектр этих состояний неадсорбционного происхождения, согласно [15], накладывается спектр локальных уровней хемосорбированных частиц. В условиях равновесия заселенность уровней однозначно определяется положением уровня Ферми на поверхности.

В качестве сорбентов рассмотрим молекулы и квазимолекулы воды, реально адсорбирующиеся физически и химически на поверхности частиц и керамики $\beta\text{-ZrO}_2$ [16]. При хемосорбции на поверхности $\beta\text{-ZrO}_2$ волновые функции решетки и квазимолекул воды перекрываются настолько, что эти квазимолекулы можно рас-

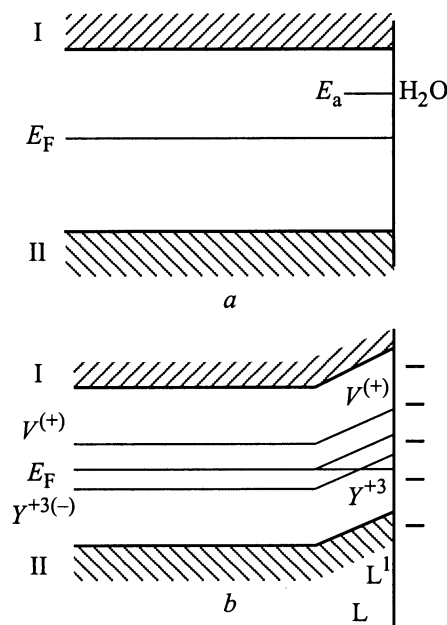


Рис. 3. Качественная зонная модель поверхности $\beta\text{-ZrO}_2$ с химически адсорбированной квазимолекулой воды. а — электрически нейтральная поверхность; б — отрицательно заряженная поверхность. I, II — то же, что и на рис. 2.

смагивать как примесь, локально нарушающую периодичность потенциала решетки [17]. Подобное нарушение периодичности приводит к возникновению в $\beta\text{-ZrO}_2$ дискретных уровней донорного либо акцепторного типа. Если уровень акцепторный, то на нем локализуется электрон и поверхность локально приобретает отрицательный заряд. Дисперсный порошок $\beta\text{-ZrO}_2$ с адсорбированными на нем квазимолекулами воды в электронном пучке микроскопа (JEM-200A) ведет себя как отрицательно заряженный, что позволяет нам в рамках излагаемых представлений говорить об акцепторной природе поверхностного уровня хемосорбированной воды. На рис. 3, *a* приведена качественная зонная модель электрически нейтральной поверхности $\beta\text{-ZrO}_2$ с хемосорбированной квазимолекулой воды. Положение поверхностного акцепторного уровня с энергией E_a в $\beta\text{-ZrO}_2$ определяется природой решетки и сорбированной молекулы, а также расстоянием молекулы от поверхности [17]. Следует отметить, что заполнение поверхностного уровня носителем заряда имеет вероятностный характер и описывается статистикой Ферми–Дирака. Вероятность заполнения локального акцепторного уровня [17]

$$f = \left\{ 1 + \exp[(E_F - E_a)/kT] \right\}^{-1}. \quad (1)$$

Если N_0 — число адсорбированных молекул на единице поверхности, то число заряженных молекул, располагающихся на ней,

$$N^- = N_0 \left\{ 1 + \exp[(E_F - E_a)/kT] \right\}^{-1}. \quad (2)$$

Полагая, что каждая такая молекула несет на себе заряд, численно равный электронному (e), можно определить поверхностную плотность заряда

$$\sigma^- = eN^- = eN_0 \left\{ 1 + \exp[(E_F - E_a)/kT] \right\}^{-1}. \quad (3)$$

Как видно из выражения (3), чем больше значение $(E_F - E_a)$, т.е. чем дальше отстоит локальный уровень с E_a от уровня Ферми с E_F , тем меньше значение поверхностной плотности заряда. Реально такая закономерность наблюдается в случае удаления адсорбированной молекулы от поверхности, приводящего к стремлению локального уровня к ЗП.

В соответствии с условием электронейтральности зарядание поверхности должно сопровождаться возникновением у поверхности слоя объемного заряда, нейтрализующего поверхностный. Нейтрализация происходит путем притяжения к поверхности носителей заряда противоположного знака и отталкивания носителей заряда одного с поверхностью знака. Глубина проникновения объемного заряда (L) определяется диэлектрическими свойствами материала (ε) и концентрацией носителей заряда (n) и определяется [17]

$$L = [\varepsilon\varepsilon_0 kT / (e^2 n)]^{1/2}. \quad (4)$$

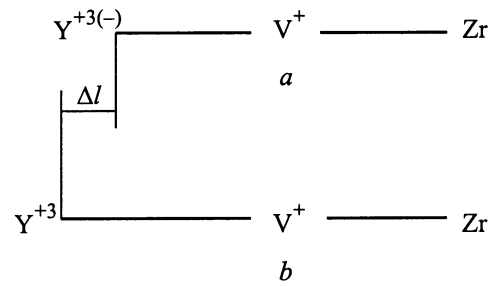


Рис. 4. Кристаллографически направленная локальная деформация растяжения решетки $\beta\text{-ZrO}_2$ за счет изменения зарядового состояния иона иттрия, обусловленного адсорбцией воды. *a* — нейтральная поверхность, *b* — заряженная зона.

В результате сформированной вблизи поверхности $\beta\text{-ZrO}_2$ области пространственного заряда между поверхностью и объемом материала возникает разность потенциалов, приводящая к искривлению энергетических уровней в зонах. При зарядании поверхности отрицательным знаком энергетические уровни искривляются вверх, так как при перемещении электрона из объема к поверхности его энергия увеличивается (рис. 3, *b*). Изгиб простирается в глубь материала на величину L . Интерес представляет пространственная приповерхностная область толщиной L^1 . Как видно из рисунка, это — область, где акцепторный уровень иттрия поднимается над уровнем Ферми, что приводит к освобождению его от электрона, захваченного с донорного уровня вакансии. После освобождения акцепторного уровня от электрона его зарядовое состояние изменяется с $Y^{3+(-)}$ на Y^{3+} , что приводит к изменению величины ионной связи между вакансией и иттрием. Как следствие, такое изменение связи приведет к увеличению расстояния между атомами иттрия и циркония в цепочке Y–V–Zr, т.е. к локальной деформации растяжения (Δl), которая и приводит к мартенситному $\beta\text{-}\alpha$ -превращению, характеризующемуся увеличением объема решетки (рис. 4). Причем это не просто деформация решетки, а локальная кристаллографически направленная вдоль конкретного направления. Такое представление позволяет предположить, что α -фаза, возникающая в результате $\beta\text{-}\alpha$ -превращения $\beta\text{-ZrO}_2$, будет формироваться в определенной кристаллографии. Так это или не так, опыт покажет. Следует отметить, что возникновение локальной деформации за счет изменения зарядового состояния ионов вытекает и из теории симметрии решетки [18].

Таким образом, отмеченная на рис. 4 приповерхностная область с L^1 и будет той областью, где в результате хемосорбции квазимолекул воды поверхностью происходит $\beta\text{-}\alpha$ -превращение в $\beta\text{-ZrO}_2$, а количество α -фазы будет пропорционально объему этой области. Следует отметить, что величина объема, заполненного α -фазой тем больше, чем выше поверхностная плотность заряда, а значит и поверхностная плотность адсорбированных частиц, поскольку в таком случае больше и количество

ионов, изменяющих свое зарядовое состояние и являющихся источниками локальной деформации. На основании приведенных рассуждений очевидной является возможность аналитической оценки количества приповерхностной α -фазы, возникшей в результате β - α -превращения β -ZrO₂. Объем α -фазы (V_α) в частице порошка можно определить:

$$V_\alpha = L^1 S(N^-/N_0), \quad (5)$$

где S — площадь дисперсной частицы, N^-/N_0 — относительная поверхностная плотность заряженных адсорбированных квазимолекул.

Переходя от площади частицы к площади порошкового (сумма площадей частиц) и керамического образца S_c с массой m_c на основании классических выражений $S_c = S_0 m_c$ (S_0 — удельная поверхность) и $m_c = \rho_\beta V_\beta$ (ρ_β — плотность β -фазы, V_β — исходный объем образца β -фазы, в котором происходит β - α -превращение), выражение (5) преобразуем к окончательному виду, пригодному к использованию,

$$V_\alpha/V_\beta = L^1 S_0 \rho_\beta \left\{ 1 + \exp[(E_F - E_a)/kT] \right\}^{-1}. \quad (6)$$

Ввиду статистического характера распределения поверхностного заряда параметр L^1 в выражении (6) можно заменить на L из выражения (4). Из выражения (6) следует следующее.

1. Количество образовавшейся α -фазы в наибольшей степени зависит от соотношения энергии Ферми и энергии ионизации поверхностного уровня. Отсюда следует, что изменением величины E_F , скажем за счет легирования материала примесями, можно достаточно эффективно управлять стабильностью высокотемпературной фазы β -ZrO₂ в условиях адсорбционного воздействия на порошок либо керамику. Что касается энергии ионизации поверхностного уровня, то ее значение также можно изменять, например, с помощью изменения расстояния между молекулой сорбента и поверхностью адсорбента.

2. В условиях физической адсорбции молекул, при которой величина E_a стремится к нулю, стабильность высокотемпературной фазы должна быть выше по сравнению с хемосорбцией.

3. В случае, когда $kT \ll (E_F - E_a)$, вероятность β - α -превращения будет низка, а с ростом температуры она должна увеличиваться.

Необходимо обратить внимание на то, что величина L в общем не зависит от степени дисперсности материала, т.е. от S_0 , и определяется степенью компенсации электронных и дырочных носителей тока. В случае больших значений энергий ионизации или, другими словами, глубоких уровней иттрия и вакансий степень компенсации будет максимальной, а глубина нестабильного поверхностного слоя с α -фазой — минимальной.

О том, насколько справедливо полученное в работе выражение (6), свидетельствуют экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1, где наблюдается

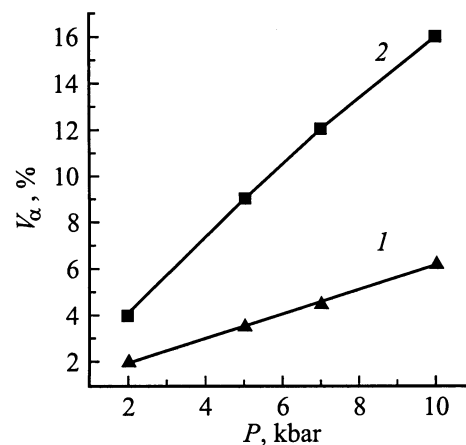


Рис. 5. Зависимость количества неориентированной α -фазы в β -ZrO₂ порошках различной степени гидратации от гидростатического давления их обжатия. 1 — 5 mass% воды, 2 — 15 mass% воды.

увеличение количества α -фазы в β -ZrO₂ керамике с ростом открытой пористости, пропорциональной величине S_0 . Кроме этого, проводились исследования по влиянию степени гидратации (количество воды, связанной с частицами порошка) порошка β -ZrO₂ на фазовое β - α -превращение. Такой опыт был направлен опять-таки на апробацию выражения (6). Необходимо было убедиться, существует ли зависимость V_α (см. (6)) от величины $(E_F - E_a)$. С этой целью β -ZrO₂ порошки различной степени гидратации обжимались высоким гидростатическим давлением до 1 GPa (10 kbar) и с помощью дифрактометрического метода в них оценивалось количество α -фазы. Различная степень гидратации порошков бралась для определения роли воды в β - α -превращении, а давление выполняло роль параметра, изменяющего значение $(E_F - E_a)$, поскольку в гидратированном порошке оно способно изменять расстояние между адсорбированной молекулой и частицей порошка и влиять на величину E_a .

На рис. 5 приведены зависимости V_α в β -ZrO₂ порошках различной степени гидратации от гидростатического давления P их обжатия. В порошке с большей степенью гидратации (зависимость 2) наблюдается больше α -фазы, чем в порошке с меньшей степенью гидратации (зависимость 1). При этом в более насыщенном влагой порошке наблюдается более сильная зависимость V_α от P . Роль воды в β - α -превращении очевидна. В связи с этим увеличение величин V_α и (dV_α/dP) с ростом степени гидратации можно объяснить уменьшением значения $(E_F - E_a)$ под давлением, поскольку значение величины параметра E_a под давлением увеличивается за счет сближения адсорбированных молекул воды с поверхностью частиц порошка и увеличения связи между ними.

Что касается температурной зависимости β - α -превращения, то с помощью выражения (6) достаточно

корректно объясняются результаты гидротермальной обработки порошков и керамики. Отсутствие заметной зависимости V_α от температуры (комнатная температура и температура кипения воды) может быть обусловлено выполнением соотношения $kT > (E_F - E_a)$.

Пожалуй наиболее важным фундаментальным результатом, подтверждающим справедливость приведенного в работе механизма β - α -превращения, служит обнаруженная в дисперсных и керамических образцах β -ZrO₂, подвергшихся гидротермальной обработке, кристаллографически направленная α -фаза, содержащаяся в приповерхностном объеме. Она обнаружена с помощью рентгеновского фотометода (УРС-2.0, Co K α -излучение). Морфологически эта фаза представляет собой тонкие кристаллы (пластины), ориентационно связанные с плоскостью (111) β -фазы, что отличает ее от обычной неориентированной α -фазы. Объем, занимаемый ориентированной фазой, составляет не более 5% от всего объема β -фазы, в то время как неориентированной α -фазы может быть значительно больше. Обращает на себя внимание тот факт, что ориентированная и неориентированная α -фазы при гидротермальной обработке возникают всегда вместе. Это и понятно, поскольку на поверхности, где концентрация химических связей решетки ниже, организуется ориентированная α -фаза, а в объеме ввиду более высокой концентрации связей упругая энергия локальной деформации рассеивается в большем количестве кристаллографических направлений, что и приводит к нарушению ориентированного превращения. Т.е. превращение за счет адсорбции непосредственно связано с ориентированной α -фазой. Оценки показали, что толщина поверхностного слоя частиц порошка с ориентированной α -фазой составляет 3–5 Å. Обнаружение кристаллографически ориентированной α -фазы является особенно ценным результатом, поскольку ее существование предсказано в работе.

Выводы

В заключение скажем об основных результатах.

1. Экспериментально обнаружено мартенситное β - α -превращение в поверхностном объеме частиц порошка и керамики стабилизированного β -ZrO₂, обусловленное адсорбцией воды.

2. Высказанно предположение об одном из возможных механизмов поверхностного β - α -превращения.

3. Получено аналитическое выражение, позволяющее оценивать условия стабильного и нестабильного поведения дисперсных и керамических систем, а значит, и управлять их свойствами.

4. И последнее, если действительно в природе имеет место такой электрофизический механизм, то открываются большие возможности управления структурой и фазовым составом стабилизированных материалов, скажем, с помощью электрического либо электромагнитного поля. Этому вопросу будет посвящена отдельная работа.

Список литературы

- [1] Claussen N. // Materials Sci. and Eng. 1985. Vol. 71. P. 23–38.
- [2] Акимов Г.Я., Тимченко В.М., Горелик И.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 12. С. 3582–3586.
- [3] Yoshimura M. // Ceramic Bulletin. 1988. Vol. 67. N 12. P. 1950–1955.
- [4] Вишневский И.И., Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я. // Тр. Укр. НИИ огнеупоров. 1962. Вып. 6(53). С. 74–80.
- [5] Livage J., Mazieres Ch. // C.r. Acad. Sci. 1965. Vol. 261. N 21. P. 4433–4435.
- [6] Depoux M. // C.r. Acad. Sci. 1965. Vol. 260. N 19. P. 5003–5005.
- [7] Krauth A., Meyer H. // Ber. Dt. Reram. Ges. 1965. Bd. 42. N 3. S. 61–72.
- [8] Полежаев Ю.М. // Журнал физ. химии. 1967. Т. 41. № 11. С. 2958–2959.
- [9] Mumpton F., Roy R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1960. Vol. 43. N 5. P. 234–240.
- [10] Глушкова В.Б. // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука, 1973. С. 216–217.
- [11] Hund F. // J. Electrochem. Soc. 1951. Vol. 55. P. 363–367.
- [12] Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U. // Ibid. 1974. Vol. 57. N 2. P. 97–101.
- [13] Wager C. // Naturwis-senschaften. 1943. Bd. 31. S. 265.
- [14] Наумов И.И., Ольховик Г.А., Великохатный О.И., Анапов Н.Н. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 805–811.
- [15] Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: ИФМЛ, 1960. 216 с.
- [16] Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. М.: Наука, 1987. 156 с.
- [17] Епифанов Г.И. Физические основы микроэлектроники. М.: Сов. радио, 1971. 374 с.
- [18] Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. М.: Мир, 1984. 354 с.