

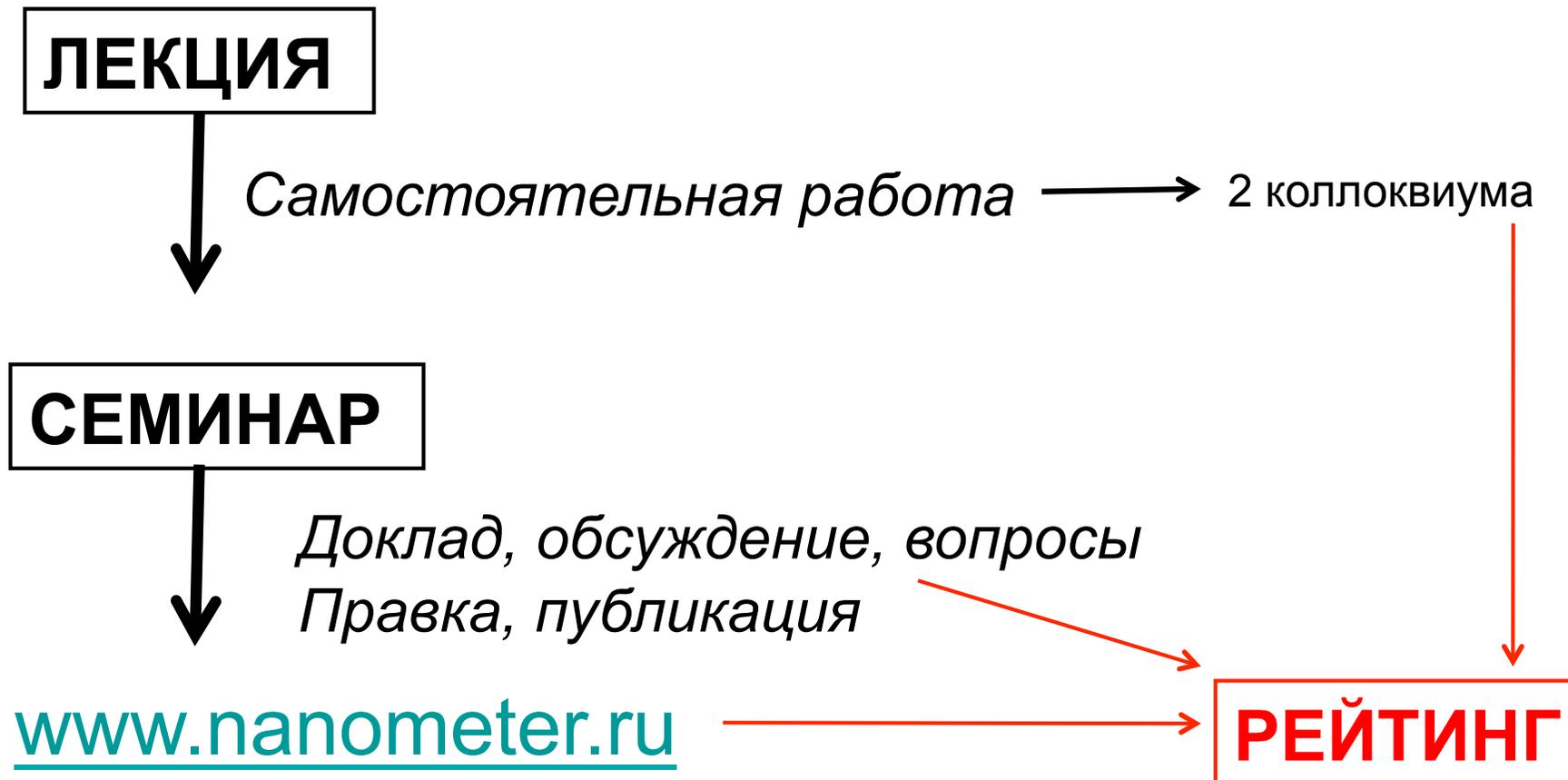
# Функциональные материалы



## Классификация

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин

# Процесс



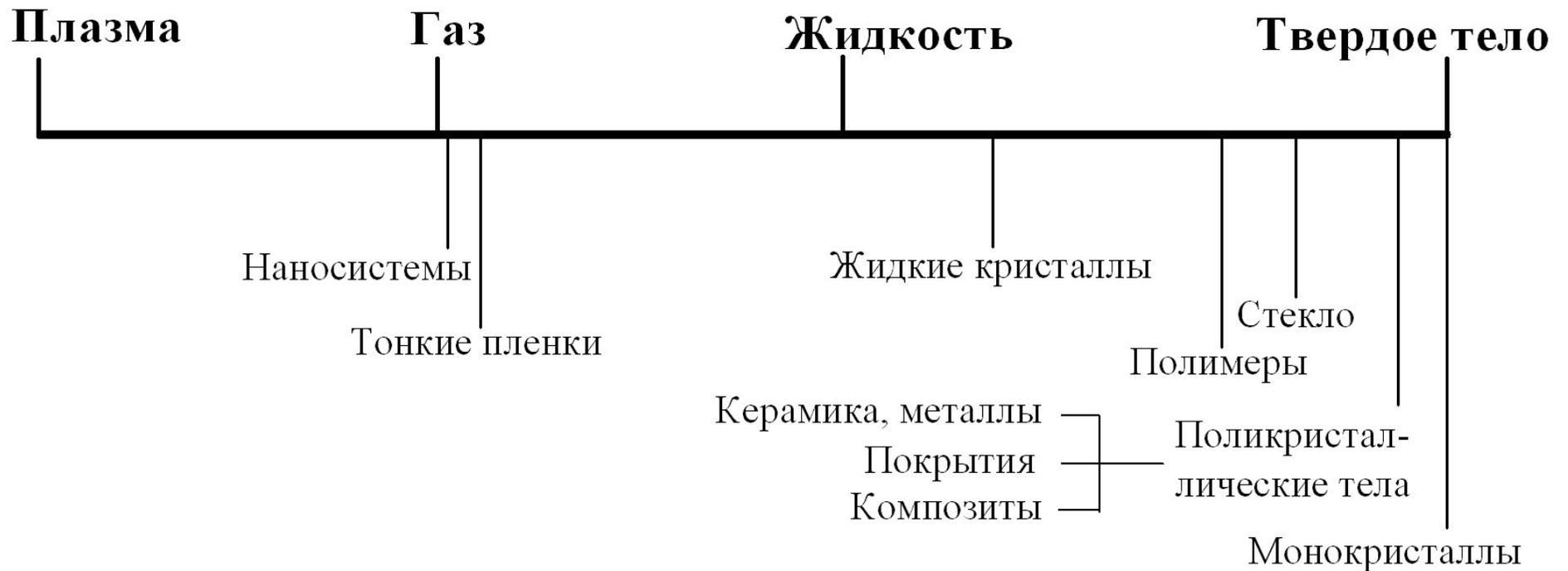
# Основные разделы курса

- Систематика функциональных материалов
- Принципы получения и дизайна материалов
- Типы материалов
- Физические свойства и диагностика материалов
- Практические применения материалов

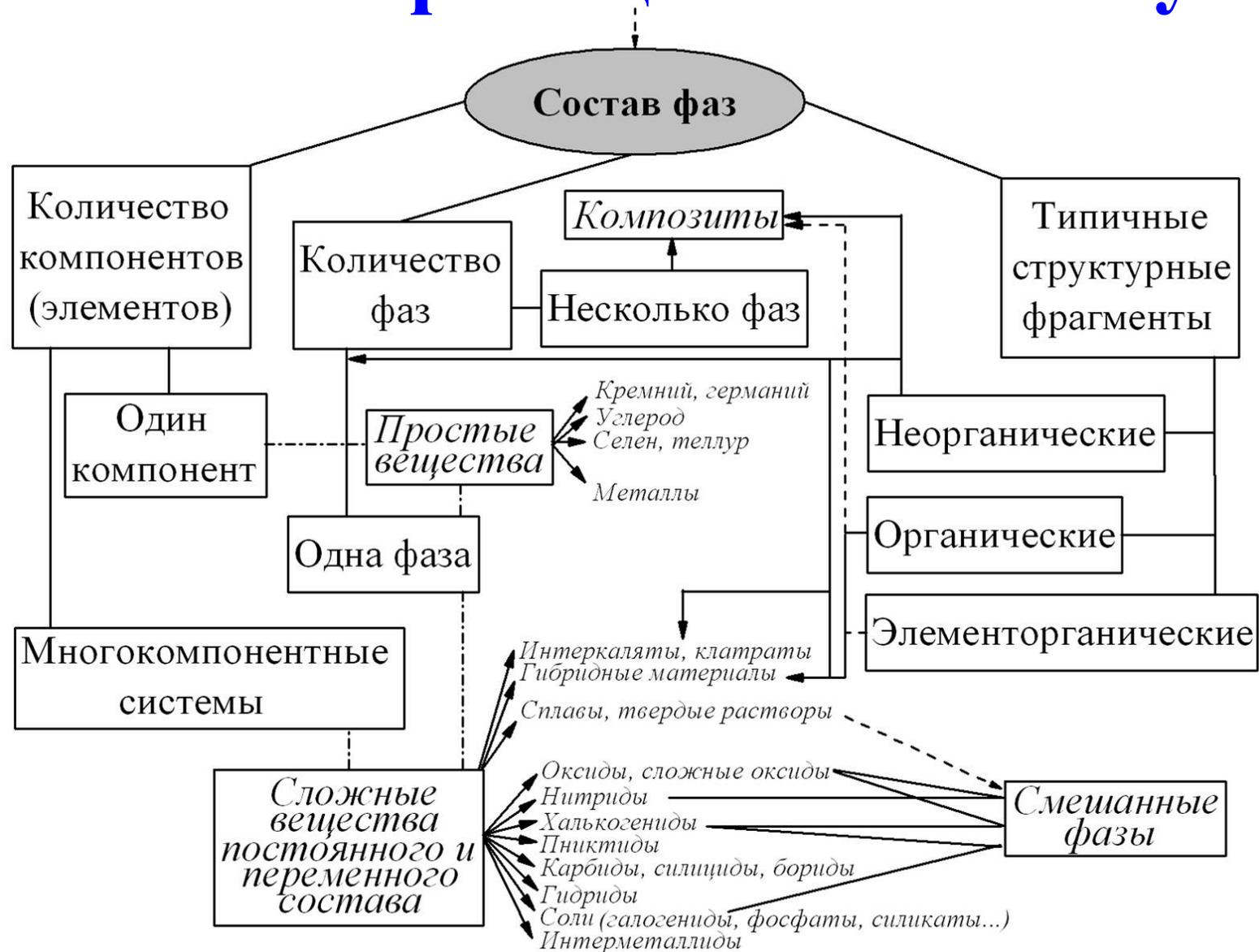
*(ультрадисперсные материалы и наноструктуры, стеклообразные и аморфные материалы, керамика, синтетические кристаллы, пленки, полупроводники, диэлектрики, магнитные и оптические материалы, твердые электролиты, высокотемпературные сверхпроводники, биоматериалы, жидкие кристаллы)*



# Формы материалов



# Классификация по составу



# Классификация по структуре



# Классификация по типам



# Классификация по свойствам



# Принципы создания материалов

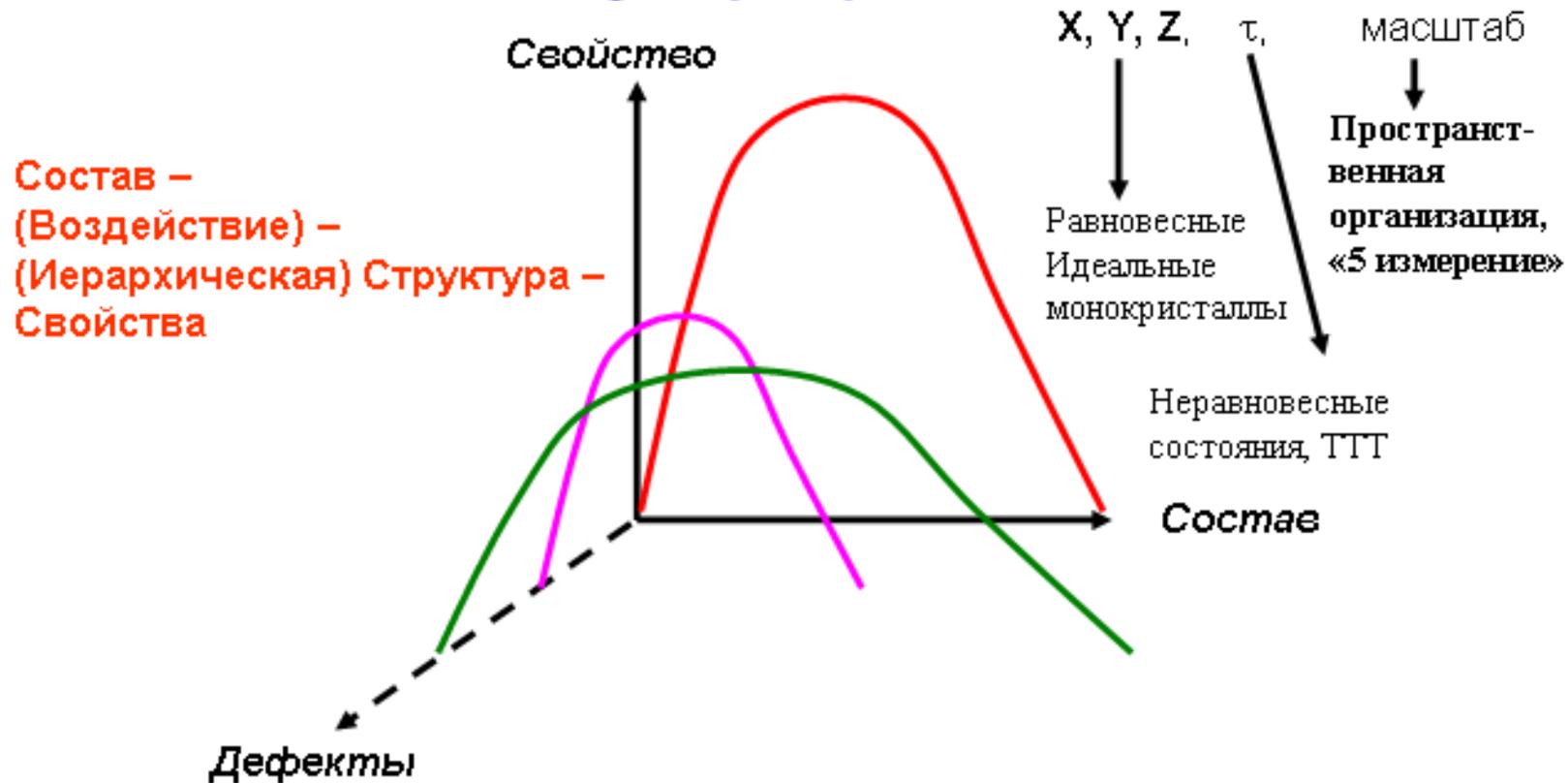
Принцип	Смысл	Примеры
периодичности	Закономерное изменение свойств материалов в соответствии с периодичностью свойств составляющих их элементов (закон Д.И.Менделеева)	Магнитные свойства феррошпинелей, плавление РЗЭ-барьерных ВТСП-купратов
структурного дизайна	Создание новых кристаллических структур на основе использования кристаллохимических особенностей элементов путем сочетания различных стандартных структурных блоков	Структуры срастания и гомологи ВТСП - фаз, супрамолекулярные, гибридные материалы, соединения внедрения в графит

химического, термодинамического и структурного подоби	Предсказание свойств неизвестных материалов «по аналогии» с их известными представителями или «экстраполяцией свойств» в ряду аналогичных материалов.	Твердые растворы замещения, феррошпинели, модификация свойств суперионных проводников, гомологи ВТСП-фаз, политипы
непрерывности и соответствия компонентов равновесной системы, ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе	Отсутствие индифферентности различных веществ, составляющих физико-химическую систему, использование правила фаз Гиббса для предсказания условий получения материалов	Диффузия, сварка, протекание твердофазных реакций, контроль состава монокристаллов, керамики, пленок за счет задания условий синтеза в соответствии с равновесной фазовой диаграммой.
структурного разупорядочения и непостоянства состава	Существование равновесных и неравновесных дефектов, а также областей гомогенности по катионам и анионам во всех фазах, составляющих материалы	Зависимость функциональных свойств от типа и концентрации дефектов (полупроводники, ВТСП, суперионные проводники,)

химического, структурного, фазового усложнения	Коррекция функциональных характеристик за счет легирования или создания композитов	Легированные полупроводники, сердечники лазеров, ферриты, ВТСП, нелинейные диэлектрики, дисперсоиды, керметы, стеклокерамика
химической, гранулометрической и фазовой однородности	Создание высокоомогенных на уровне химического состава и размера зерен материалов с одним и тем же фазовым составом для любой анализируемой области	Использование методов химической гомогенизации при получении порошков для формирования керамических материалов
эквивалентности источников беспорядка в условиях минимизации свободной энергии системы (принцип А. Вейла)	твердофазный материал в равновесных условиях приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии	Стабилизация красного пигмента на основе гематита путем легирования диоксидом титана, уменьшение коэффициента термического расширения $\text{SiO}_2$ при легировании $\text{SnO}_2$

одинакового эффекта различных физико-химических воздействий	Химическое модифицирование и различные энергетические (тепловые и нетепловые) воздействия могут привести к одному и тому же результату	Эквивалентность воздействий внешнего и «внутреннего» давлений (химическое сжатие), термообработки, механоактивации и пр.
синергетического эффекта различных физико-химических воздействий	Суммарный эффект различных воздействий может приводить к качественно новому результату	Синергизм тепловых, микроволновых воздействий, ультразвуковой обработки, механоактивации
неравноценности объема и поверхности (предложен акад. И. В. Тананаевым)	Существование для материалов зависимости «состав — структура — дисперсность — свойство»	Изменение свойств вещества при переходе в «наносостояние», новые свойства наноматериалов
метастабильного многообразия	Существование целого ряда метастабильных материалов одного и того же состава, но со своим набором свойств	Антиструктурные дефекты в шпинелях, керамические материалы с различным размером зерен, кварцевое стекло и пьезокварц

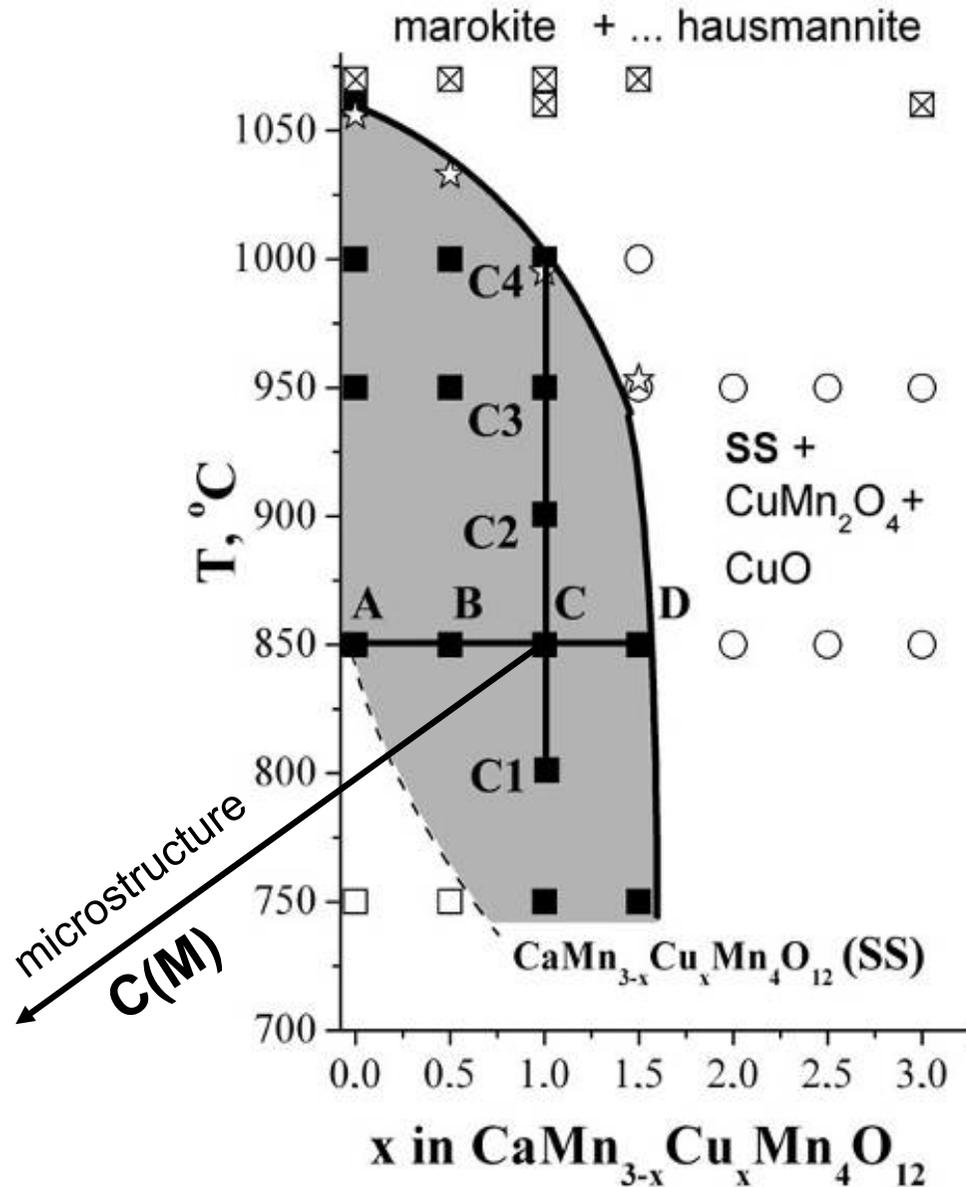
# Свойства



Вещество (состав) – Фаза (состав, структура, фундаментальные свойства) –  
МАТЕРИАЛ (состав, структура, дефекты, фундаментальные и структурно-чувствительные свойства)

Большинство материалов характеризуют состояние метастабильного равновесия, которое, в принципе, существует (в том числе «кинетически») бесконечно долго, однако «выше» по свободной энергии глобального энергетического минимума, отвечающего «истинно равновесному» состоянию. Из этого непосредственно следует, что достижение того или иного локального минимума энергии *зависит от пути перехода*, что связано с существованием у материалов иерархических уровней организации структуры.

# Область гомогенности



## Серии образцов

### ABCD:

Одинаковая предыстория

$T_{\text{prep.}} = \text{const}$

**варьирование x**

### C(M):

Одинаковый состав (x)

$T_{\text{prep.}} = \text{const}$

**разная микроструктура**

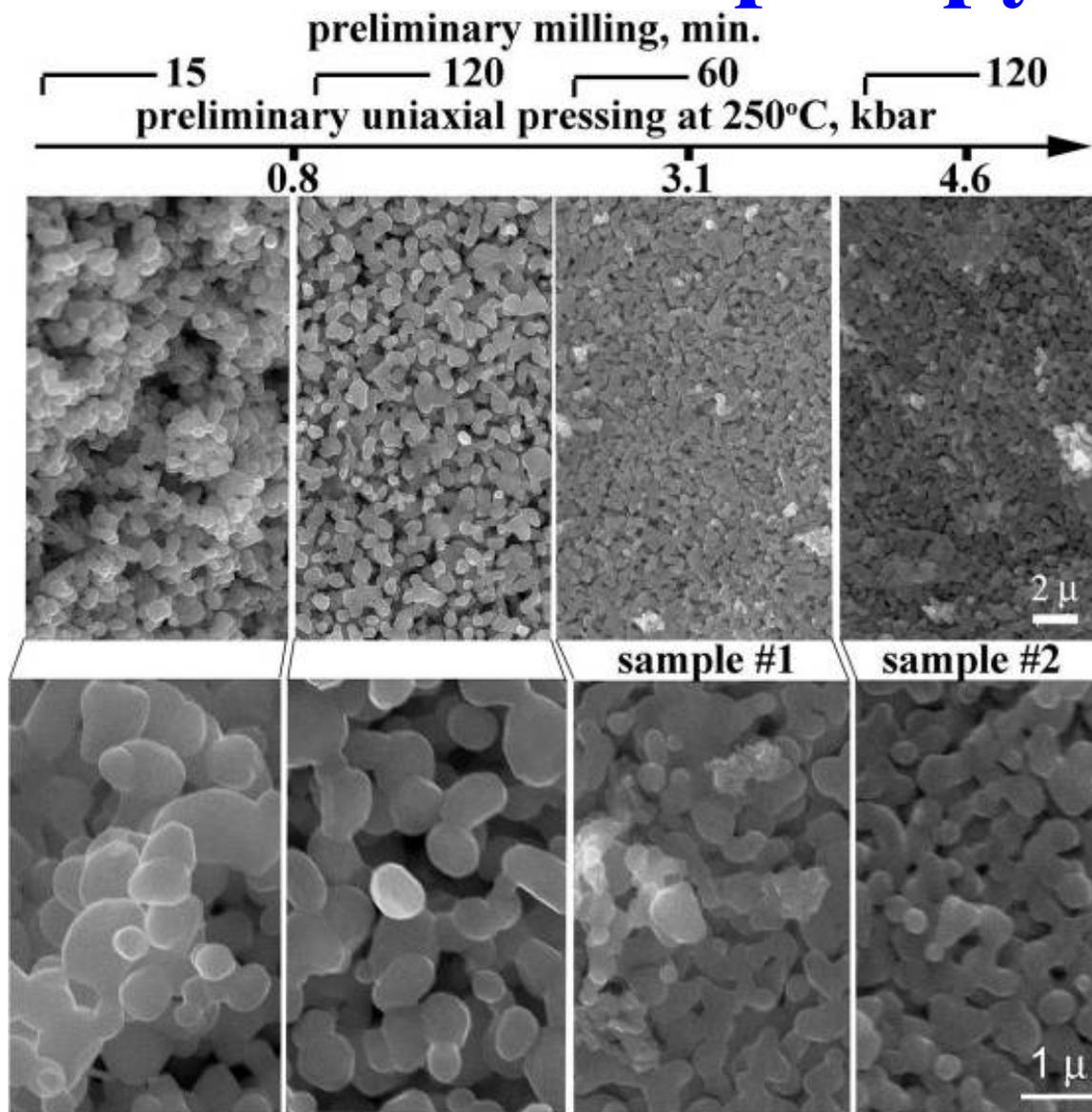
### C1...C4:

Одинаковая предыстория

Одинаковый состав (x)

**разные  $T_{\text{prep.}}$**

# Микроструктура



**SEM**

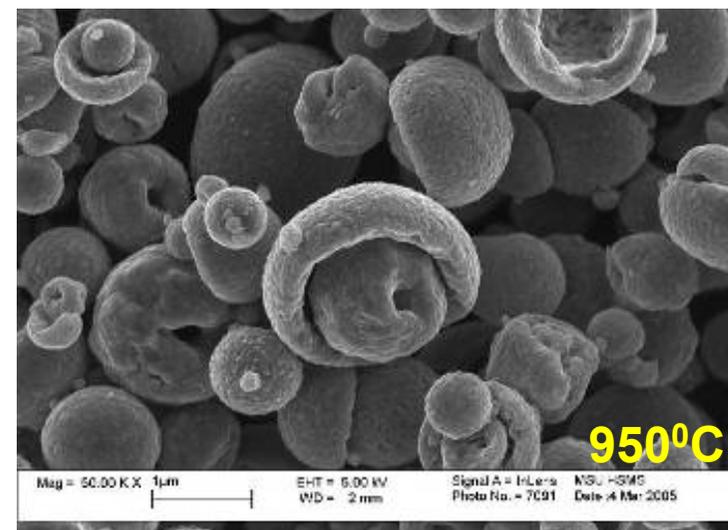
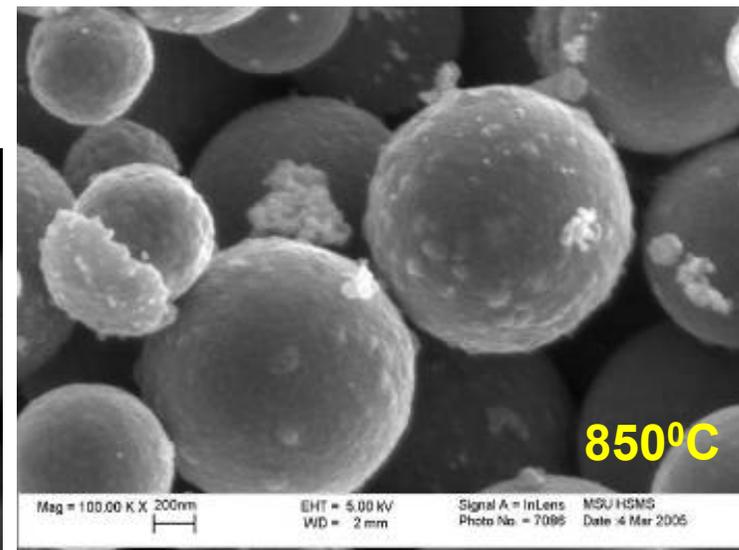
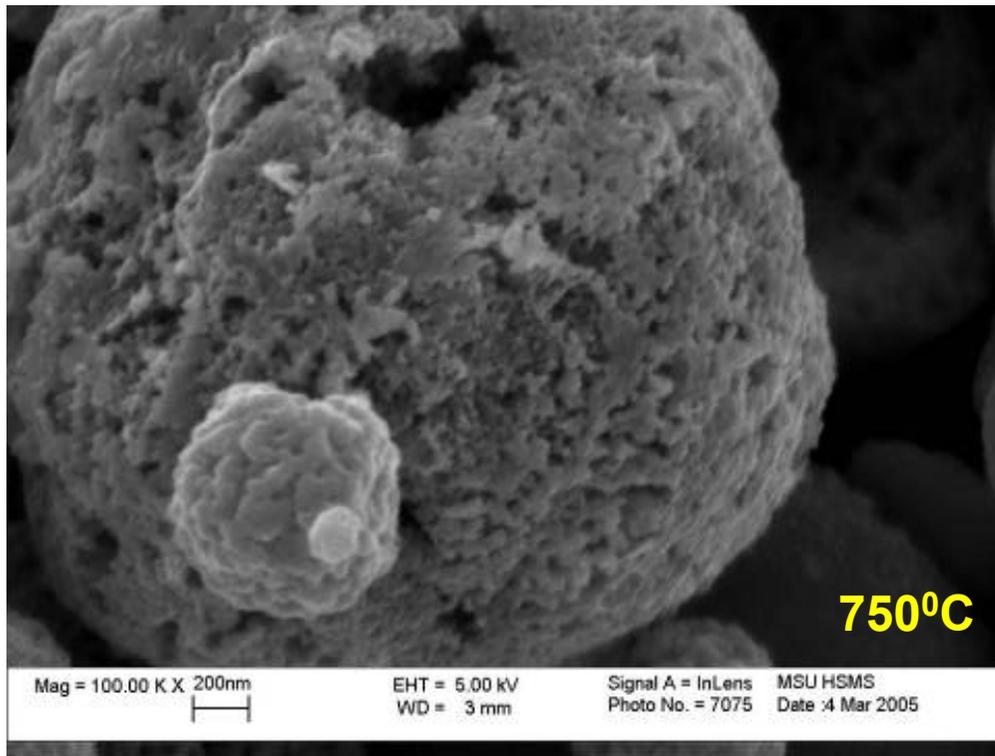
Предыстория (помол и прессование) позволяют контролировать:

- ♦ размер частиц
- ♦ площадь контактов
- ♦ пористость / плотность

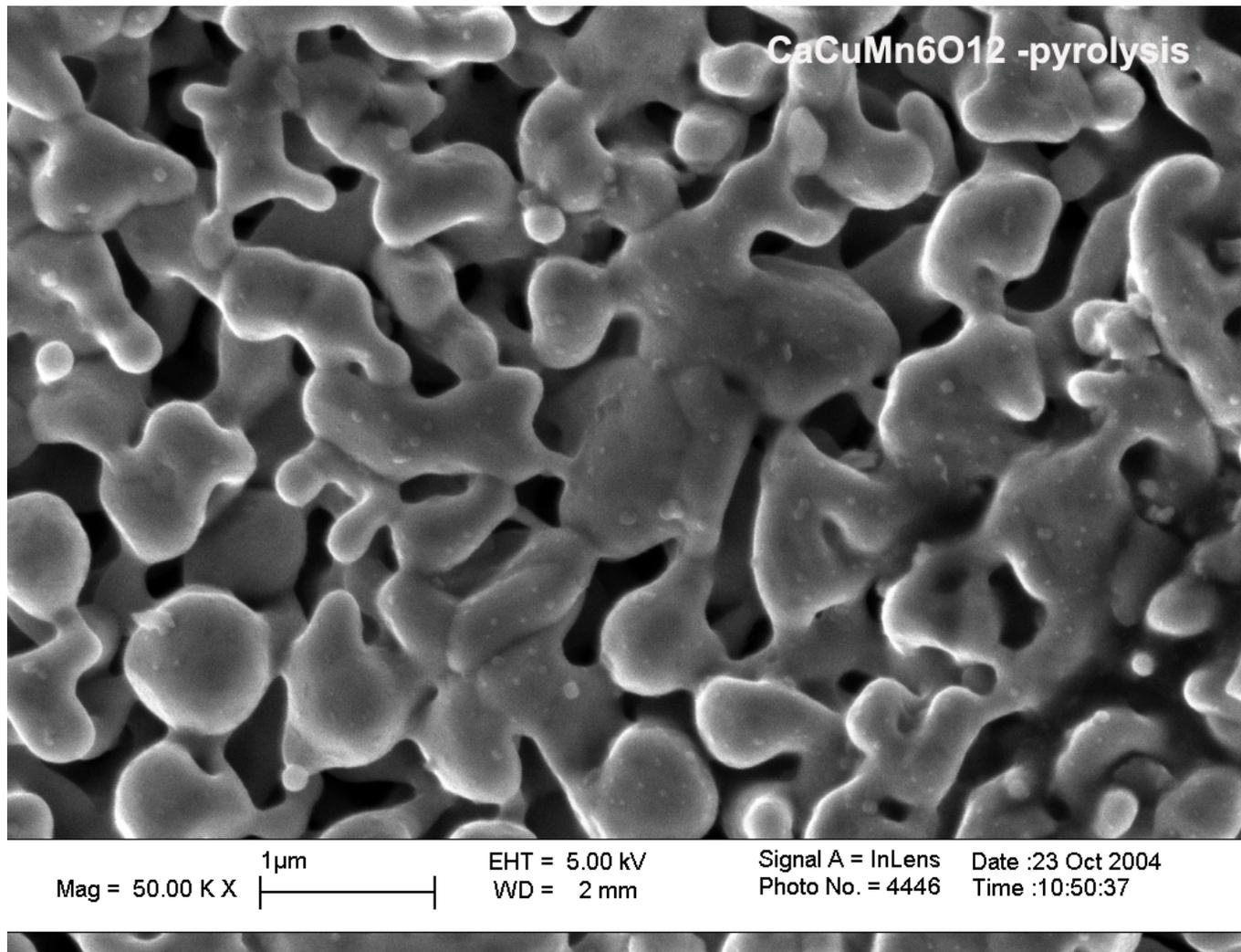
Образцы #1 и #2 - механически прочные

$\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ ,  
850°C, O<sub>2</sub>, 50 hrs.

# Полые микросферы

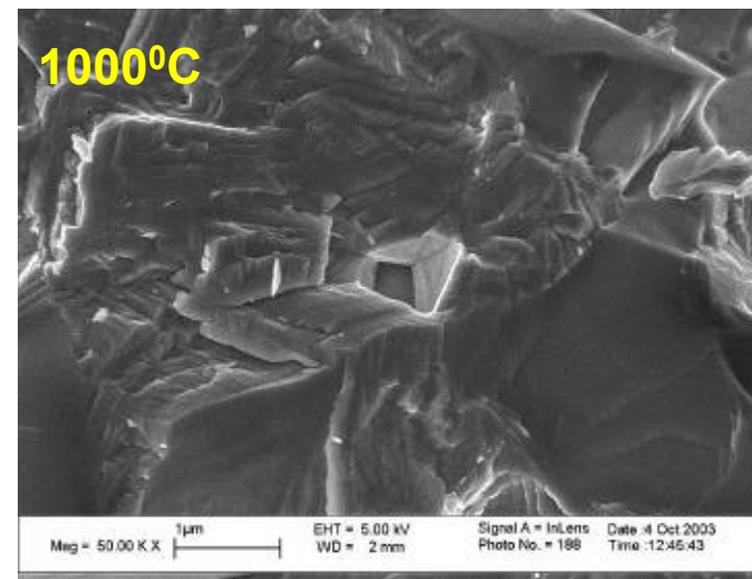
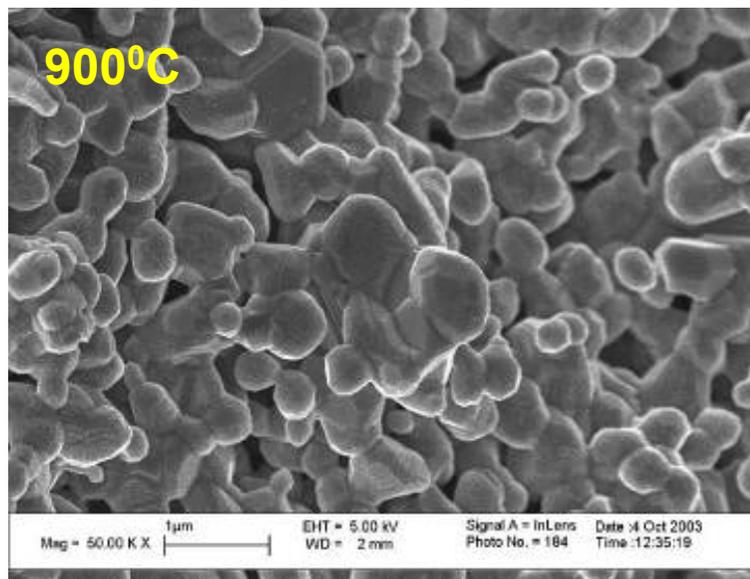
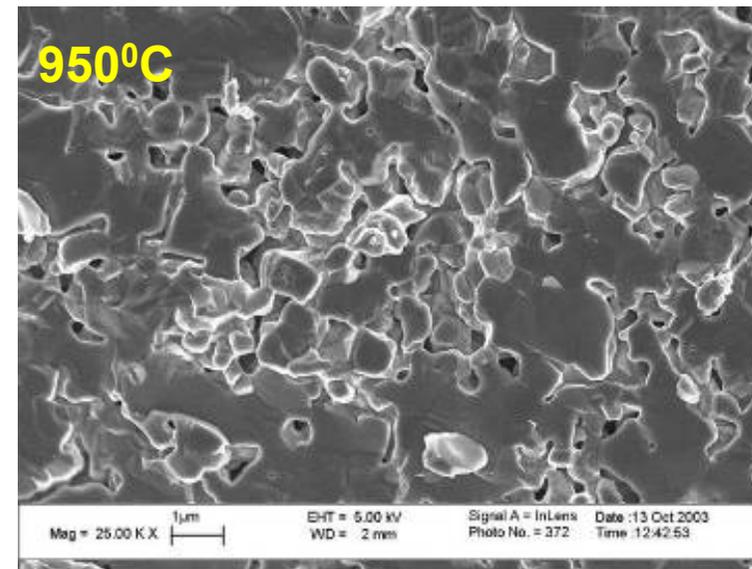
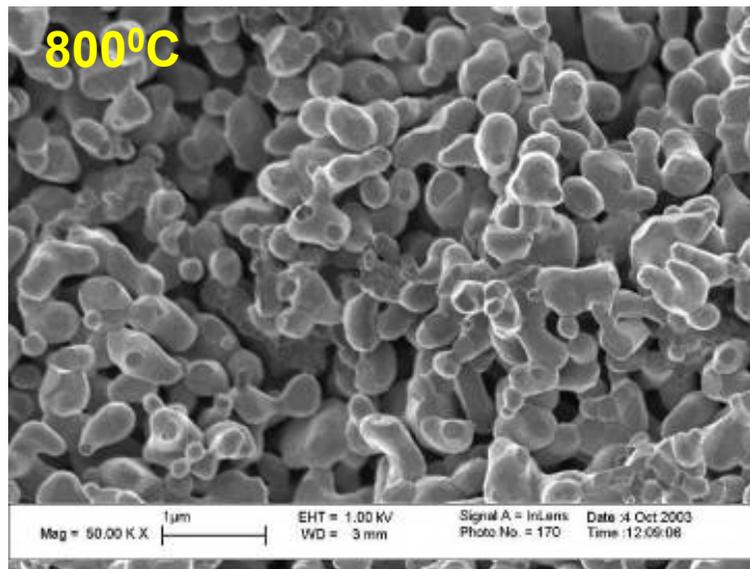


# Керамическая структура

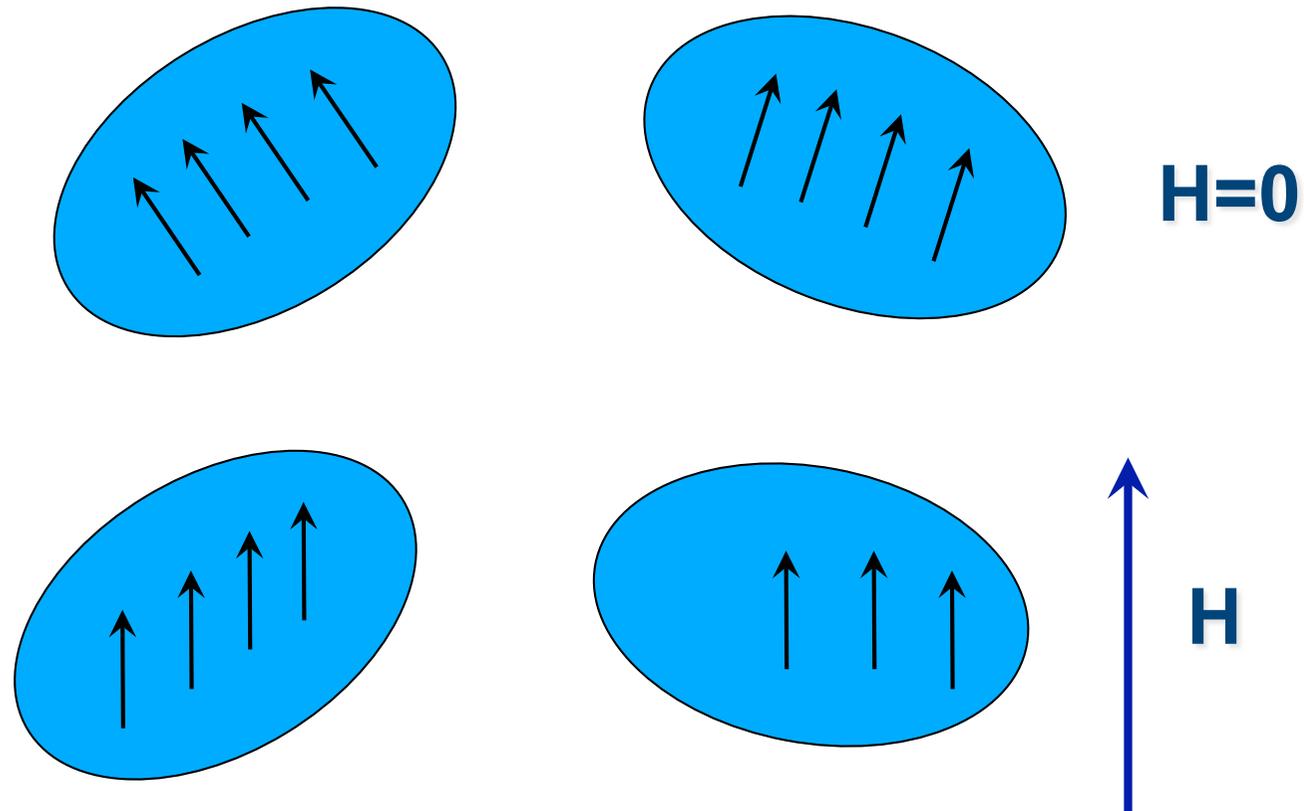


- множественные перешейки (TMR)
- быстрый синтез (12-24 ч.)
- отсутствие загрязнений

# Влияние температуры



# Туннельное магнетосопротивление



# СВОЙСТВА

$$= F \{ \text{Структура} = f(\text{процессы}) \}$$

Термодинамика

Кинетика

Химические взаимодействия

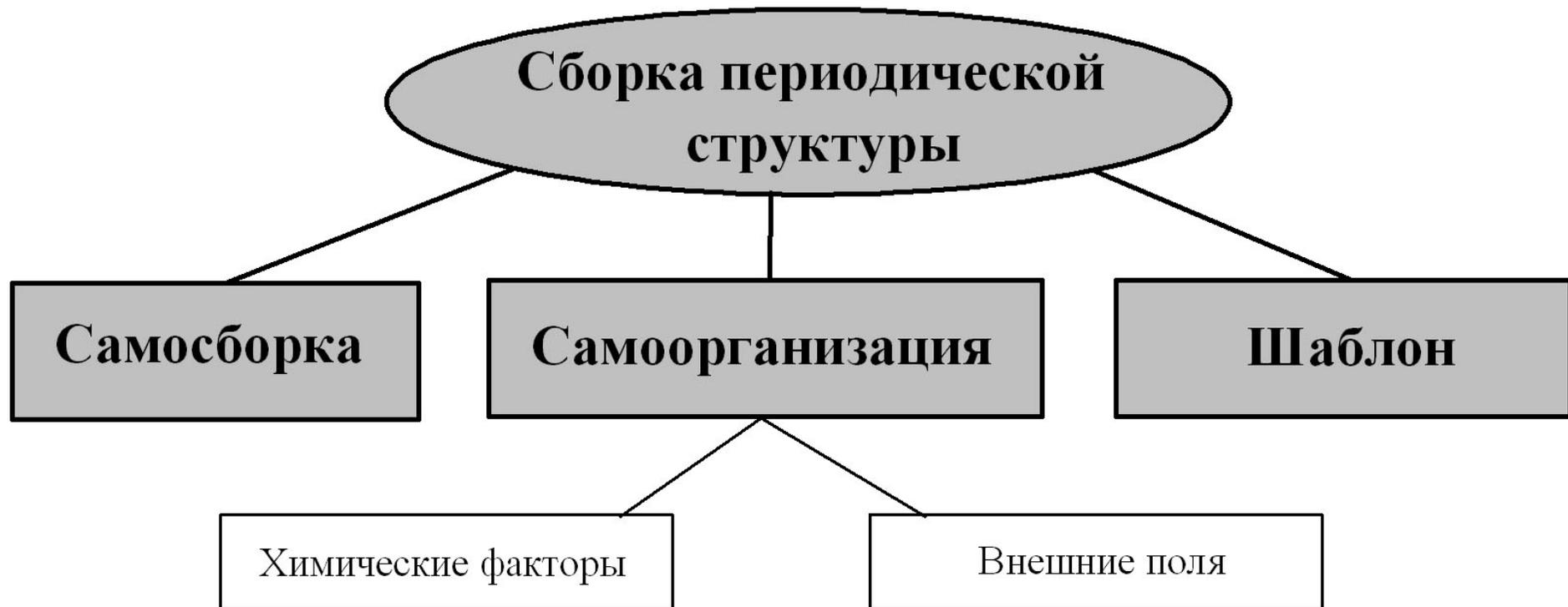
Диффузия

→ Фазовые равновесия =  $G(T, x, p_i)$

→ Нестехиометрия =  $C(T, p_i)$

**T – T – T диаграммы**  
**(Time-Temperature-Transformation)**

# Упорядоченные структуры



# Самосборка и самоорганизация

*Самосборка* – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

*Самоорганизация* может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

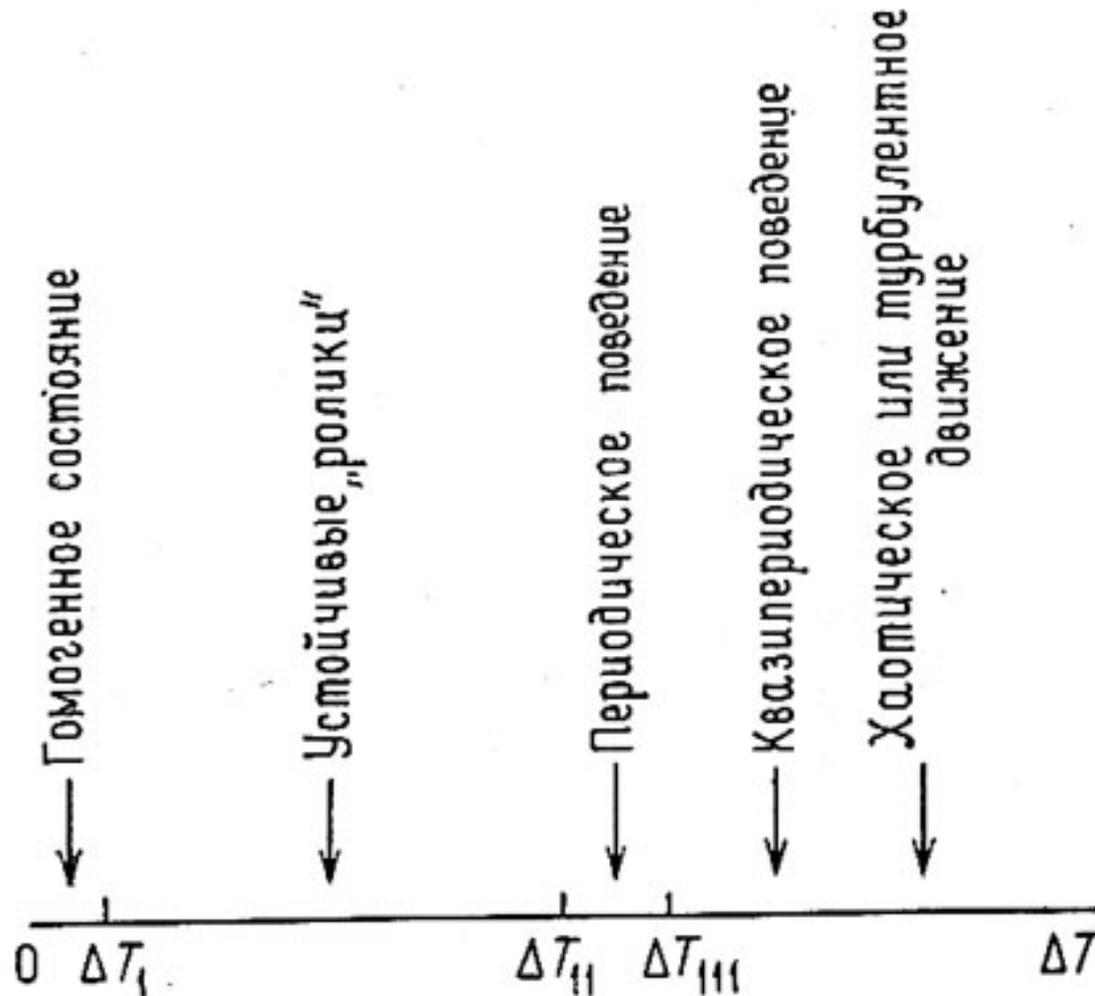
# Неравновесные системы



Наглядное представление о первичной и вторичной бифуркациях.

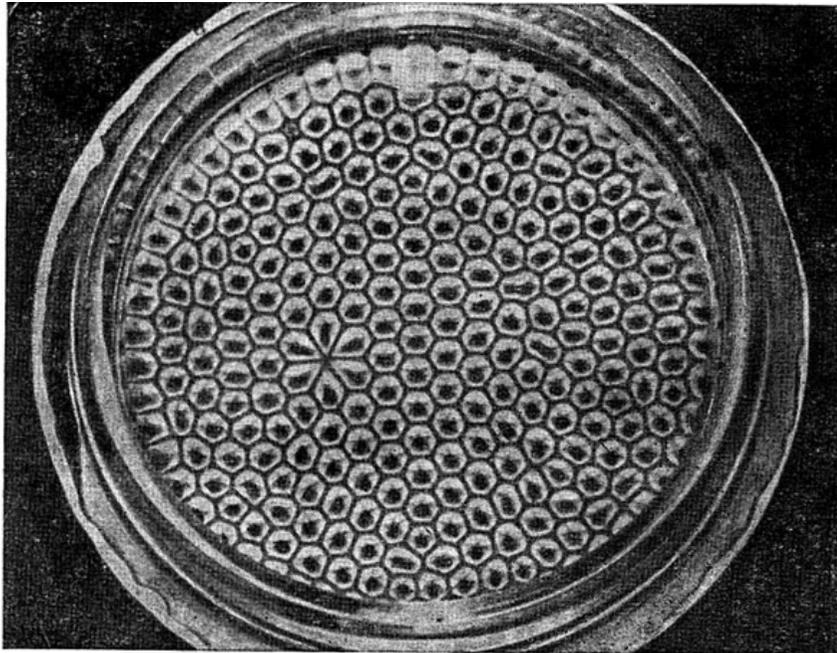
Диаграмма бифуркации, показывающая влияние изменения управляющего параметра на переменную состояния  $X$ . Единственное решение ( $a$ ), соответствующее термодинамической ветви, теряет устойчивость при  $\lambda_c$ . При этом значении управляющего параметра появляются новые ветви решения ( $b_1, b_2$ ), которые в данном случае устойчивы.

# Упорядочение/ячейки



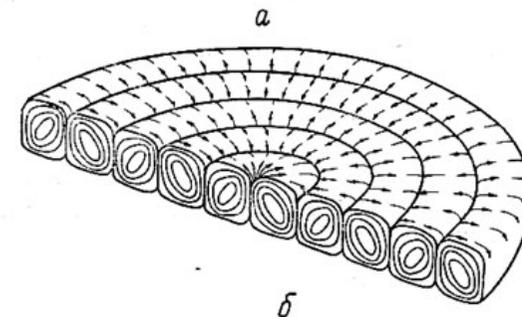
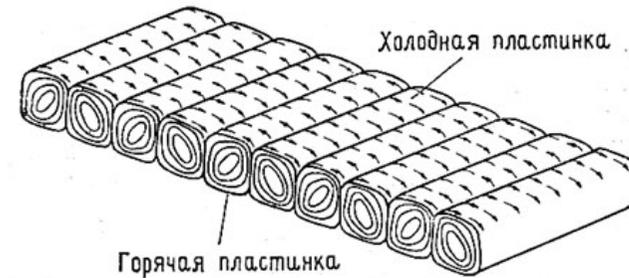
Последовательность перехода к организованным структурам для жидкого гелия.

# Ячейки Беннара



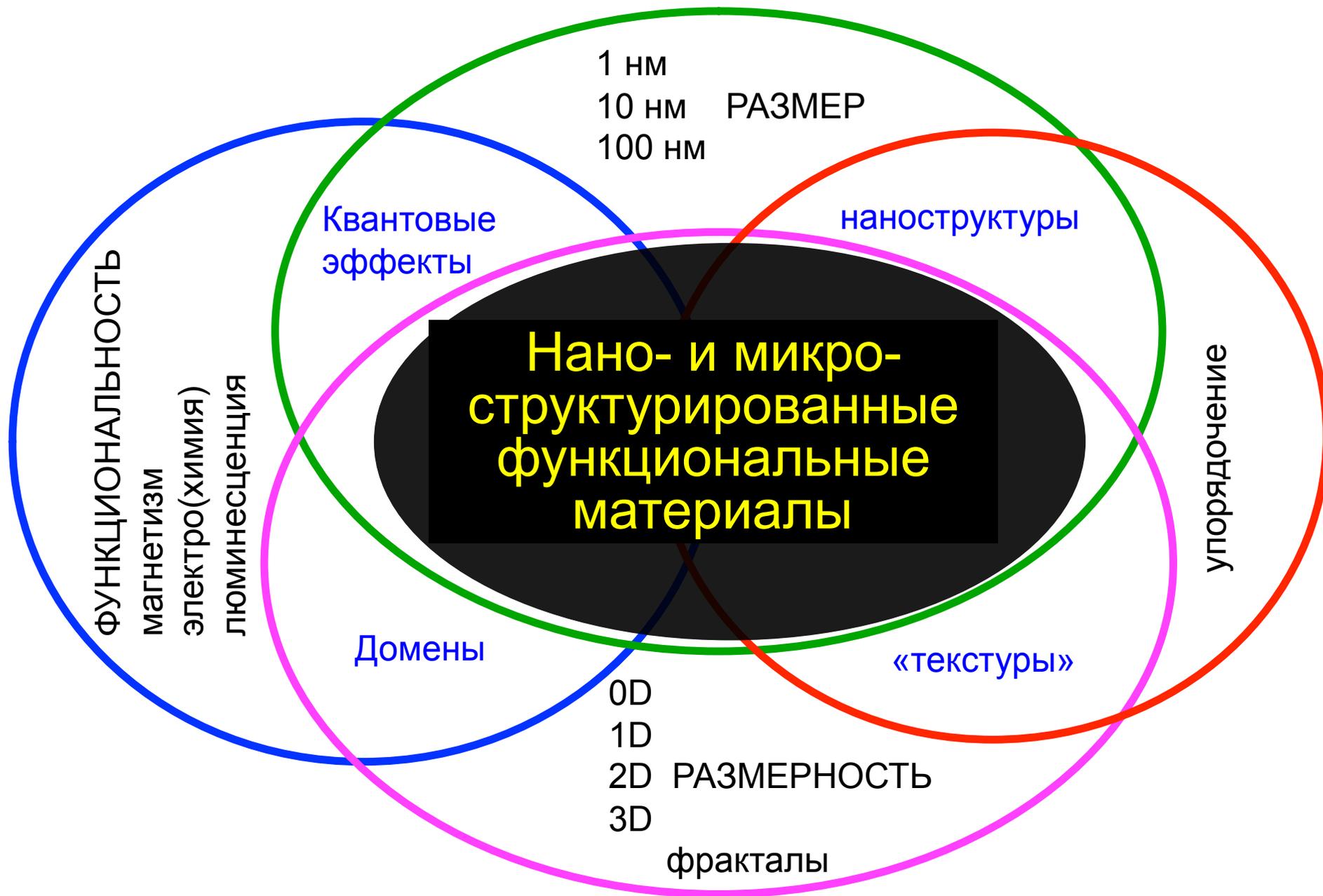
Самоорганизация жидкостей. Силиконовое масло равномерно подогревается снизу. В присутствии алюминиевого порошка на верхней поверхности, соприкасающейся с воздухом, можно наблюдать конвекционные ячейки Бенара (по *Nicolis G., Dewel G., Turner J. W.*, *Order and Fluctuations in Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, с разрешения John Wiley and Sons, Inc.: снимок предоставлен E. L. Koschmieder).

**Вид сверху**

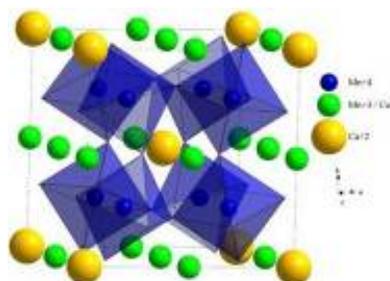
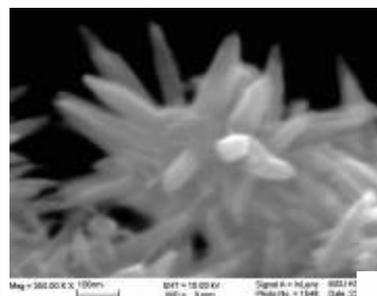
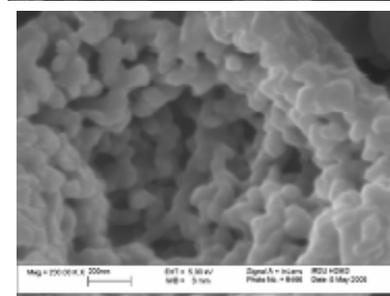
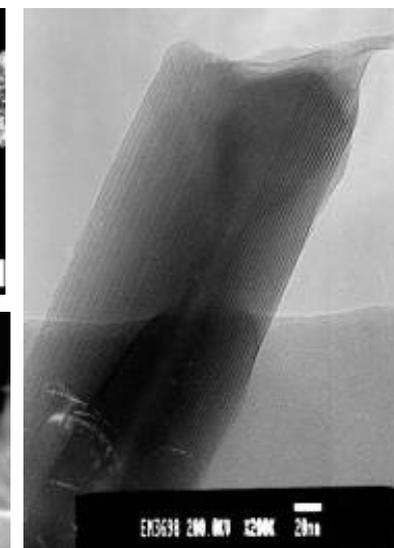
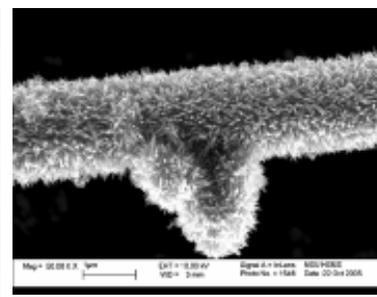
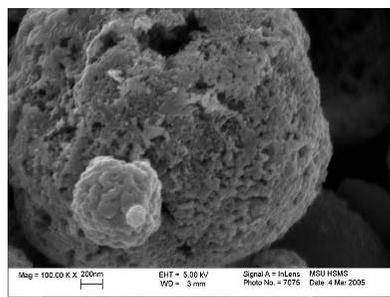
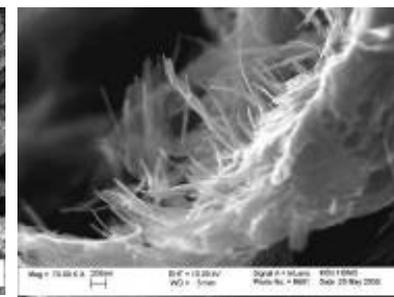
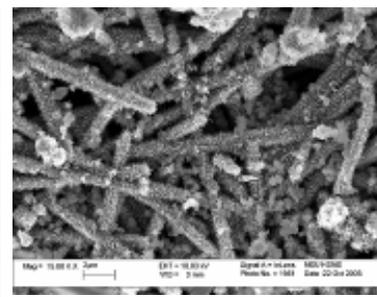
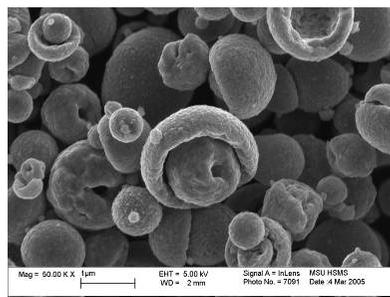
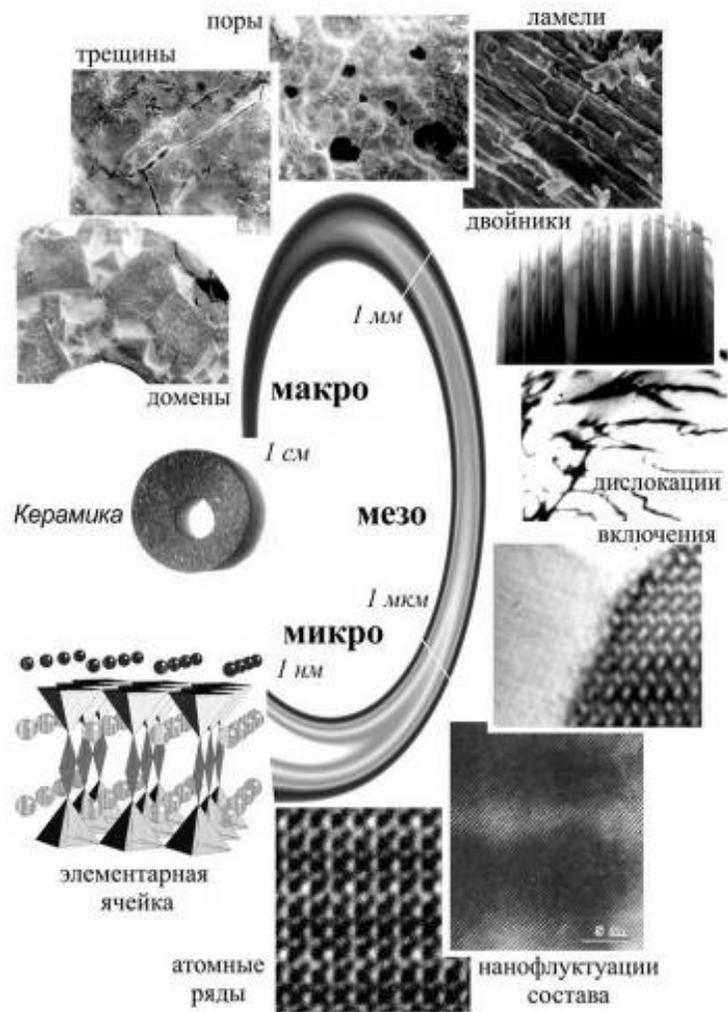


Слой жидкости находится между двумя горизонтальными пластинками с разной температурой (холодная и горячая пластинки). При пороговом значении разности температур  $\Delta T_1$  появляются устойчивые конвективные ячейки, имеющие форму роликов. Соседние «ролики» вращаются в противоположных направлениях (по *Velarde M. G., Normand C.*, 1980, с разрешения Scientific American).

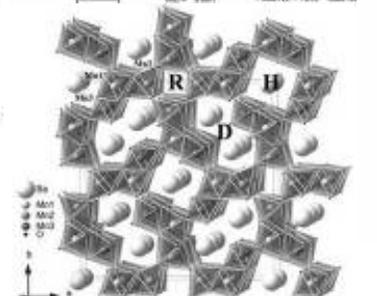
**Строение**



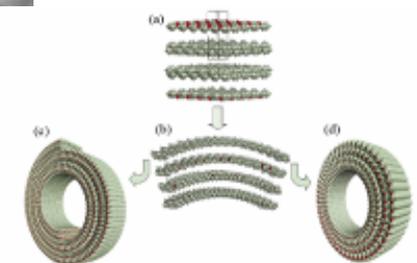
# Иерархия структурных уровней материалов



КМС- манганиты



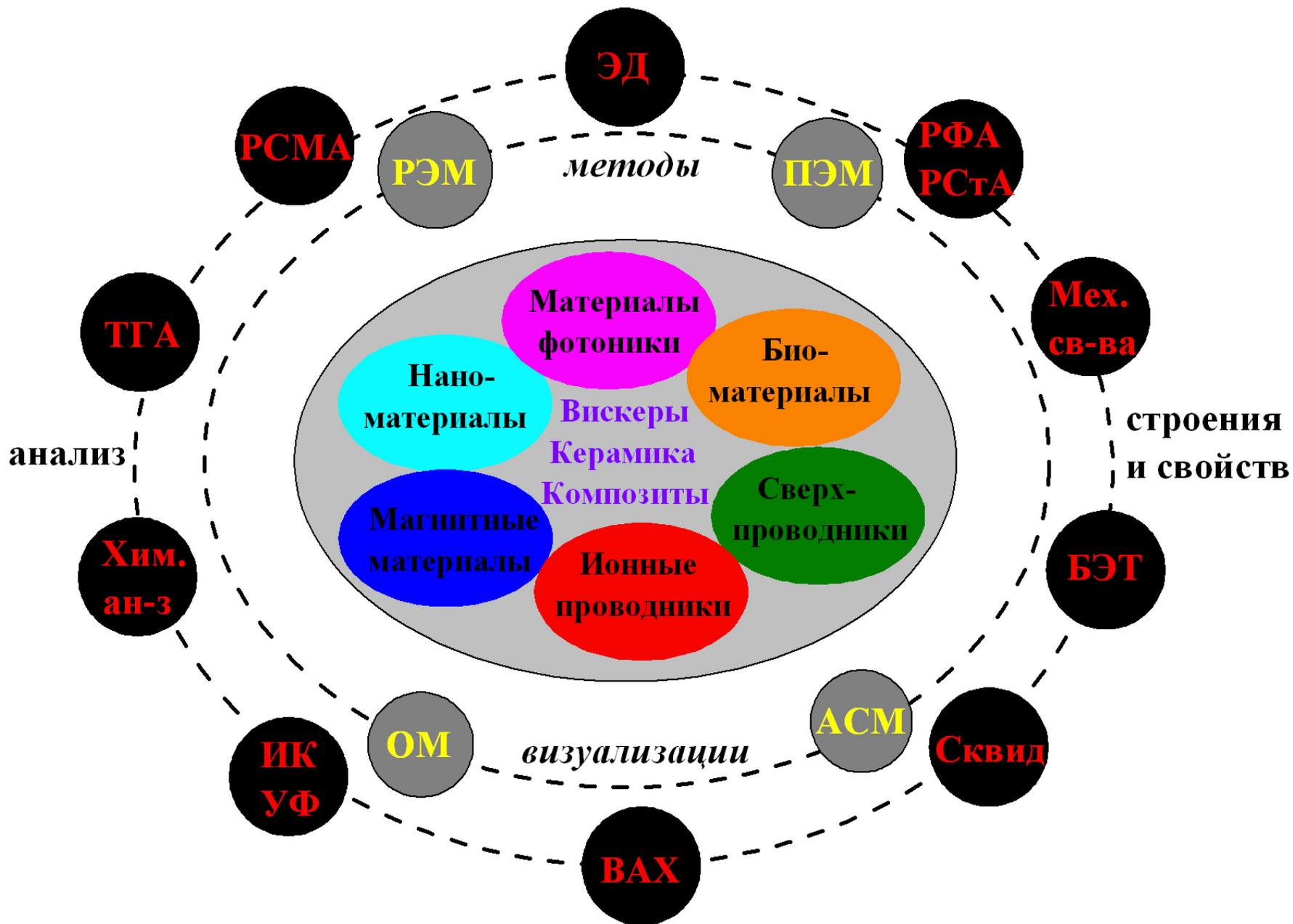
Каркасные манганиты



Нанотрубки  $\text{VO}_x$  <sup>28</sup>

Сверхпроводящие купраты

# Комплексный подход



# Центр коллективного пользования



<http://www.hsms.msu.ru/ckp.html>

Центр коллективного пользования Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование» (ЦКП МГУ) создан весной 2003 г. на базе лабораторий физического, химического факультетов и факультета наук о материалах с целью объединения усилий ученых МГУ по разработке и совершенствованию нанотехнологий и для расширения возможностей использования имеющегося в МГУ аналитического и технологического оборудования.

# Анкета

1. Что такое материал (общее определение)?
2. В чем разница между функциональными и конструкционными материалами?
3. Назовите химические соединения (1-2 формулы), являющиеся типичными представителями: наноматериалов, катализаторов, стекол, диэлектриков, полупроводников, сверхпроводников, супериоников, магнитных и биоматериалов.
4. Чем наука о материалах отличается от неорганической химии, физической химии, физики, химии твердого тела? Как определить место наук о материалах среди остальных наук?
5. Что является объектом исследований науки о материалах?
6. Каковы основные цели и тенденции развития современного материаловедения?
7. Какие науки вносят наибольший вклад в изучение материалов?
8. Какие существуют методы физико-химического исследования материалов?
9. В чем проявляется роль фундаментального материаловедения в современном обществе?
10. В чем причина изменения современных приоритетов развития материаловедения? Что относится к критическим технологиям развития в настоящее время?