

$\text{ZrO}_2\text{-DyO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$ 三元相图
高通量实验设计



学院：钱伟长学院

姓名：殷亮

学号：18120376

1、高通量实验方法介绍

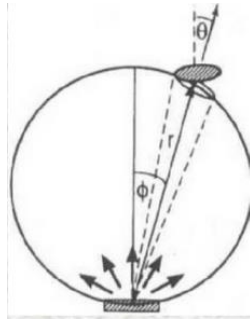
1.1 共沉积薄膜法：电子束蒸发

电子束蒸发是属于真空蒸发沉积，是在真空环境下，以电子束加热的方式赋予待蒸发材料热量，使源材料物质获得所需的蒸汽压而实现蒸发，所发射的气象蒸发物质在具有适当温度的基片上不断沉积而形成薄膜的方法。

首先要达到一定的真空度，可以采用机械泵加离子泵的方法使仪器内空气减少，并且使待蒸发材料的分压较小，保证蒸发，还可以让蒸发粒子运动到基板上。

达到一定真空度后，用电流通过钨丝，导致焦耳加热和电子发射。在灯丝和炉膛之间施加高电压，以加速这些释放的电子向含有待蒸发材料的坩埚移动。强磁场将电子集中成统一的束，电子束的能量被转移到蒸发材料上，使其蒸发。

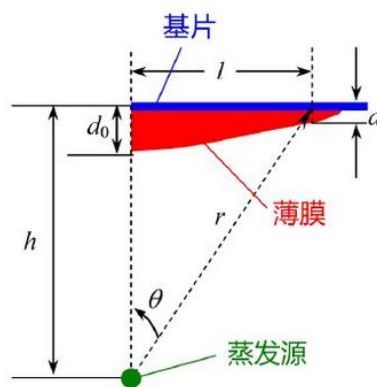
蒸发出的粒子在真空环境下，运动到热基板上（只能在半空间一侧发射膜材，所以为小平面蒸发源）



图一：小平面蒸发发射模式

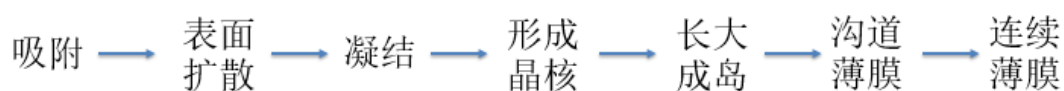
其中膜厚与角度之间的关系为：

$$\frac{d}{d_0} = \cos^4 \theta$$



图二：膜厚与位置的关系

然后在基板上吸附，形成小原子团，达到临界尺寸时，形成核，核再慢慢成长成为岛，岛与岛之间连合成膜。



图三：成膜过程图

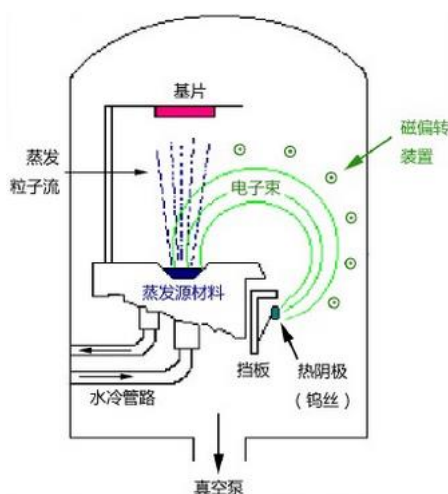
吸附采取的是物理吸附，吸附时间与基板温度，材料解析能等有关。表面扩散中，单个吸附原子间相互碰撞形成原子对之后才能产生凝结，凝结也就是形成原子对及其以后的形成过程。表面扩散系数(D)与相邻吸附位置的间隔(a_0)和平均表面扩散时间(τ_0)有关，关系式如下：

$$D = a_0^2 / \tau_0$$

可以得知吸附能越大，吸附原子在表面停留时间越长，对形成凝结过程有利。

吸附原子的总捕获面积也是判断凝结的一个重要标准，当总捕获面积小于一时，不发生凝结；大于一小于二，发生部分凝结；大于二，完全凝结。

成核的过程，利用体系总自由能变化 ΔG 的关系式，得出临界半径。以上就是整个实验的基本介绍。



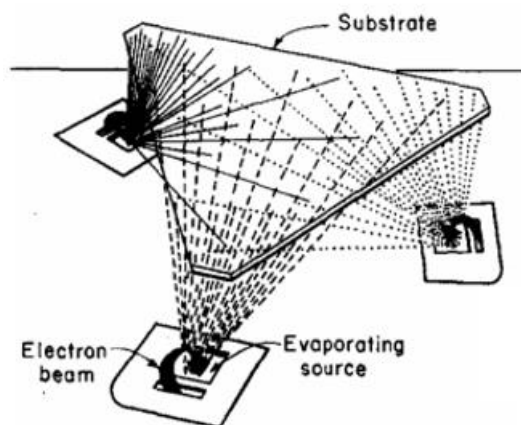
图四：电子束蒸发实验装置图

应用：

广泛应用在半导体科研工业领域；可加热高温蒸发材料等

高通量应用：

采用多个分立蒸发源，进行镀膜过程，达到制备成分梯度的样品，实现高通量实验。



图五：分立样品蒸发源共同沉积

优点:

加热温度高，可蒸发大多数材料。

可避免来自坩埚、加热体和支撑部件的污染。

缺点:

电子束的热量会被水冷系统带走，导致热效率较低。

电子枪系统复杂且昂贵。

2、高通量实验设计 $ZrO_2 - YO_{1.5} - TaO_{2.5}$

2.1 前言

随着航空发动机、超高速飞行器和洲际导弹等高温设备向高温、高速和高效发展，在其高温工作区域工作的零部件承受着恶劣的高温、高压、高应力等作用，导致零件和仪器失效。为了提高此类高温环境下工作零部件的寿命，提高性能，我们会在零件表面喷涂上陶瓷材料，也就是热障涂层。

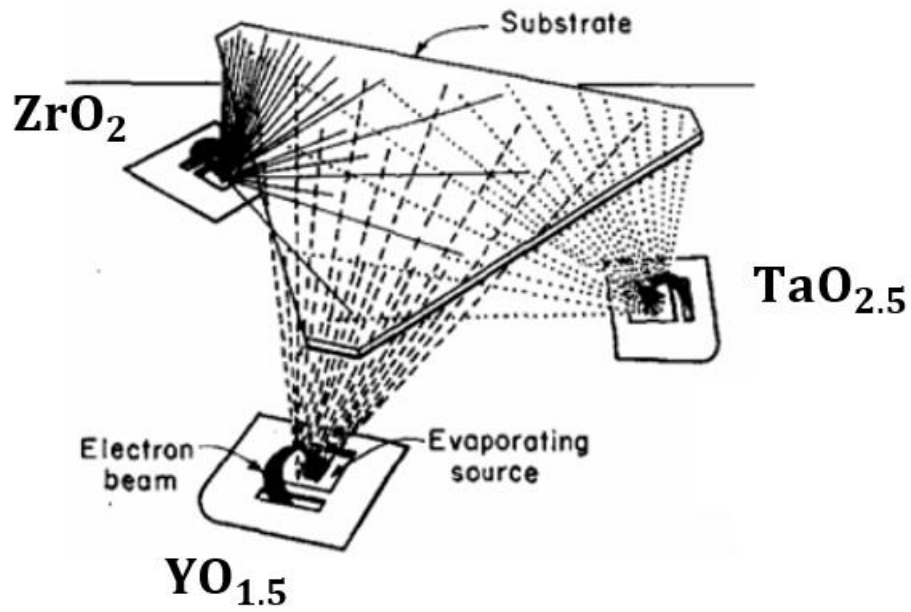
热障涂层要能够在复杂环境下发挥作用，需要具有较高热膨胀系数^{[1][2]}、高熔点、低热导率、高硬度等。根据以上种种要求，当前广泛应用的热障涂层材料为氧化钇(掺杂氧化锆等)，其具有高熔点、低热导率、高热膨胀系数等^{[3][4]}。但是其使用温度较低，仅为 1200℃。为了改善其性能，过去许多科学家通过各种方法对其进行改性研究。如添加其他稀土元素作为稳定剂提高其相变温度；利用相同价态的阳离子元素和氧化钇同时进行掺杂等。因此我们可以设计实验对 ZrO_2 ， Dy_2O_3 ， Ta_2O_5 三种陶瓷进行掺杂，来研究其性能，提高热障涂层的使用温度等。其中 Dy_2O_3 为稀土元素氧化物， Ta_2O_5 提供同价阳离子元素。

2.2 实验仪器

真空电子束蒸发镀膜仪、机械泵、离子泵等。

2.3 实验流程

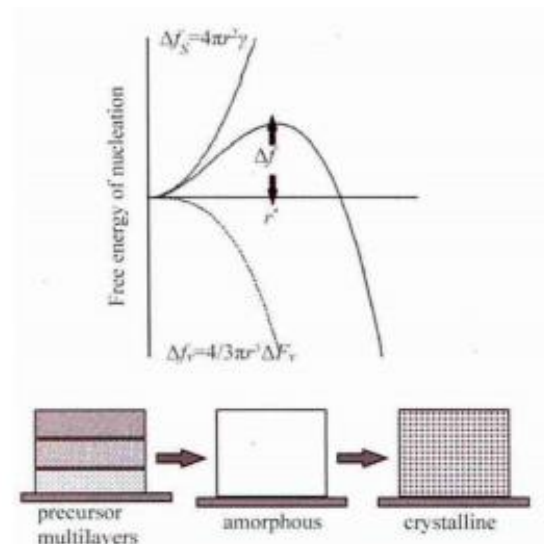
准备三个蒸发源分别为： ZrO_2 ， Dy_2O_3 ， Ta_2O_5 。将三个蒸发源放入氧化铝坩埚中，接着把坩埚放入真空电子束蒸发镀膜仪内，把坩埚固定好在等边三角形三个角上，如下图：



图九：电子束蒸发源

对真空电子束蒸发镀膜仪进行抽真空，达到预定真空度，对 Y_2O_3 处的电子进行加压，并打开水冷装置，根据计算，得出使得镀膜厚度在基板上梯度分布，再改变磁场让电子束击打坩埚内的靶材，进行蒸发镀膜；再对剩下的两个蒸发源进行蒸镀。

获得了多层膜的基板我们还需要对基板进行成相。成相需要先成核，通常成核需要超越一个临界尺寸及能量，即热力学窗口，成核后材料结晶成核不易进一步扩散。对基板进行分立法热处理过程，分立法是在组合材料样品上各点被置于不相同的加热过程。原因是成分不同的区域相转变温度会相差较大，若采取相同加热过程的平行法，则可能导致有一些部分为非晶。再把样品在一定高温下进行烧结。

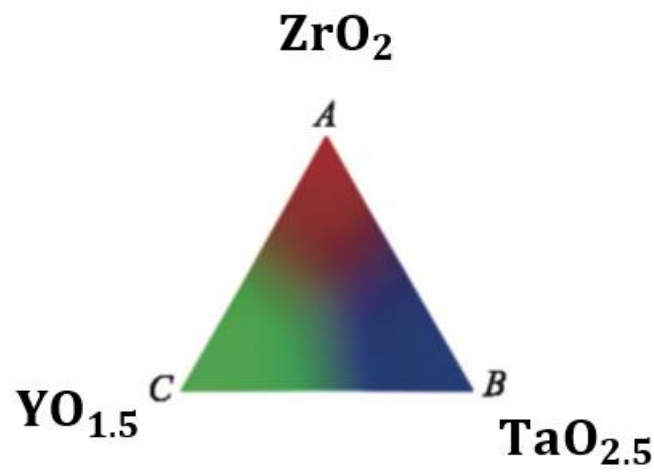


图十：临界尺寸和热处理过程图

处理完成后，便得到高通量的样品，再进行高通量表征。

2.4 预期结果

得到热处理后的样品大概为下图所示：

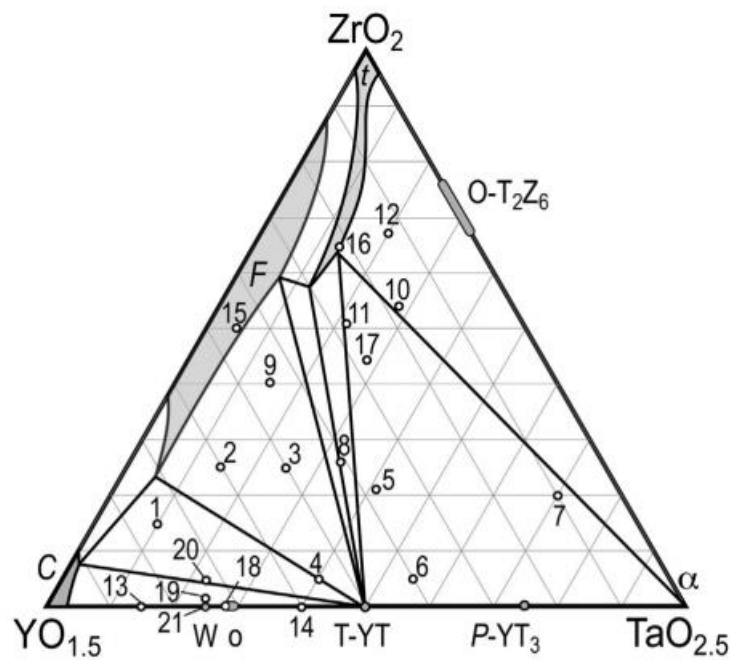


图十一：热处理后的基板

利用高通量实验获得该样品，后进行高通量表征相结构，可以完善三元相图。

2.5 计算和实验相图

计算相图可以对我们的实验有着一定的指导作用，如下图为计算 $\text{ZrO}_2\text{-DyO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$ 三元相图：



图十二^[5]： $\text{ZrO}_2\text{-DyO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$ 计算相图

其中点 1-21 为实验进行测试的，Chandra A.Macauley 等人^[5]利用 XRD 和 TEM 等将 $\text{ZrO}_2\text{-DyO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$ 三元相图进行完善。其中一些已知的陶瓷的相结构如下表 1。

表一^[5]：相结构与其代表符号。

| Compound | Structure | Group | Abbr. |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| YO _{1.5} (Y) | bixbyite (cubic) | <i>Ia</i> $\bar{3}$ | <i>C</i> |
| | hexagonal | <i>P</i> $\bar{3}m1$ | <i>H</i> |
| TaO _{2.5} | tetragonal | <i>I4</i> ₁ / <i>amd</i> | α |
| | orthorhombic | <i>Pmm2</i> | β |
| ZrO ₂ (Z) | fluorite (cubic) | <i>Fm</i> $\bar{3}m$ | <i>F</i> |
| | tetragonal | <i>P4</i> ₂ / <i>nmc</i> | <i>t</i> |
| | baddeleyite (monoclinic) | <i>P2</i> ₁ / <i>a</i> | <i>m</i> |
| YTaO ₄ (YT) | scheelite (tetragonal) | <i>I4</i> ₁ / <i>a</i> | <i>T</i> |
| | met. fergusonite (monoclinic) | <i>I2</i> | <i>M</i> |
| | fergusonite (monoclinic) | <i>P2</i> / <i>a</i> | <i>M'</i> |
| | weberite (orthorhombic) | <i>Ccmm</i> | <i>W</i> |
| Y ₃ TaO ₇ (Y ₃ T) | orthorhombic | <i>Cmmm</i> | <i>o</i> |
| Y ₇ Ta ₃ O ₁₈ (Y ₇ T ₃) | perovskite (orthorhombic) | <i>Cmmm</i> | <i>P</i> |
| YTa ₃ O ₉ (YT ₃) | tetragonal | <i>P4</i> / <i>mmm</i> | τ |
| YTa ₇ O ₁₉ (YT ₇) | hexagonal | <i>P</i> $\bar{6}c2$ | <i>h</i> |
| Ta ₂ Zr ₆ O ₁₇ | orthorhombic | <i>Ima2c</i> | <i>O</i> |
| Y ₄ Zr ₃ O ₁₂ | rhombohedral | <i>R</i> $\bar{3}$ | δ |

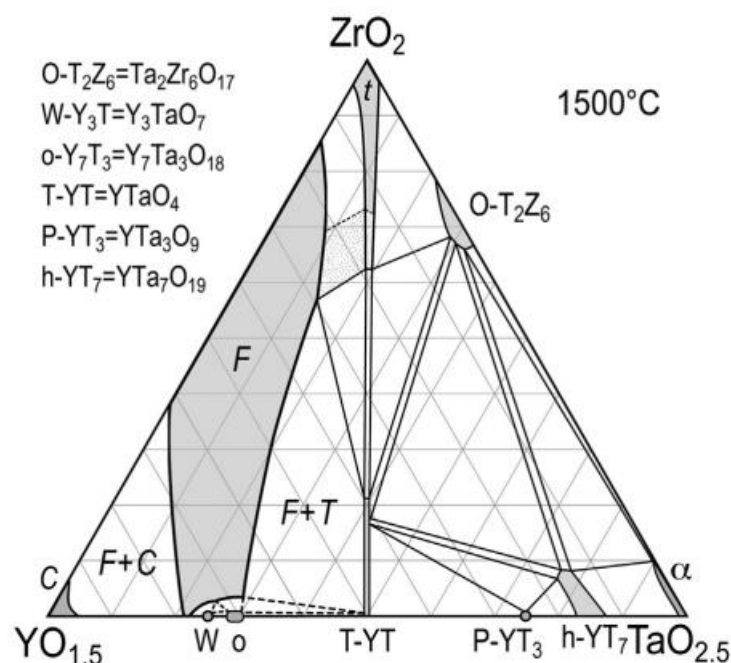
图十二中的点代表相应样品，其前驱体的衍生下的致密固体为 1500℃下的热处理温度，并且其相结构与成分如下表二。

表二^[5]：1500℃三元等温截面相成分。

| Sample # | Nom. Comp. (cat.%) | Anneal time (h) | Phase Constitution ^a | Composition ^b (cat.%) | | |
|----------|--------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|----------|
| | | | | Phase | Y | Ta |
| 1 | 75Y-10Ta | 100 | <i>F, C</i> | <i>F</i> | 71.9±0.5 | 12.0±0.5 |
| | | | | <i>C</i> | 90.4±4 | 2.1±2 |
| 2 | 60Y-15Ta | 100 | <i>F</i> | <i>F</i> | 59.2±0.5 | 16±0.5 |
| 3 | 50Y-25Ta | 100 | <i>F, T</i> | <i>F</i> | 50.9±0.5 | 20.0±0.5 |
| | | | | <i>T</i> | 47.8±1 | 47.7±1 |
| 4 | 55Y-40Ta | 100 | <i>F, T</i> | <i>F</i> | 60.6±1 | 26.7±1 |
| | | | | <i>T</i> | 48.5±0.5 | 49.7±0.5 |
| 5 | 37Y-41Ta | 24 + 76 | <i>O, T, h</i> | <i>O</i> | 3.3±0.5 | 30.1±1 |
| | | | | <i>T</i> | 39.9±0.5 | 41.9±1 |
| | | | | <i>h</i> | 15.9±1 | 75.6±1 |
| | | | | <i>T</i> | 45±1 | 47.8±1 |
| 6 | 40Y-55Ta | 100 | <i>T, P</i> | <i>P</i> | 24.7±1.2 | 73.9±1 |
| | | | | <i>O</i> | 1.7±0.5 | 32.3±0.5 |
| 7 | 10Y-70Ta | 100 | <i>O, α, h</i> | α | 0.3±0.2 | 89.4±1 |
| | | | | <i>h</i> | 14.2±1 | 77.7±0.5 |
| | | | | – | – | – |
| 8 | 40Y-33Ta | 24 + 76 | <i>F, T</i> | – | – | – |
| 9 | 44.5Y-15Ta | 100 | <i>F</i> | – | – | – |
| 10 | 17.5Y-28.5Ta | 100 | <i>O, t, T</i> | <i>O</i> | 2.9±0.5 | 29.3±0.5 |
| | | | | <i>t</i> | 17.9±0.5 | 18.5±0.5 |
| | | | | <i>T</i> | 39±1 | 39.5±1.5 |
| | | | | <i>F</i> | 29.2±0.5 | 13.7±0.5 |
| 11 | 27.5Y-22.5Ta | 100 | <i>F, t, T</i> | <i>t</i> | 18.5±0.5 | 18.9±0.5 |
| | | | | <i>T</i> | 37.9±0.5 | 39.6±1 |
| | | | | <i>O</i> | 2.9±0.5 | 29.4±0.5 |
| 12 | 13Y-20Ta | 100 | <i>O, t</i> | <i>t</i> | 17.2±0.5 | 17.9±0.5 |
| | | | | – | – | – |
| 13 | 85Y-15Ta | 100 | <i>C, F</i> | – | – | – |
| 14 | 60Y-40Ta | 100 | <i>T, o</i> | <i>o</i> | 69.9±0.5 | 30±0.5 |
| | | | | <i>T</i> | 49.8±1 | 50.2±1 |
| 15 | 45Y-5Ta | 24 + 76 | <i>F</i> | – | – | – |
| 16 | 22Y-13Ta | 100 | <i>t, F</i> | – | – | – |
| 17 | 27.5Y-27.5Ta | 100 | <i>t, T</i> | <i>t</i> | 18.3±0.4 | 19.9±0.4 |
| | | | | <i>T</i> | 38.0±0.4 | 41.1±0.5 |
| 18 | 72Y-28Ta | 100 | <i>o</i> | <i>o</i> | 72.1±0.4 | 27.8±0.4 |
| 19 | 74.5Y-24.5Ta | 100 | <i>W, F</i> | – | – | – |
| 20 | 72.5Y-22.5Ta | 100 | <i>F</i> | <i>F</i> | 71.9±0.2 | 23.1±0.2 |
| 21 | 75Y-25Ta | 100 | <i>W</i> | – | – | – |

*用 TEM-EDS 测量的成分，报告为 Y 和 Ta 的阳离子百分率。报告的误差代表了每个阶段至少测量 4 个晶粒的标准偏差。

依据以上数据修改的相图为：



图十三^[5]：依据实验数据修改的三元相图。

文中还指出在 $25 \pm 5\%$ $\text{TaO}_{2.5}$ 和 $\text{ZrO}_2 \leq 5\%$ 区域，由于存在萤石和两种萤石相关的正交晶体结构 $\text{W-Y}_3\text{T}$ 和 $\text{o-Y}_7\text{T}_3$ ，相平衡细节难以分辨。虽然 W 和 o 被报道为不同的相，但它们的晶体相似性表明可能存在单一固溶体场的一部分。样品 10、11、12 和 17 位于相图 ZrO_2 富区，TEM/EDS 结果在相边界上发现了萤石 (F)、正方氧化锆 (t)、正方钽酸锆 (t) 和正交锆酸钽 (o) 固溶体。如表 2 所示： ZrO_2 在 T-YT 相的最大溶解度为 21.5%。

相图上还有一些未被研究过的成分，而利用电子束蒸发获得的样品绘制出的相图可能可以解决这些问题。

3、结论

相图能够帮助我们在材料设计给出很多有价值的信息，利用电子束蒸发制备高通量的 $\text{ZrO}_2\text{-DyO}_{1.5}\text{-TaO}_{2.5}$ 三元样品可以帮助我们绘制相图，帮助我们解决一些相平衡时的问题。但处理后的样品如何进行高通量表征还是待解决的问题。

引用：

- [1] GOKA MG, GOLLERC G. Microstructural characterization of GZ/CYSZ thermal barrier coatings after thermal shock and CMAS hot corrosion test [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 2501–2508.
- [2] QU ZX, WAN CL, PAN W. Thermal expansion and defect chemistry of MgO-doped $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 4913–4918.
- [3] LI GR, WANG LS, YANG GJ. A novel composite-layered coating enabling self-enhancing thermal barrier performance [J]. Scripta Materialia, 2019, 163: 142–147.

- [4] SCHLICHTING KW, PADTURE NP, KLEMENS PG. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3003–3010.
- [5] Chandra A. Macauley, Abel N. Fernandez, Carlos G. Levi, Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system at 1500°C, Journal of the European Ceramic Society, Volume 37, Issue 15, 2017, Pages 4888-4901