

## Действие ионной обработки на структурно-фазовую перестройку циркониевой керамики

С.А. Гынгазов<sup>а</sup>, В.А. Костенко<sup>б</sup>

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Россия

<sup>а</sup> ghyngazov@tpu.ru, <sup>б</sup> kostenkova@tpu.ru

<sup>а</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2524-9238>, <sup>б</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8128-9042>

Статья поступила 29.01.2020, принята 05.02.2020

*Исследованы особенности модифицирования поверхности керамики из частично стабилизированного диоксида циркония под действием непрерывных пучков ионов аргона с энергией 30 кэВ при плотностях ионного тока 300 и 500 мкА/см<sup>2</sup>. Флюенс ионного пучка варьировался от 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> до 10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup>. Методом твердометрии установлено, что ионная обработка приводит к изменению микротвердости, нанотвердости и модуля упругости циркониевой керамики. Изменение прочностных свойств приповерхностных слоев керамики наблюдается на глубине, превышающей глубину проецированного пробега ионов. Определены оптимальные параметры ионного пучка, при которых наблюдается максимальное увеличение микротвердости и нанотвердости (на 14 %) и модуля упругости (на 20 %). Показано, что воздействие непрерывным ионным пучком не сопровождается оплавлением и трещинообразованием приповерхностных слоев. Наблюдается небольшое распыление поверхности керамики. Методом рентгеновской дифракции показано, что ионная обработка приводит к фазовой t-ZrO<sub>2</sub>→m-ZrO<sub>2</sub> перестройке модифицированных слоев керамики. Дополнительно проведены исследования циркониевой керамики до и после ионной обработки методами комбинационного рассеяния и импульсной катодолуминесценции.*

**Ключевые слова:** ионная обработка; диоксид циркония; микротвердость; нанотвердость; комбинационное рассеяние; катодолуминесценция.

## The effect of ion treatment on the structural-phase transformation of zirconia

S.A. Ghyngazov<sup>а</sup>, V.A. Kostenko<sup>б</sup>

National Research Tomsk Polytechnic University; 30, Lenin Ave., Tomsk, Russia

<sup>а</sup> ghyngazov@tpu.ru, <sup>б</sup> kostenkova@tpu.ru

<sup>а</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2524-9238>, <sup>б</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8128-9042>

Received 29.01.2020, accepted 05.02.2020

*The features of surface modification of partially stabilized zirconia under the influence of continuous beams of argon ions with an energy of 30 keV at ion current densities of 300 μA/cm<sup>2</sup> and 500 μA/cm<sup>2</sup> were studied. The fluence of the ion beam varied from 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> to 10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup>. The method of hardness testing established that ion treatment leads to changes in the microhardness, nanohardness, and modulus of elasticity of zirconia. Changes of the strength properties of near-surface layers of ceramics are observed at a depth exceeding the penetration depth of accelerated ions. The optimal parameters of the ion beam were determined, at which the maximum increase in microhardness and nanohardness (by 14%) and modulus of elasticity (by 20%) was observed. It is shown that the effect of a continuous ion beam is not accompanied by melting and cracking of near-surface layers. A slight spraying of the ceramic surface was observed. X-ray diffraction shown that ion treatment leads to a phase t-ZrO<sub>2</sub>→m-ZrO<sub>2</sub> rearrangement of the modified ceramic layers. Additionally, studies were carried out of zirconia before and after ion treatment by Raman scattering and pulsed cathodoluminescence.*

**Keywords:** ion treatment; zirconia; microhardness; nanohardness; XRD; Raman scattering; cathodoluminescence.

**Введение.** Научно-технический прогресс сопровождается значительным ростом спроса на высокопрочные и многофункциональные керамические материалы, что приводит к поиску новых методов совершенствования их свойств [1; 2].

На сегодняшний день одним из востребованных керамических материалов является диоксид циркония. Керамика из диоксида циркония находит применение в самых разных производственных отраслях химической [3], атомной [4], строительной [5], электронной [6], металлургической [7] и медицинской [8] промышлен-

ности. Повышенный интерес к данному типу керамики связан с его индивидуальными особенностями и функциональными свойствами. Постоянное расширение областей применения диоксида циркония вызывает необходимость модификации его функциональных и структурных характеристик, а также совершенствования различных методов и технологий поверхностной обработки деталей из данного материала.

Известно, что в чистом виде диоксид циркония при атмосферном давлении может существовать в трех кристаллических модификациях [9]. Самой стабильной

фазой при температурах ниже 1 443 К является моноклинная (m). Тетрагональная фаза (t) устойчива при температурах 1 443 К – 2 643 К. При более высоких температурах образуется кубическая фаза (с). Фазовые превращения наблюдаются при спекании чистого диоксида циркония как на стадии нагрева до температуры отжига, так и на стадии охлаждения. Переход тетрагональной фазы в моноклинную сопровождается значительными сдвиговыми деформациями и увеличением объема от 5 до 9 % [10], что приводит к возникновению значительных внутренних напряжений при охлаждении. Эти напряжения достаточно велики и могут вызвать растрескивание и даже полное разрушение образцов из чистого диоксида циркония.

Чтобы избежать растрескивания и разрушения керамики, в процессе термического воздействия применяют разные добавки для стабилизации фазового состояния диоксида циркония [11; 12]. При этом от типа и концентрации стабилизирующей добавки зависит качество получаемой керамики. Добавление к диоксиду циркония стабилизирующих добавок расширяет область стабильности его кристаллографической модификации от комнатной температуры до точки плавления. Для стабилизации диоксида циркония легирующая добавка должна иметь определенный размер иона металла и образовывать с ним твердый раствор. Известно, что стабилизация структуры и свойств диоксида циркония может быть обеспечена оксидами редкоземельных металлов ( $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $HfO_2$  и др.) [13; 14].

Наряду с влиянием стабилизирующих добавок качество и свойства готовой керамической продукции определяются состоянием ее поверхности [15]. Спеченная керамика из диоксида циркония является достаточно твердым материалом, что усложняет процесс фрезерования и получения поверхности керамики высокого класса чистоты. Механическая обработка является энергозатратным и долгим методом обработки. Кроме того, грубое механическое воздействие может привести к нарушению исходных свойств и целостности изделий. Поэтому в настоящее время разрабатываются принципиально новые методы, позволяющие с максимальной точностью и высоким качеством осуществлять быструю не повреждающую обработку керамики любой геометрической формы.

На сегодняшний день весьма перспективным для этих целей считается использование мощных пучков электронов и ионов. Воздействие пучков ускоренных ионов является одним из развивающихся методов поверхностной обработки [16–18], хорошо зарекомендовавших себя применительно к модификации свойств металлов и сплавов. Отмечено [19; 20], что ионно-пучковая обработка способна изменять структурно-фазовое состояние, физико-химические, механические, электрические и магнитные свойства обрабатываемых изделий, не приводя к изменению их геометрических размеров. Ионно-пучковая обработка значительно обогащает возможности поверхностной и объемной модификации свойств металлов и сплавов. В результате создаются металлические изделия с требуемыми характеристиками и состоянием поверхности.

Известны работы [21–26], в которых приводятся результаты ионной обработки керамических материалов.

Функциональные свойства керамических материалов зависят от размера зерна, наличия пор и дефектов, а также сжимающих напряжений. Свойства керамики, такие как теплопроводность, твердость и др., значительно отличаются от аналогичных свойств металлов и сплавов. Вследствие низкой теплопроводности керамических материалов при воздействии на них высокоинтенсивных импульсных пучков ионов возникает температурный градиент и происходит растрескивание и эрозия поверхности [27]. Для предотвращения этих процессов перспективным является использование непрерывных ионных пучков [25].

*Целью настоящего исследования* являлось изучение особенностей модифицирования приповерхностных слоев частично стабилизированного диоксида циркония под воздействием непрерывных пучков ускоренных ионов аргона с энергией 30 кэВ при плотностях ионного тока 300 и 500 мкА/см<sup>2</sup>.

**Методика эксперимента.** Керамика частично стабилизированного диоксида циркония состава  $ZrO_2$ –3мол.% $Y_2O_3$  была изготовлена из ультрадисперсного порошка, полученного плазмохимическим методом. Пресс-образцы получали методом холодного одноосного прессования под давлением 150 МПа. Спекание керамики проводили в высокотемпературной муфельной печи СНОЛ 12/16 при температуре 1 673 К в течение 1 ч. Скорость нагрева и остывания печи составляла 283 К/мин. Кажущуюся плотность и открытую пористость керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

С целью получения плоскопараллельного состояния поверхностей перед проведением ионного облучения образцы подвергали шлифовке и полировке. Шлифовка поверхности происходила с применением абразивного порошка из оксида алюминия с размерами фракций 20 и 3ч5 мкм. В результате механической полировки алмазной пастой с размером зерен 0.5–1 мкм достигался высокий класс обработки поверхности, и устранялась м-фаза в приповерхностном слое, наведенная в процессе шлифовки [28]. Керамические образцы имели вид таблеток диаметром 9 мм и толщиной 2.9ч3.2 мм. Шероховатость поверхности полированных образцов измеряли с помощью лазерного профилометра Uniscan OSP 100A.

Ионно-пучковой обработке подвергали полированную поверхность циркониевой керамики. Обработку проводили на ионном имплантере ИЛИМ-1 (УрО РАН, Екатеринбург), оснащенный ионным источником «Пульсар-1М» на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом [29]. Обработку циркониевой керамики проводили ионами аргона 30 кэВ. Плотность ионного тока была  $j = 300$  мкА/см<sup>2</sup> (режим А) и 500 мкА/см<sup>2</sup> (режим В). Флюенс  $f$  варьировался от  $10^{16}$  до  $10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Во время ионной обработки верхний предел температуры керамических образцов контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной к образцу-свидетелю из нержавеющей стали толщиной 1 мм, и компьютерной системы измерения цифровых сигналов на базе модулей ADAM-4000.

Морфологию поверхности керамики до и после ионной обработки исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора Hitachi TM-3000, оснащенного детектором

обратно рассеянных электронов. Для снятия заряда с керамики на поверхность образцов наносился тонкий проводящий металлический слой толщиной 50 нм и проводящие клейкие ленты.

Структурный анализ и исследование фазового состава проводили методом рентгенодифракционного анализа. Измерения осуществляли на порошковом дифрактометре ARL X'TRA с полупроводниковым детектором Si(Li) Пельтье с использованием монохроматизированного излучения  $\text{CuK}_\alpha$  в геометрии Брегга – Brentano на отражение.

Микротвердость  $H_V$  приповерхностного слоя образцов керамики определяли методом восстановленного отпечатка с помощью микротвердомера Zwick ZHV1M, с использованием четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса. Микротвердость  $H_V$  измерялась при нагрузке  $P$  на индентор 3Н. Время нагружения индентора составляло 10 с.

Нанотвердость  $H_{IT}$  и модуль Юнга  $E_{IT}$  измеряли с помощью зондовой системы Nano Indenter G200 методом непрерывного вдавливания. В качестве индентора использовалась пирамида Берковича. Нагрузка составляла 500 мН (~51 г). Расстояние между укулами индентора равнялось 50 мкм.

При измерении микротвердости и нанотвердости в одном цикле измерения на поверхность образцов наносилось порядка 10–12 отпечатков индентора.

Дополнительно образцы керамики были исследованы методом рамановской спектроскопии и импульсной катодолюминесценции.

Для возбуждения и исследования катодолюминесценции использовался спектрометр «КЛАВИ» с ускорителем электронов РАДАН-220 [30], генерирующий пучок электронов со средней энергией 180 кэВ, плотностью тока 155 А/см<sup>2</sup>, длительностью 2 нс при частоте следования пучков 2.5 Гц. Керамические образцы облучались в воздухе при комнатной температуре. За каждый импульс излучения в одном кадре регистрировался спектральный участок шириной от 300 до 890 нм. Точность определения длины волны не превышала 0.5 нм. Спектральное разрешение — 2 нм.

Измерения комбинационного рассеяния проводились с использованием микроскопической конфокальной рамановской системы (WiTec alpha300). Спектры комбинационного рассеяния возбуждались зеленым лазером Nd:YAG (532 нм) (Coherent Compass, Dieburg, Germany).

#### Экспериментальные результаты.

**Результаты электронной микроскопии.** На рис. 1 показаны результаты СЭМ поверхности керамических образцов до и после ионной обработки. На рис. 1а видно, что после спекания поверхность образцов имеет зеренную структуру с размером зерен, изменяющимся в широких пределах (от 0.3 до 1 мкм). После шлифовки и полировки (рис. 1б) зеренная структура керамики не просматривается, но на поверхности четко видны поры и царапины от обработки абразивом. Ионная обработка в режиме А с  $f = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к визуализации зерен керамики (рис. 1в). Выявление зеренной структуры в первую очередь происходит в местах наибольшего скопления дефектов и пор. С увеличением флюенса до  $f = 10^{18} \text{ см}^{-2}$  происходит равномерное по

всей поверхности образца выявление исходной зеренной структуры. Обработка в режиме В с  $f = 10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к еще большему травлению материала в области межзеренных границ. Визуализация зеренной структуры в результате ионного облучения происходит вследствие различия скоростей ионного травления объема зерен и межзеренных границ. Скорость травления в местах межзеренных границ существенно выше, так как они обладают наибольшей дефектностью.

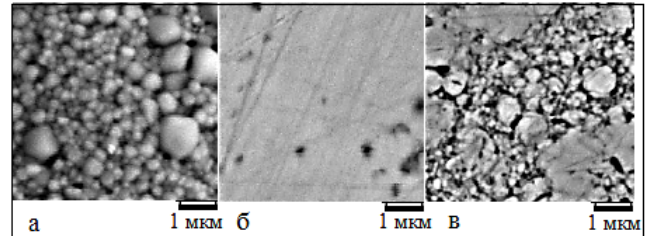


Рис. 1. Циркониевая керамика до (а, б) и после (в) ионной обработки: а — после спекания; б — после механической обработки и полировки; в — режим А,  $f = 10^{16} \text{ см}^{-2}$

#### Исследование твердости циркониевой керамики.

Исследование шероховатости поверхности керамических образцов показало, что среднеарифметическое отклонение профиля  $R_a$  до и после ионной обработки составило 5.54 и 7 мкм соответственно. Это свидетельствует о том, что в процессе ионной обработки происходит травление керамики.

Исследование нанотвердости поверхности циркониевой керамики проводили до глубины  $h_{IT} = 1.5 \text{ мкм}$ . Среднеквадратичное отклонение глубины внедрения индентора не превышало 0.1 мкм. Измерения микротвердости поверхности циркониевой керамики выполнены до глубины  $h_V = 3 \pm 0.1 \text{ мкм}$ . Глубина измерения определялась экспериментально и зависела от типа индентора, величины нагрузки на индентор и твердости исследуемой керамики.

Оценку проективного пробега ионов  $R_p$  аргона в циркониевой керамике при энергии 30 кэВ провели на основе решения кинетических уравнений Больцмана и по методу Монте-Карло (TRIM). Среднепроецированный пробег ионов аргона в керамике составил 20.5 и 19.6 нм соответственно.

Ионно-пучковая обработка приводит к изменению микротвердости и нанотвердости циркониевой керамики. Нанотвердость керамики после ионной обработки в режимах А и В в зависимости от флюенса может быть ниже или выше исходного значения. Причем прочность сильно зависит от режима обработки. Есть режимы, когда в результате ионной обработки нанотвердость заметно возрастает по сравнению с исходным значением. Для микротвердости независимо от режима обработки и флюенса прочность превышает исходное значение необлученной керамики (см. табл. 1).

В целом установлено, что путем подбора режимов облучения можно достигнуть заметного увеличения прочности модифицированного керамического слоя (см. табл. 1).

Во время ионной обработки интенсивность нагрева керамических образцов оценивалась по температуре образца-свидетеля из нержавеющей стали толщиной 1 мм. Предполагалось, что температура радиационного

нагрева керамики (с учетом обеспеченных условий теплопроводности и близких значений эмиссионной способности керамики и металла) не превышала температуру нагрева упомянутого выше образца-свидетеля, которая изменялась от 397 до 1 273 К в зависимости от режима облучения. Для проверки влияния термической обработки на микротвердость керамики был проведен кратковременный нагрев образцов до температуры порядка 1 000 К (разогрев образца-свидетеля составил 1 003 К).

**Таблица 1.** Прочностные свойства циркониевой керамики до и после обработки ионным пучком аргона

Режим	Номер образца <i>i</i>	$H_V, ГПа$	$H_{IT}, ГПа$	$E_{IT}, ГПа$
–	–	11.2±0.4	11.9±0.4	211±5.7
А	1	11.5±0.2	12.5±0.4	225±2.59
	2	12.1±0.3	12.2±0.3	213±5.55
	3	11.5±0.3	11.2±0.4	215±4
	4	13.1±0.4	12.4±0.5	239±6.2
	5	12.5±0.2	123.7±0.2	254±5.4
	6	11.6±0.3	13.3±0.4	234±1.9
В	1	12.1±0.4	13.2±0.2	237±5.7
	2	11.8±0.4	13.3±0.4	222±4.7
	3	12.3±0.3	10.6±0.4	261±2.6

После температурной обработки была измерена микротвердость керамики. Микротвердость  $H_V$  после спекания при 1 673 К в течение 1 ч и после кратковременного нагрева спеченной керамики в течение 1 мин до 1 000 К составила 11.2±0.38 и 11.35±0.31 ГПа соответственно. Значения микротвердости циркониевой керамики в пределах среднеквадратичного отклонения равны. Как видно, влияние кратковременного нагрева керамики после спекания не приводит к характерному для ионной обработки изменению ее прочностных свойств.

Таким образом, показано, что изменение прочностных свойств связано именно с ионной обработкой и ее режимами.

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгеноструктурный анализ проводили при углах  $\theta$  25–90°. В этом случае глубина проникновения рентгеновского излучения составляла порядка нескольких микрон. Последнее означает, что этот анализ можно связать только с данными микроиндентирования.

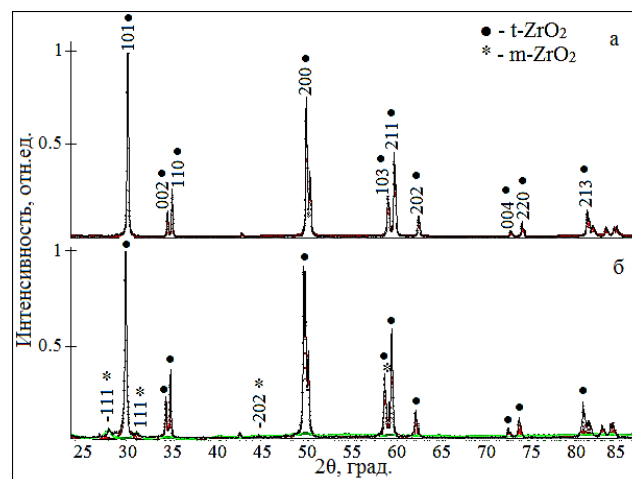
В исходном состоянии (после спекания и полировки поверхности) керамика состоит из тетрагонального диоксида циркония  $t\text{-ZrO}_2$  (рис. 2а) с параметрами кристаллической решетки  $a = b = 3.6062 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1769 \text{ \AA}$ . Она характеризуется средними значениями областей когерентного рассеяния  $L = 89 \text{ нм}$  и микроискажений кристаллической решетки  $\Delta d/d = 0.6 \cdot 10^{-3}$ .

При ионной обработке в режиме А с увеличением флюенса до  $0.24 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  появляется моноклинная фаза  $m\text{-ZrO}_2$  в количестве 12.2 % (рис. 2б). Обработка с флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  приводит к снижению содержания моноклинной фазы до 5–6 %.

Ионная обработка в режиме В флюенсом  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к появлению  $m\text{-ZrO}_2$  не более 5–6 % и

увеличению  $\Delta d/d$  до  $0.9 \cdot 10^{-3}$ . Ионная обработка в режимах А и В приводит к увеличению FWHM (полная ширина на уровне половинной амплитуды) в 1.5–3 раза по сравнению с исходным значением. Таким образом, ионная обработка керамики приводит к появлению  $m$  фазы в количестве не более 12.2 % и к искажению кристаллической решетки.

Повышение флюенса до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  в режимах А и В не приводит к появлению моноклинной фазы в циркониевой керамике.



**Рис. 2.** Дифрактограммы циркониевой керамики до (а) и после (б) ионной обработки (режим А,  $f = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ )

Известно, что циркониевая керамика обладает полиморфизмом [9]. Соотношение  $t$ -,  $m$ - и  $c$ -фаз зависит от температуры нагрева. Частичный переход  $t$  в  $m$ -фазу можно наблюдать при температуре нагрева 1223±1473К [31]. При ионной обработке температуры керамики на завершающей стадии режимов А, В не превышала 1 273К. При таких температурах в частично стабилизированном диоксиде циркония превращение  $t \rightarrow m$  при чисто термической обработке не происходят. То есть, появление  $m$ -фазы на дифрактограмме (рис. 2б) связано с ионно-пучковой обработкой керамики. Для подтверждения этого был проведен анализ фазового состава циркониевой керамики после ее кратковременного нагрева в отсутствие облучения до температуры 1 273 К (в течение времени, сопоставимого с временем облучения). Такой эксперимент не показал наличие  $m$ -фазы в керамике.

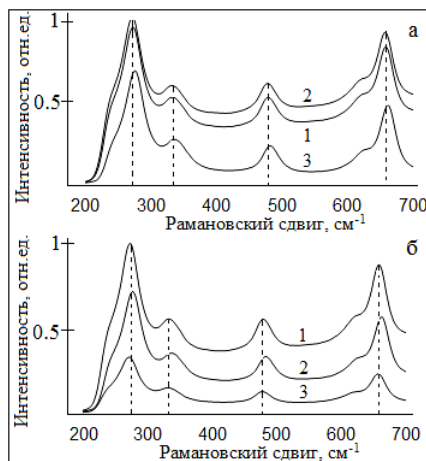
**Рамановская спектроскопия.** Рамановские спектры керамики из частично стабилизированного диоксида циркония до и после ионной обработки показаны на рис. 3. Очевидно, что все колебательные пики, наблюдаемые в поликристалле, после ионной обработки керамики в режимах А и Б с флюенсом  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  состоят исключительно из тетрагонального диоксида циркония [32; 33].

На рис. 3 можно увидеть сдвиги комбинационного рассеяния, вызванные ионной обработкой. Так, ионная обработка с  $f = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  вызывает смещение рамановской полосы, расположенной в положении  $273 \text{ см}^{-1}$ , в сторону меньшего волнового числа, т. е.  $270 \text{ см}^{-1}$ . В то время как обработка с  $f = 10^{18} \text{ см}^{-2}$  вызывает смещение рамановской полосы в сторону более высокого волнового числа, т. е.  $275 \text{ см}^{-1}$ . Размер зафиксированных



смещений довольно мал и составляет около  $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$ . Это указывает на изменение напряженного состояния кристаллической решетки в результате внедрения ускоренных ионов и генерации радиационных дефектов, что влияет на положение тетрагональной полосы. Аналогичная ситуация наблюдается для пиков комбинационного рассеяния  $333$ ,  $477$  и  $659\text{ см}^{-1}$ . Эти пики имеют такой же тип смещения, но в определенный момент происходит возвращение к исходному положению пика. Вероятно, это явление связано с частичной релаксацией напряжений от внедряемых ионов и образующихся радиационных дефектов.

Таким образом, обработка керамики из частично стабилизированного диоксида циркония ионами  $\text{Ag}^+$  с  $f = 10^{17} - 10^{18}\text{ см}^{-2}$  не приводит к существенному сдвигу пиков комбинационного рассеяния. Никаких существенных различий как в форме спектров, так и в высоте и ширине пиков не наблюдается. Полученные спектры комбинационного рассеяния керамики хорошо согласуются с результатами РФА.



**Рис. 3.** Раман-спектры керамики из частично стабилизированного диоксида циркония до (1) и после (2–3) ионной обработки: *а* — режим А,  $f = 10^{17}\text{ см}^{-1}$  и  $10^{18}\text{ см}^{-2}$  соответственно; *б* — режим В,  $f = 10^{17}\text{ см}^{-1}$  и  $10^{18}\text{ см}^{-1}$  соответственно

**Катодолуминесценция.** Характер спектров после ионной обработки керамики из частично стабилизированного диоксида циркония не изменяется, изменяется только интенсивность свечения. Известно [34; 35], что наиболее сильно на интенсивность катодолуминесценции влияет концентрация кислородных вакансий в оксидной керамике. Одной из особенностей ИКЛ диоксида циркония является то, что его интенсивность возрастает с уменьшением концентрации кислородных вакансий [36; 37]. Аннигиляция вакансий приводит к увеличению интенсивности катодолуминесцентного излучения, так как приводит к увеличению растяжения связи  $\text{Zr-O}$  (т. е. вследствие переполнения кислорода), что, в свою очередь, обеспечивает более эффективное излучение по сравнению с самими местами вакансий кислорода.

Еще одним фактором, который влияет на интенсивность свечения, является количественное содержание стабилизирующей добавки в диоксиде циркония. Авторами [38] показано, что положения пиков в спектре катодолуминесценции для нелегированного (моноклинного), тетрагонального и кубического диоксида

циркония находятся примерно в одном диапазоне длин волн  $\lambda \approx 480\text{--}500\text{ нм}$ . Причем нелегированный диоксид циркония обладает максимальным катодолуминесцентным излучением. Общая интенсивность спектров катодолуминесценции постепенно уменьшается с увеличением концентрации легирующей примеси, таким образом, авторы показали проявление эффекта «гашения» излучения с добавлением  $\text{Y}^{3+}$ .

В диапазоне длин волн  $\lambda \approx 480\text{--}500\text{ нм}$  характерных спектральных пиков для состава керамики из частично стабилизированного диоксида циркония не обнаружено.

Глубина пробега электронов при ИКЛ со средней энергией  $180\text{ кэВ}$  в твердом веществе составляет около  $150\text{ мкм}$  [34], следовательно, излучение фиксируется с глубинных слоев керамики. Вероятнее всего, «гашение» излучения в данном случае связано не только с добавлением  $\text{Y}^{3+}$  в керамику, но и с формированием особой дефектной структуры в результате ионной обработки на глубине более  $100\text{ мкм}$ , которая ослабляет интенсивность свечения. Это можно объяснить проявлением как ударно-волнового механизма воздействия ионов, связанного с распространением посткаскадных мощных упругих и ударных волн [39], так и с генерацией дефектов, в том числе дислокаций в статических напряжениях от внедряемых ионов при повышенных дозах облучения и распространения этих дислокаций вглубь вещества [40]. Оба эти эффекта приводят к расширению зоны воздействия ионной бомбардировки до нескольких сотен микрометров и более. Это на несколько порядков величины превышает пробеги частиц использованной энергии в веществе.

Наблюдается пик свечения на  $\lambda \approx 693\text{ нм}$ . Этот пик объясняется присутствием в керамике из частично стабилизированного диоксида циркония частиц редкоземельного металла  $\text{Cr}^{3+}$ . Как показано авторами [34], главным минералом, содержащим хром в качестве примеси, является корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Наличие хрома в керамике  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$  объясняется диффузированием частиц из высококачественной теплоизоляции (керамоволокнистого материала на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в процессе спекания в муфельной печи СНОЛ 12/16. Также хром может диффундировать из термостойких нагревателей печи нового поколения, которые сделаны из хромита лантана.

**Заключение.** Исследовано воздействие пучка ионов аргона в непрерывном режиме на керамику из частично стабилизированного диоксида циркония при ускоряющем напряжении  $30\text{ кэВ}$  с плотностью тока  $300$  и  $500\text{ мкА/см}^2$  в диапазоне флюенса от  $10^{16}$  до  $10^{18}\text{ см}^{-2}$ .

Установлено, что происходит визуализация исходной зеренной структуры за счет разницы в скоростях травления ускоренными ионами поверхности зерен и межзеренных границ.

Показано, что ионно-пучковая обработка при реализованных режимах облучения приводит к изменению структурно-фазового состояния и свойств изученной керамики из частично стабилизированного диоксида циркония в приповерхностной зоне протяженностью, многократно превышающей проективные пробеги ускоренных ионов аргона (с энергией  $30\text{ кэВ}$ ). В частности, использованный вид ионно-пучковой обработки

непрерывными пучками ионов аргона приводит к рекристаллизации поверхности без расплавления, трещинообразования и эрозийных процессов, которые свойственны мощной импульсной радиационной обработке.

Ионно-пучковая обработка в использованных режимах приводит к изменению прочностных свойств циркониевой керамики. Согласно измерениям микротвердости, независимо от плотности ионного тока ( $j$ ) флюенса ( $f$ ), прочность облученной керамики превышает исходное значение. При этом твердость керамики при заданных значениях  $j$  сильно зависит от флюенса.

Максимальное увеличение микротвердости и нанотвердости (на ~14 %) и модуля упругости (приблизительно на 20 %) наблюдается в случае использования режима А ( $j = 300$  мкА/см<sup>2</sup>) при флюенсах  $1.1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> и  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Упрочнение циркониевой керамики происходит на глубине, многократно превышающей проактивный пробег ионов аргона.

РФА показал, что ионная обработка при плотностях тока 300 и 500 мкА/см<sup>2</sup> с  $f = 10^{16}$  см<sup>-2</sup> приводит к появлению в слое глубиной до 3 мкм моноклинной фазы (до 12 %). При  $f \geq 10^{17}$  см<sup>-2</sup> моноклинная фаза в керамике не наблюдается. Моноклинная фаза, образующаяся на начальных стадиях облучения, трансформируется в тетрагональную. Вероятно, внедряемые ионы и радиационные повреждения по мере увеличения их концентрации приводят к стабилизации исходной фазы (эффект релаксации).

Рамановская спектроскопия керамики из частично стабилизированного диоксида циркония показала, что ионная обработка пучком  $Ag^+$  с  $f = 10^{17}$  ч  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> не приводит к существенному сдвигу пиков комбинационного рассеяния. Существенных различий как в форме спектров, так и в высоте и ширине пиков не наблюдается. Установлено, что полученные спектры комбинационного рассеяния керамики, обработанной с  $f = 10^{17}$  ч  $10^{18}$  см<sup>-2</sup>, соответствуют тетрагональному диоксиду циркония.

Катодоллюминесцентный анализ показал, что ионная обработка приводит к «гашению» интенсивности излучения. В керамических образцах из частично стабилизированного диоксида циркония присутствует примесь редкоземельного металла  $Cr^{3+}$ .

Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых эффектов является то, что ионное облучение приводит к созданию радиационных повреждений, приводящих к образованию остаточных напряжений в протяженных приповерхностных слоях.

Полученные результаты подтверждают, что ионно-пучковая обработка является перспективным методом для модификации материалов с целью улучшения их функциональных свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSWW-2020-0008 государственного задания «Наука».

#### Литература

- Shackelford J.F., Doremus R.H. Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing. Boston: Springer MA, 2008. 201 p.
- Pathania D., Katwal R., Thakur P. Ceramic materials: General introduction, properties, and fabrication methods // Smart Ceramics: Preparation, Properties, and Applications. 2018. P. 33–72.
- Laer K.V., Bogaerts A. Improving the Conversion and Energy Efficiency of Carbon Dioxide Splitting in a Zirconia-Packed Dielectric Barrier Discharge Reactor // Energy Technology. 2015. Vol. 3. P. 1038–1044.
- Motta A., Couet A., Comstock R. Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding // Annu. Rev. Mater. Res. 2015. Vol. 45. P. 311–343.
- Rashad A.M. Effects of ZnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, CaCO<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, FA, cement and geothermal silica waste nanoparticles on properties of cementitious materials - A short guide for Civil Engineer // Construction and Building Materials. 2013. Vol. 48. P. 1120–1133.
- Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Demin V.A., Rylkov V.V., Belov A.I., Korolev D.S., Gryaznov E.G., Pavlov D.A., Gorshkov O.N., Mikhaylov A.N., Dimitrakis P. Yttria-stabilized zirconia cross-point memristive devices for neuromorphic applications // Microelectronic Engineering. 2019. Vol. 215. P. 110988.
- Sathyaseelan B., Manikandan E., Baskaran I., Senthilnathan K., Sivakumar K., Moodley M.K., Lachumananandasivam R., Maaza M. Studies on structural and optical properties of ZrO<sub>2</sub> nanopowder for opto-electronic applications // J. of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 694. P. 556–559.
- Оспенникова О.Г., Евгенов А.Г., Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Игнатов В.А. Особенности выплавки сплавов на основе никелида титана в инертных керамических тиглях // Металлург. 2018. № 8. С. 58–65.
- Гынгазов С.А., Франгулян Т.С., Васильев И.П. К вопросу об определении фазового состава в объеме образцов циркониевой керамики // Системы. Методы. Технологии. 2013. № 2 (18). С. 102–105.
- Dehestani M., Adolfsson E. Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites // Appl. Ceram. Technol. 2013. Vol. 10. P. 129–141.
- Binner J., Bala V., Anish P., Ketharam A., Bala R. Compositional Effects in Nanostructured Yttria Partially Stabilized Zirconia // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2011. Vol. 8. P. 766–782.
- Surzhikov A.P., Ghyngazov S.A., Frangulyan T.S., Vasil'ev I.P., Chernyavskii A.V. Investigation of sintering behavior of ZrO<sub>2</sub> (Y) ceramic green body by means of non-isothermal dilatometry and thermokinetic analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. Vol. 128. P. 787–794.
- Kim C., Kim S., Jang I., Yoon H., Song T., Paik U. Facile fabrication strategy of highly dense gadolinium-doped ceria/yttria-stabilized zirconia bilayer electrolyte via cold isostatic pressing for low temperature solid oxide fuel cells // Journal of Power Sources. 2019. Vol. 415. P. 112–118.
- Smits K., Olsteins D., Zolotarjovs A., Laganovska K., Millers D., Ignatans R., Grabis J. Doped zirconia phase and luminescence dependence on the nature of charge compensation // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 44453.
- Guo L., Zhang X., Chen S., Hui J. An Experimental Study on the Precision Abrasive Machining Process of Hard and Brittle Materials with Ultraviolet-Resin Bond Diamond Abrasive Tools // Materials. 2019. Vol. 12. P. 1–11.
- Франгулян Т.С., Гынгазов С.А. Действие ионной обработки на электрическую проводимость приповерхностных слоев оксидных поликристаллических полупровод-

- ников // Системы. Методы. Технологии. 2014. № 1 (21). С. 107–111.
17. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Круглый год, 2001. 527 с.
  18. Shulov V.A., Novikov A.S., Paikin A.G., Belov A.B., Lvov A.F., Remnev G.E. Crater formation on the surface of refractory alloys during high-power ion-beam processing // *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 8654–8658.
  19. Was G.S. *Fundamentals of Radiation Materials Science: metals and alloys*. Springer, 2016. 1002 p.
  20. Ananchenko D.V., Nikiforov S.V., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Ramazanova G.R., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A. Radiation-induced defects in sapphire single crystals irradiated by a pulsed ion beam // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020. Vol. 466. P. 1–7.
  21. Гынгазов С.А., Рябчиков А.И., Костенко В., Сивин Д.О. Обработка циркониевой керамики ионами Al<sup>+</sup> // *Изв. высш. учеб. заведений. Физика*. 2018. Т. 61, № 8 (728). С. 131–137.
  22. Zyкова А., Safonov V., Goltsev A., Dubrava T., Rossokha I., Smolik J., Rogovska R., Yakovin S., Kolesnikov D., Sudzhanskaya I., Goncharov I. The effect of surface treatment of ceramic oxide coatings deposited by magnetron sputtering method on the adhesive and proliferative activity of mesenchymal stem cells // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 301. P. 114–120.
  23. Ghyngazov S.A. Zirconia ceramics processing by intense electron and ion beams // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 2018. Vol. 435. P. 190–193.
  24. Zhang H., Wang D.Z., Huang N.K. Microanalyses of crystalline ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films irradiated by Ar ion and electron beams // *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 107. P. 168–171.
  25. Гынгазов С.А., Костенко В., Овчинников В.В., Гущина Н.В., Махинько Ф.Ф. Поверхностная модификация корундовой керамики ионным пучком аргона // *Перспективные материалы*. 2018. № 8. С. 61–71.
  26. Simeone D., Bechade J.L., Gosset D., Chevarier A., Daniel P., Pillaire H., Baldinozzi G. Investigation on the zirconia phase transition under irradiation // *J. of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 281. P. 171–181.
  27. Ghyngazov S.A., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A. Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*. 2018. Vol. 434. P. 120–123.
  28. Frangulyan T.S., Vasil'ev I.P., Ghyngazov S.A. Effect of grinding and subsequent thermal annealing on phase composition of subsurface layers of zirconia ceramics // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 2501–2503.
  29. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Eklind A., Perry A.J., Treglio J.R. New broad beam gas ion source for industrial application // *J. Vac. Sci. Technol.* 1996. Vol. 14. P. 1050–1055.
  30. Solomonov V.I., Michailov S.G., Lipchak A.I., Osipov V.V., Shpak V.G., Shunailov S.A., Yalandin M.I., Ulmaskulov M.R. CLAVI pulsed cathodoluminescence spectroscopy // *Laser Phys.* 2006. Vol. 16. P. 126–129.
  31. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. P. 461–487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
  32. Hemberger Y., Wichtner N., Berthold C., Nickel K.G. Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015. Vol. 13. P. 12434.
  33. Kurpaska L., Jasinski J., Wyszowska E., Nowakowska-Langier K., Sitarz M. Influence of Ar-ion implantation on the structural and mechanical properties of zirconia as studied by Raman spectroscopy and nanoindentation techniques // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 195. P. 184–190.
  34. Соломонов В.И., Спирина А.В. Импульсная катодолуминесценция и ее применение. Екатеринбург: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. 189 с.
  35. Khasanova O.L., Dvilisa E.S., Polissadova E.F., Stepanova S.A., Valieva D.T., Paygina V.D., Dudina D.V. The influence of intense ultrasound applied during pressing on the optical and cathodoluminescent properties of conventionally sintered YSZ ceramics // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. Vol. 50. P. 166–171.
  36. Boffelli M., Zhu W., Back M., Sponchia G., Francese T., Riello P., Benedetti A., Pezzotti G. Oxygen Hole States in Zirconia Lattices: Quantitative Aspects of Their Cathodoluminescence Emission // *J. Phys. Chem.* 2014. Vol. 118. P. 9828–9836.
  37. Leto A., Zhu W., Matsubara M., Pezzotti G. Bioinertness and fracture toughness evaluation of the monoclinic zirconia surface film of Oxinium™ femoral head by Raman and cathodoluminescence spectroscopy // *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2014. Vol. 31. P. 135–144.
  38. Nakajima H., Mori T. Photoluminescence excitation bands corresponding to defect states due to oxygen vacancies in yttria-stabilized zirconia // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 408. P. 728–731.
  39. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation // *Surface and Coating Technology*. 2018. Vol. 355. P. 65–83.
  40. Sharkeev Yu.P., Didenko A.N., Kozlov E.V. High dislocation density structures and hardening produced by high fluency pulsed-ion-beam implantation // *Surf. and Coat. Techn.* 1994. Vol. 65. P. 112–130.

#### References

1. Shackelford J.F., Doremus R.H. *Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing*. Boston: Springer MA, 2008. 201 p.
2. Pathania D., Katwal R., Thakur P. *Ceramic materials: General introduction, properties, and fabrication methods // Smart Ceramics: Preparation, Properties, and Applications*. 2018. P. 33–72.
3. Laer K.V., Bogaerts A. Improving the Conversion and Energy Efficiency of Carbon Dioxide Splitting in a Zirconia-Packed Dielectric Barrier Discharge Reactor // *Energy Technology*. 2015. Vol. 3. P. 1038–1044.
4. Motta A., Couet A., Comstock R. Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2015. Vol. 45. P. 311–343.
5. Rashad A.M. Effects of ZnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, CaCO<sub>3</sub>, SF, FA, cement and geothermal silica waste nanoparticles on properties of cementitious materials - A short guide for Civil Engineer // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 48. P. 1120–1133.
6. Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Demin V.A., Rylkov V.V., Belov A.I., Korolev D.S., Gryaznov E.G., Pavlov D.A., Gorshkov O.N., Mikhaylov A.N., Dimitrakis P. Yttria-stabilized zirconia cross-point memristive devices for neuromorphic applications // *Microelectronic Engineering*. 2019. Vol. 215. P. 110988.
7. Sathyaseelan B., Manikandan E., Baskaran I., Senthilnathan K., Sivakumar K., Moodley M.K., Lachumanandasivam R., Maaza M. Studies on structural and optical properties of ZrO<sub>2</sub> nanopowder for opto-electronic applications // *J. of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 694. P. 556–559.
8. Ospennikova O.G., Evgenov A.G., CHabina E.B., Filonova E.V., Ignatov V.A. Features of Melting Alloys Based on Tita-

- mium Nickelide in Inert Ceramic Crucibles // *Metallurg*. 2018. № 8. P. 58–65.
9. Gyngazov S.A., Frangul'yan T.S., Vasil'ev I.P. On the issue of determination of phase composition in bulk zirconia ceramics // *Systems. Methods. Technologies*. 2013. № 2 (18). P. 102–105.
  10. Dehestani M., Adolfsson E. Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites // *Appl. Ceram. Technol.* 2013. Vol. 10. P. 129–141.
  11. Binner J., Bala V., Anish P., Ketharam A., Bala R. Compositional Effects in Nanostructured Ytria Partially Stabilized Zirconia // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2011. Vol. 8. P. 766–782.
  12. Surzhikov A.P., Ghyngazov S.A., Frangulyan T.S., Vasil'ev I.P., Chernyavskii A.V. Investigation of sintering behavior of ZrO<sub>2</sub> (Y) ceramic green body by means of non-isothermal dilatometry and thermokinetic analysis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 128. P. 787–794.
  13. Kim C., Kim S., Jang I., Yoon H., Song T., Paik U. Facile fabrication strategy of highly dense gadolinium-doped ceria/yttria-stabilized zirconia bilayer electrolyte via cold isostatic pressing for low temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2019. Vol. 415. P. 112–118.
  14. Smits K., Olsteins D., Zolotarjovs A., Laganovska K., Millers D., Ignatans R., Grabis J. Doped zirconia phase and luminescence dependence on the nature of charge compensation // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. P. 44453.
  15. Guo L., Zhang X., Chen S., Hui J. An Experimental Study on the Precision Abrasive Machining Process of Hard and Brittle Materials with Ultraviolet-Resin Bond Diamond Abrasive Tools // *Materials*. 2019. Vol. 12. P. 1–11.
  16. Frangul'yan T.S., Gyngazov S.A. Ion treatment effect on the electrical conductivity of the surface layers of polycrystalline oxide semiconductors // *Systems. Methods. Technologies*. 2014. № 1 (21). P. 107–111.
  17. Gribkov V.A., Grigor'ev F.I., Kalin B.A., YAkushin V.L. Advanced radiation-beam technologies of material processing. M.: Kruglyj god, 2001. 527 p.
  18. Shulov V.A., Novikov A.S., Paikin A.G., Belov A.B., Lvov A.F., Remnev G.E. Crater formation on the surface of refractory alloys during high-power ion-beam processing // *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 8654–8658.
  19. Was G.S. *Fundamentals of Radiation Materials Science: metals and alloys*. Springer, 2016. 1002 p.
  20. Ananchenko D.V., Nikiforov S.V., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Ramazanova G.R., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A. Radiation-induced defects in sapphire single crystals irradiated by a pulsed ion beam // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020. Vol. 466. P. 1–7.
  21. Gyngazov S.A., Ryabchikov A.I., Kostenko V., Sivin D.O. Aluminum Ion Beam Treatment of Zirconium Ceramics // *Russian Physics Journal*. 2018. V. 61, № 8 (728). P. 131–137.
  22. Zykova A., Safonov V., Goltsev A., Dubrava T., Rossokha I., Smolik J., Rogovska R., Yakovin S., Kolesnikov D., Sudzhanskaya I., Goncharov I. The effect of surface treatment of ceramic oxide coatings deposited by magnetron sputtering method on the adhesive and proliferative activity of mesenchymal stem cells // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 301. P. 114–120.
  23. Ghyngazov S.A. Zirconia ceramics processing by intense electron and ion beams // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 2018. Vol. 435. P. 190–193.
  24. Zhang H., Wang D.Z., Huang N.K. Microanalyses of crystalline ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films irradiated by Ar ion and electron beams // *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 107. P. 168–171.
  25. Gyngazov S.A., Kostenok V., Ovchinnikov V.V., Gushchina N.V., Mahin'ko F.F. Surface Modification of Corundum Ceramics by Argon Ion Beam // *Advanced Materials*. 2018. № 8. P. 61–71.
  26. Simeone D., Bechade J.L., Gosset D., Chevarier A., Daniel P., Pilliaire H., Baldinozzi G. Investigation on the zirconia phase transition under irradiation // *J. of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 281. P. 171–181.
  27. Ghyngazov S.A., Pavlov S., Kostenko V., Surzhikov A. Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*. 2018. Vol. 434. P. 120–123.
  28. Frangulyan T.S., Vasil'ev I.P., Ghyngazov S.A. Effect of grinding and subsequent thermal annealing on phase composition of subsurface layers of zirconia ceramics // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 2501–2503.
  29. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Eklind A., Perry A.J., Treglio J.R. New broad beam gas ion source for industrial application // *J. Vac. Sci. Technol.* 1996. Vol. 14. P. 1050–1055.
  30. Solomonov V.I., Michailov S.G., Lipchak A.I., Osipov V.V., Shpak V.G., Shunailov S.A., Yalandin M.I., Ulmaskulov M.R. CLAVI pulsed cathodoluminescence spectroscope // *Laser Phys*. 2006. Vol. 16. P. 126–129.
  31. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. P. 461–487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
  32. Hemberger Y., Wichtner N., Berthold C., Nickel K.G. Quantification of Ytria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015. Vol. 13. P. 12434.
  33. Kurpaska L., Jasinski J., Wyszowska E., Nowakowska-Langier K., Sitarz M. Influence of Ar-ion implantation on the structural and mechanical properties of zirconia as studied by Raman spectroscopy and nanoindentation techniques // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 195. P. 184–190.
  34. Solomonov V.I., Spirina A.V. *Pulsed cathodoluminescence and its application*. Ekaterinburg: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. 189 p.
  35. Khasanova O.L., Dvilisa E.S., Polissadova E.F., Stepanova S.A., Valieva D.T., Paygina V.D., Dudina D.V. The influence of intense ultrasound applied during pressing on the optical and cathodoluminescent properties of conventionally sintered YSZ ceramics // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. Vol. 50. P. 166–171.
  36. Boffelli M., Zhu W., Back M., Sponchia G., Francese T., Riello P., Benedetti A., Pezzotti G. Oxygen Hole States in Zirconia Lattices: Quantitative Aspects of Their Cathodoluminescence Emission // *J. Phys. Chem.* 2014. Vol. 118. P. 9828–9836.
  37. Leto A., Zhu W., Matsubara M., Pezzotti G. Bioinertness and fracture toughness evaluation of the monoclinic zirconia surface film of Oxinium™ femoral head by Raman and cathodoluminescence spectroscopy // *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2014. Vol. 31. P. 135–144.
  38. Nakajima H., Mori T. Photoluminescence excitation bands corresponding to defect states due to oxygen vacancies in yttria-stabilized zirconia // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 408. P. 728–731.
  39. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation // *Surface and Coating Technology*. 2018. Vol. 355. P. 65–83.
  40. Sharkeev Yu.P., Didenko A.N., Kozlov E.V. High dislocation density structures and hardening produced by high fluency pulsed-ion-beam implantation // *Surf. and Coat. Techn.* 1994. Vol. 65. P. 112–130.