

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

*МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА
К КУРСУ ЛЕКЦИЙ
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»*

Введение в химию функциональных материалов

Авторы:

Третьяков Ю.Д.

Гудилин Е.А.

Москва 2006

Создание новых материалов и технологий – несомненный приоритет технически развитых стран, имеющий высокий экономический, политический и социальный резонанс, и приносящий огромные дивиденды глобальному научно-техническому прогрессу. Именно материалы – тот плод, который вызревает, если древо знаний растет на подготовленной почве и обильно подпитывается своими корнями (Рис.1). История материалов вечна, как и сам мир. Все начиналось с дубинок и кремневых копий, позволивших человеку выйти из животного мира и победить своих менее развитых собратьев. Наши предки нашли, по современной классификации, удачные примеры конструкционных материалов, обладавших приемлемыми прочностными характеристиками и приемлемыми сочетаниями «цена (доступность) – качество». Развитие химии позволило выплавлять металлы, так наступили железный и бронзовый века. Развитие физики, однако, существенно обогатило доступную гамму материалов, даже просто потому, что человечеству захотелось на практике, в мирных и военных целях, обуздать такие эпохальные открытия, как электричество, магнетизм и термоядерный синтез. В результате в XIX-XX веках наступила эра полупроводников, сверхпроводников, нелинейных диэлектриков и ферромагнетиков, лазеров и других материалов с нелинейными физическими свойствами. Эти материалы превосходно сочетались как со своими высокопрочными, так и с пластичными «собратьями» - новыми поколениями конструкционных материалов - и позволяли создавать новые поколения технических устройств. Техногенные катастрофы и осознание опасности нанесения непоправимого вреда окружающей среде, а также угроза распространения ядерного оружия явились побочным следствием такого бурного прогресса – *технократической* революции. Так, согласно оценкам Института прикладной математики РАН в настоящий момент человечество может (разными способами) полностью уничтожить себя 5000 раз.

В XXI веке эти приоритеты закономерно изменяются. Кремниевая электроника достигает теоретических пределов своего быстродействия, и на смену простому движению носителей заряда, электронов и дырок, приходят квантовые принципы спинтроники и то, что перемещается с максимальной скоростью – свет: развивается фотоника, создаются фотонные кристаллы, оптоволокно, нелинейно-оптические элементы. Обычные лампы накаливания заменяются люминофорами и экономными миниатюрными светоизлучающими элементами. Магнитная «магнитофонная» лента заменяется флэш-дискетами. Идет не просто эволюция технологий, происходит революция принципов, на которых основано создание наиболее современных материалов. Отчасти это обусловлено осознанной всем и каждым необходимостью решения уже возникших, а также грядущих экологических проблем. Отчасти - развитием информационных и коммуникационных технологий и взрывообразным

возрастанием потоков перерабатываемой и хранимой информации. Наконец – с необходимостью познать человеческий организм и его скрытые функции и возможности, чтобы научиться управлять ими. В результате XXI век становится веком энергосберегающих устройств, эпохой обретения контроля над живой материей, эрой всеобщей миниатюризации. Естественным поэтому выглядит бурное развитие исследований материаловедческой направленности преимущественно в области нанотехнологий, экологии, биоинженерии, биоинформатики, медицины и многочисленных «гибридных» областях на стыке этих направлений.



Рис.1. Материалы в современном обществе: аллегорическое представление взаимоотношений наукоёмких исследований, техники, и современных материалов.

Тенденции развития современного материаловедения – это удивительный, но пока еще не совсем оптимальный, многокомпонентный сплав направлений развития века прошлого и века наступившего. Значительная часть фактических знаний, составляющих основу неорганической химии, т.е. химии элементов и образуемых ими простых и сложных веществ, была накоплена достаточно давно, однако во второй половине XX века неорганическая химия оказалась в тени фантастических достижений органической химии и

химии живых систем. Прогресс в электронике, фотонике, сенсорике и спинтронике, немыслимый без создания новых поколений функциональных материалов, привел к своего рода ренессансу неорганической химии, наблюдаемому последние 10 – 15 лет. Каждая страна имеет свои национальные приоритеты и программы научно-технического развития, в том числе, и в области материаловедения, что при ближайшем рассмотрении часто является синонимом развития так называемых высоких технологий. В настоящее время в Российской Федерации создан перечень критических технологий (КТРФ), без приоритетного развития которых невозможен общественный прогресс. В частности, к КТРФ относятся космические и авиационные технологии, информационно-телекоммуникационные технологии и электроника, высокопроизводительные вычислительные системы, компьютерное моделирование, микросистемная техника, опто-, радио- и акустоэлектроника, оптическая и сверхвысокочастотная связь, прецизионные и нанометрические технологии обработки, сборки и контроля, элементная база микроэлектроники, нанoeлектроники и квантовых компьютеров, технологии на основе сверхпроводимости, базовые и критические военные и специальные технологии, новые материалы и химические технологии, синтетические сверхтвердые материалы, лазерные, электронно-ионно-плазменные и мембранные технологии, технологии живых систем, экология и рациональное природопользование, энергосберегающие технологии, мониторинг окружающей среды, нетрадиционные возобновляемые экологически чистые источники энергии и новые методы ее преобразования и аккумулирования, синтез новых лекарственных средств и пищевых добавок, экологически чистый и высокоскоростной наземный транспорт и др.

Большое значение в области неорганического материаловедения имеют твердофазные электролиты и электродные материалы (топливные ячейки, источники тока, сенсоры в кардиохирургии, электрическом транспорте, сотовой связи), новые оптоволоконные стекла (проект транстихоокеанского волоконного кабеля), материалы на основе нитрида кремния (автомобильные двигатели и пр.), высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП томографы, системы генерации, хранения и передачи энергии, поезда на магнитной подушке, сверхбыстрые компьютеры, ядерные реакторы и пр.), материалы со сверхвысокими температурами плавления (новые высокотемпературные технологические процессы), наноматериалы (сверхтвердые композиционные материалы, молекулярные компьютеры и пр.). Подобные реестры перспективных направлений во многих случаях создаются независимо специальными экспертными группами, академиями, институтами, отдельными выдающимися учеными, поэтому версии их весьма многообразны и изменчивы. Однако при всем их многообразии перспективные направления исследований, безотносительно к

особенностям национальных программ, как правило, связаны с глобальными тенденциями развития материаловедения, о которых говорилось выше.

Рассмотрение основных типов функциональных материалов – как «классических», так и недавно открытых – составляет основное содержание этого учебного пособия, из которого исключено лишь подробное рассмотрение конструкционных материалов (сталей, цементов, пластических материалов и пр.), что составляет предмет многочисленных монографий технологического профиля. При этом авторы старались уделять внимание не столько систематическому описанию всех существующих типов материалов (что, очевидно, является невыполнимой задачей), сколько их классификации, а также общим принципам и практическим методам получения материалов с разнообразными функциональными характеристиками, основанных на известных фундаментальных физических явлениях. При этом становится возможным достаточно компактно изложить основные факты, подходы и состояние дел в такой всеобъемлющей области, как современное химическое и физическое материаловедение, и тем самым существенно дополнить курсы по неорганической, физической химии, химии и физике твердого тела. Авторы выражают надежду, что данное учебное пособие будет способствовать формированию мировоззрения новых универсальных специалистов в области функциональных материалов.

Вопросы

1. Что составляет содержание науки о материалах?
2. Какие науки вносят наибольший вклад в изучение материалов? Как определить место наук о материалах среди остальных наук?
4. Какие существуют методы физико-химического исследования материалов?
5. В чем проявляется роль фундаментального материаловедения в современном обществе?
6. В чем причина изменения приоритетов развития материаловедения? Каковы основные тенденции развития современного материаловедения?
7. Что относят к перечню критических технологий развития в настоящее время?

Литература

1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
2. Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
3. В.И.Фистуль. Физика и химия твердого тела, т.1,2. М.: Metallurgia, 1995.
4. Ч.Н.Р.Рао, Дж.Гополакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990.
5. Л. ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975.

6. О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
7. Ю.Д.Третьяков. Твердофазные реакции.М.: Химия, 1978.
8. Химия новых материалов. Тематический выпуск. Журнал ВХО им.Д.И.Менделеева, т.36, N6, 1991.
9. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев. Современная кристаллография. Т.1-4. М.: Наука, 1980.
10. Дж.Блейкмор. Физика тв.тела. Мир, Москва, 1988, С.325 [J.S.Blakemore. Solid State Physics. Cambridge University Press, England, 1985]
11. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин «Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении», ЖВХО, т.36, н.6, 1991,с.265
12. Энциклопедия неорганических материалов.-М.: Советская Энцикл., 1982.Т.1-3.
13. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Керамика – материал будущего.М.,1987.
14. Третьяков Ю.Д., Лепис У. Химия и технология твердофазных материалов. - М.: Изд-во МГУ, 1985. - 256с.
15. Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX века. М.: Просвещение, 1983.

1. Основные термины

1.1. ВЕЩЕСТВА, ФАЗЫ, ДЕФЕКТЫ

Любая наука имеет свой ключевой предмет исследований. В неорганической химии это периодическая система элементов. Из элементов состоят *вещества* – соединения химических элементов определенного состава. Поэтому именно элементы составляют основу материального мира, формируют все известные химические соединения. Для физической химии важным является понятие «*фазы*» - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами. Не всегда, однако, при изучении того или иного соединения, вещества, фазы сама по себе возникает идея, что их можно использовать в *практической деятельности* человека и что за формулами простейших реакций стоит целый мир удивительных открытий и высоких технологий. Этот пробел компенсируется наукой о материалах, предметом исследований которой являются не вещества и фазы, а создаваемые из них материалы.

Одним из важнейших этапов развития «классической» химии было признание большинством химиков закона постоянства состава, сформулированного Т.Л. Прустом и утверждающим, что состав химических веществ не зависит от способа их получения. Это произошло после оживленной дискуссии со знаменитым французским ученым К. Бертолле, сторонником концепции постепенного изменения состава химических соединений. Наряду с другими законами, такими, как закон эквивалентов И.Р. Рихтера, который ввел понятие стехиометрии, закон кратных весовых отношений Дж. Дальтона и кратных объемных соотношений Ж.Л. Гей-Люссака, закон постоянства состава являлся основой для обоснования атомистических представлений. Важное значение в утверждении атомно-молекулярного учения имеет гипотеза А. Авогадро, согласно которой в равных объемах всех газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул (1811 год). Предположение о том, что химические вещества состоят из молекул определенного состава, обосновывало справедливость стехиометрических законов.

В 1876 году В. Гиббс ввел более общее, фундаментальное и универсальное понятие фазы, и в рамках этого определения стало очевидным, что состав фазы *может изменяться*. В частности, при образовании растворов одного вещества в другом (растворителе) области гомогенности могут распространяться от одного компонента до другого. Еще Д.И. Менделеев рассматривал растворы "как жидкие, непрочные определенные химические соединения в состоянии диссоциации". Для твердых веществ образование непрерывного ряда растворов, если соответствующие фазы имеют близкую кристаллическую структуру.

В работах Н.С. Курнакова и его учеников, посвященных физико-химическому анализу систем, были разграничены понятия "химического соединения", "химического индивида" и "фазы". Понятие фазы является более общим, чем «химический индивид», соответствующий только веществам постоянного состава, или определенным соединениям. Фазы включают также и однородные тела переменного состава или растворы (Рис.2). При этом важные критерии для определения природы соединения и химического индивида возникают при количественном анализе диаграмм состояния «состав-свойство». Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу с неизменным составом, которая обладает сингулярными, или дальтоновскими, точками на линиях ее свойств. Это – образ химического индивида на фазовой диаграмме, и не состав фазы сам по себе характеризует определенное соединение, а состав сингулярной, или дальтоновской точки на диаграммах свойств фаз. Наряду с этим, существуют и фазы переменного состава, не отвечающие рациональному соотношению компонентов – бертоллиды, и им на фазовой диаграмме соответствуют свои геометрические образы. Таким образом, возникновение подобных представлений не отрицает законов стехиометрии, а только расширяет и обобщает наше понимание этих законов, которые идеально правильны лишь для молекулярных соединений.

Состав - явно неполная характеристика вещества. К нему следует добавить агрегатное состояние (газ, жидкость, твердое), аллотропию (различные молекулярные формы элемента) и полиморфизм (различные кристаллические формы вещества одного и того же состава). В последнем случае, для кристаллического состояния, важнейшим понятием является дефекты. Лишь в гипотетическом химически чистом идеальном кристалле существует бесконечная решетка из строго периодически расположенных в пространстве атомов, которые находятся в покое в своих равновесных положениях. Совершенный кристалл – кристалл, в котором (дополнительно) существуют термические колебания атомов. Наконец, реальный кристалл ограничен гранями и содержит точечные и протяженные дефекты. *Дефекты в кристаллах* (от лат. defectus — недостаток, изъян) – это нарушения периодичности кристаллической структуры в реальных монокристаллах (Рис.2). Такие нарушения могут быть либо атомарного масштаба, либо макроскопических размеров, заметные даже невооружённым глазом. Помимо статических дефектов, существуют отклонения от идеальной решётки другого рода, связанные с тепловыми колебаниями частиц, составляющих решётку (динамические дефекты). Дефекты образуются в процессе роста кристаллов под влиянием тепловых, механических, электрических, химических воздействий, а также при облучении кристаллов нейтронами, электронами, рентгеновскими лучами, ультрафиолетовым излучением (радиационные дефекты) и т.п. Различают (Рис.2) точечные дефекты

(нульмерные), линейные (одномерные), дефекты, образующие в кристалле поверхности (двумерные), и объёмные дефекты (трёхмерные). У одномерного дефекта в одном направлении размер значительно больше, чем расстояние между соседними одноимёнными атомами (параметр решётки), а в двух других направлениях — того же порядка. У двумерного дефекта в двух направлениях размеры больше, чем расстояние между ближайшими атомами, и т.д.

Таблица 1. Примеры обозначений точечных дефектов (по системе Винке-Крегера)

Обозначение*	Дефект	Примечания
0	-	Идеальный, неразупорядоченный кристалл
A_A^x, X_x^x	-	Атомы в собственных позициях
V_A V_A''' V_X^\bullet	вакансии	Отрицательно заряженная вакансия в подрешетке металла А Трёхкратно отрицательно заряженная вакансия в подрешетке металла А Положительно заряженная вакансия в подрешетке неметалла Х
A_i^\bullet X_i'	атомы в междоузлиях**	Однократно положительно заряженный атом металла А в междоузлии Однократно отрицательно заряженный атом неметалла Х в междоузлии***
$V_A' + V_X^\bullet$	дефект Шоттки	стехиометрический ионный кристалл: парные вакансии в металлической и неметаллической подрешетках
$A_i^\bullet + V_A'$ $X_i' + V_X^\bullet$	дефект Френкеля “анти-Френкель”	атом, смещенный из его положения в решетки в междоузельную позицию, которая в бездефектном состоянии незанята
A_B	дефекты замещения	замещение близких по заряду и координационным числам атомов примесными атомами
$A_B + B_A$	антиструктурные дефекты	обмен близкими по заряду и координационным числам атомов между кристаллографически близкими позициями
h^\bullet	дырочные носители заряда	недостаток электронной плотности, локализованный в решетке
e'	электроны	избыток электронной плотности или «свободные» электроны

* - А, В – металлические подрешетки, Х – неметалл

** - в междоузлиях атомы приобретают свойственный им заряд (в соответствии со своей типичной степенью окисления), вакансии катионов в решетке стехиометрического ионного кристалла заряжены отрицательно, а анионов - положительно

*** - вероятность нахождения атомов металла в междоузлиях, как правило, выше, чем для неметаллов, поскольку последние из-за дополнительного отрицательного заряда имеют значительно больший заряд и поэтому должны вызывать значительно большие локальные искажения кристаллической решетки

Существует лишь небольшое число точечных дефектов (Рис.2), для которых приняты определенные «квазихимические» обозначения (Табл.1), используемые при описании реакций образования и взаимодействия точечных дефектов. *Прописная буква* показывает

тип дефекта (A , B , ... – атомы, V – вакансия, h – дырка, e – электрон), *нижний индекс* – позицию, в которой находится дефект (A_A – атом в регулярном узле, A_B – атом в «чужой» подрешетке, A_i – атом в междоузлии, V_i – свободное междоузлие), *верхний индекс* – эффективный заряд, то есть заряд атомов или вакансий *по отношению* к нормальным составляющим решетки (x – нейтральный, \bullet – положительный, $'$ – отрицательный, количество надстрочных индексов соответствует величине заряда). Дефекты рассматриваются как *квазичастицы*, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества окружающих данную позицию «противо»узлов (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешетке и наоборот).

Часть атомов или ионов может отсутствовать в позициях, соответствующих идеальной схеме решётки (вакансии). В кристаллах могут присутствовать чужеродные (примесные) атомы или ионы, которые занимают в кристаллической решетке либо места основных атомов (замещение), либо внедряются внутрь ячейки (внедрение). При гетеровалентном замещении в подрешетке ионов противоположного знака может образоваться вакансия или внедриться дополнительный атом, компенсирующие разницу в зарядах замещаемого узла и замещающего иона. Точечными дефектами являются также собственные атомы или ионы, сместившиеся из нормальных положений (межузельные атомы и ионы), а также центры окраски — комбинации вакансий с электронами проводимости (F -центры), с примесными атомами и электронами проводимости (Z -центры) либо с дырками (V -центры). В стехиометрических (например, ионных) кристаллах точечные дефекты возникают парами. Две вакансии противоположного знака образуют дефект по Шотки. Пара, состоящая из межузельного иона и оставленной им вакансии, называется дефектом по Френкелю. Концентрация таких дефектов невелика, потому что для их образования требуется существенная затрата энергии. С повышением температуры концентрация вакансий возрастает, так как атомы, расположенные вблизи поверхности, могут выйти на поверхность кристалла, а их место займут атомы, находящиеся дальше от поверхности. Точечные дефекты вызывают локальное искажение кристаллической решетки. Вокруг вакансии возникают смещения в первых двух - трех слоях соседних атомов, которые составляют доли межатомного расстояния. Вокруг межузельного атома смещение соседей значительно больше, чем вокруг вакансий.

М.Планк (1911) показал, что энтропия идеального кристалла в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю. Для реального кристалла при отличных от 0К температурах происходит образование равновесных дефектов. Это термодинамически выгодный процесс, поскольку образование большинства

дефектов невыгодно лишь энергетически, однако может быть выгодно из-за возрастания энтропии (Рис.3.). Действительно, если использовать соотношения

$$G = G^o + n \cdot \Delta g - T \cdot \Delta S_c \quad \text{и} \quad \Delta S_c = k \cdot \ln \Omega \quad (\text{где } G^o - \text{энергия Гиббса идеального кристалла,}$$

$n\Delta g$ – потеря энергии при образовании n дефектов, ΔS_c – конфигурационная энтропия при образовании дефектов, N – количество регулярных узлов), то при образовании дефектов по

Френкелю количество вариантов размещения дефектов и узлов составит $\Omega_v = \frac{N!}{(N - n_v)! \cdot n_v!}$ и

$$\Omega_i = \frac{N!}{(N - n_i)! \cdot n_i!}, \quad \text{поэтому} \quad \Delta S_c = k \cdot \ln \left\{ \left[\frac{N!}{(N - n_i)! \cdot n_i!} \right] \cdot \left[\frac{N!}{(N - n_v)! \cdot n_v!} \right] \right\}. \quad \text{С учетом}$$

уравнения электронейтральности $n_i = n_v$ имеем

$$\Delta S_c = k \cdot \{ 2 \ln N! - 2 \ln [(N - n)! \cdot n!] \}. \quad \text{Поскольку по формуле Стирлинга}$$

$$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad \text{то энергия Гиббса} \quad G = G^o + n \cdot \Delta g - 2kT \cdot \left\{ N \ln \left[\frac{N}{N - n} \right] + n \cdot \ln \left[\frac{N - n}{n} \right] \right\}.$$

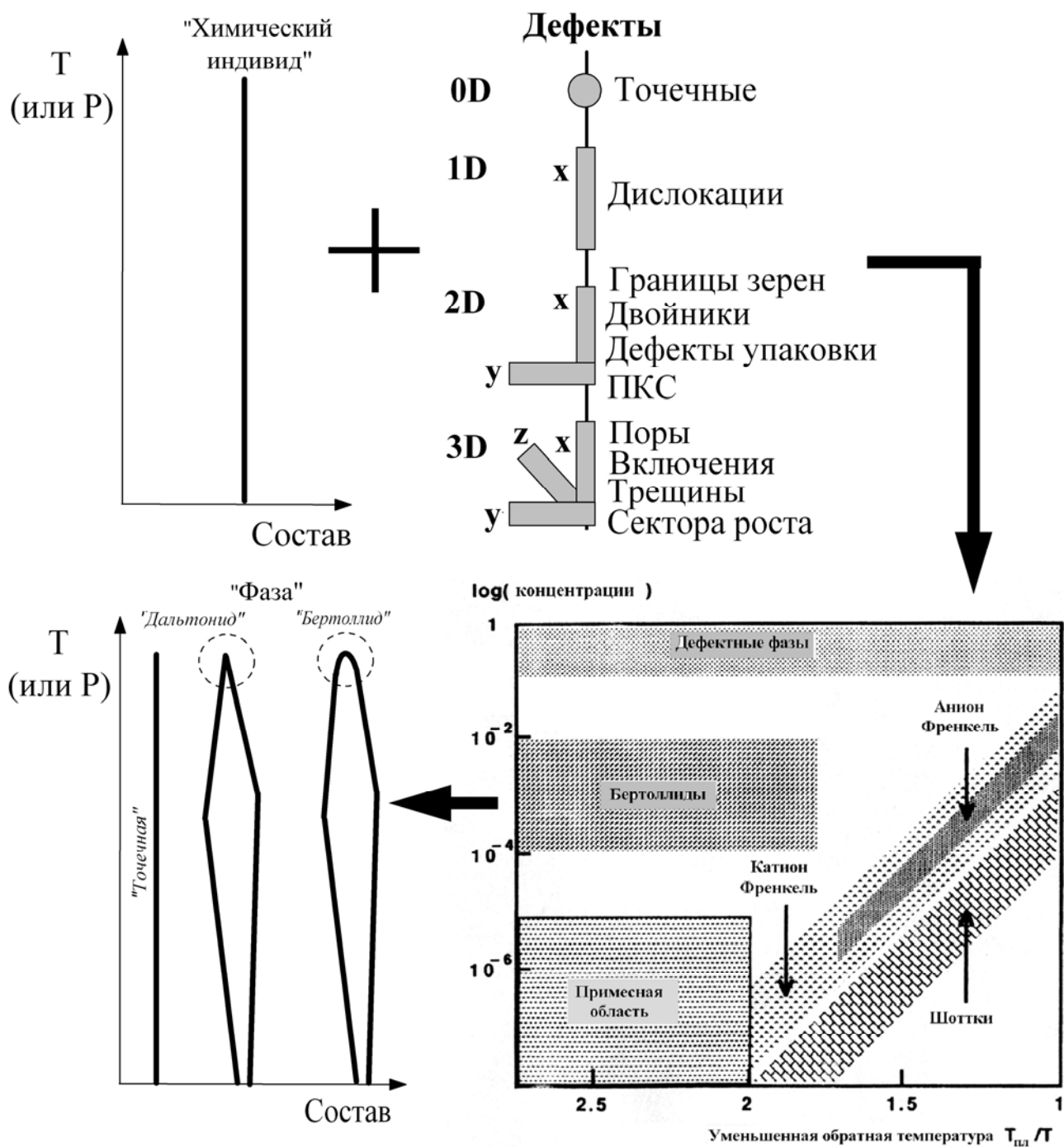
При равновесии достигается минимум свободной энергии, то есть $\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = 0$. С учетом

этого условия для «разбавленных» дефектов $N - n \approx N$ приходим к основному уравнению, выражающему концентрацию равновесных точечных дефектов в зависимости от

$$\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{\Delta g}{2kT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta s}{2k} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta h}{2kT} \right)$$

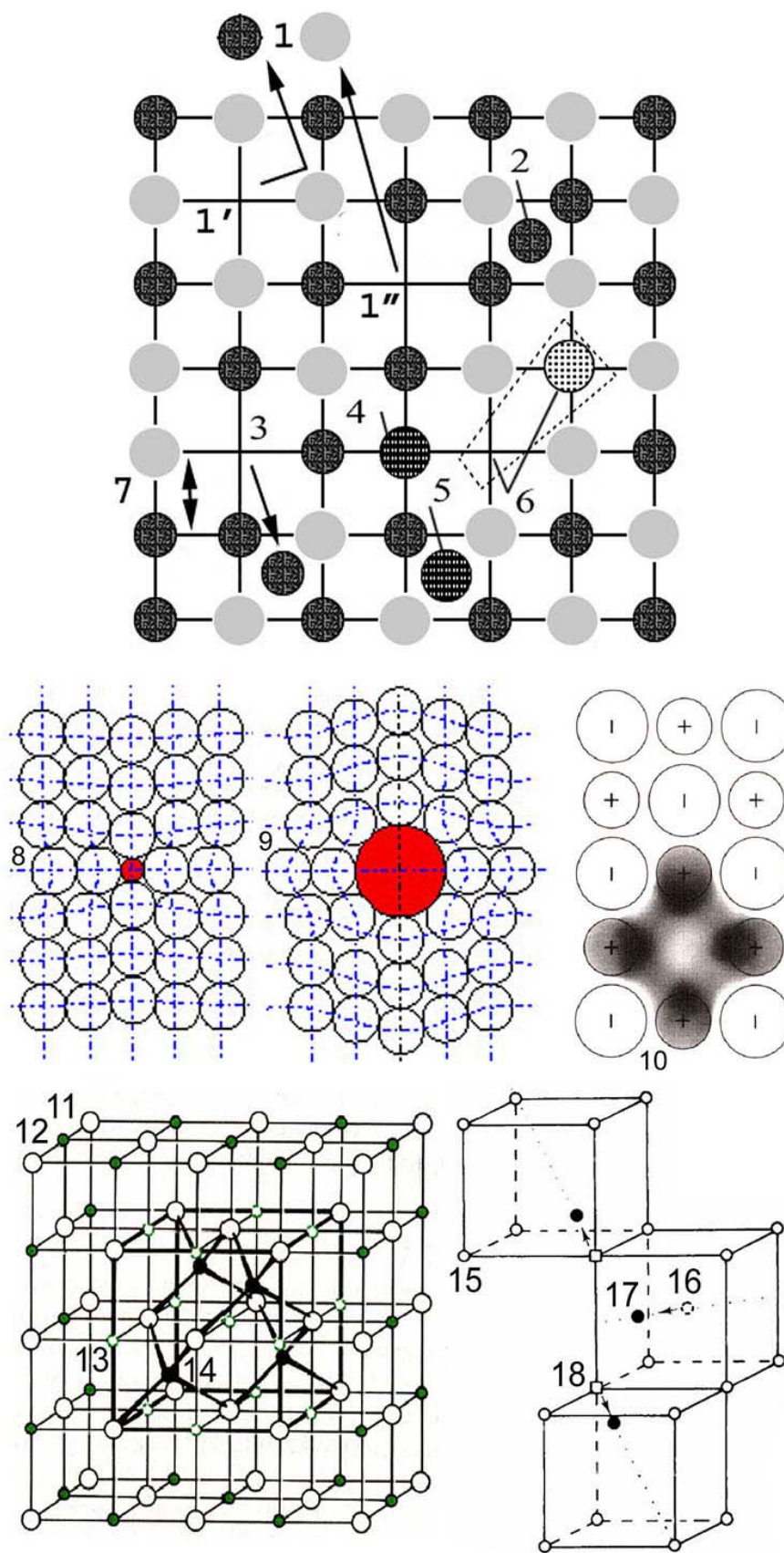
энергии их образования и температуры, где Δs

– энтропийный вклад, слабо зависящий от температуры и возникающий из-за деформации и изменения частот колебаний решетки в присутствии дефектов, коэффициент $2kT$ в экспоненциальных выражениях возникает из-за того, что дефект по Френкелю – это пара дефектов – атом в междоузлии и вакансии (аналогичное выражение верно для дефектов по Шоттки) в бинарных стехиометрических соединениях. Точечные дефекты – один из немногих, если не единственный, тип дефектов, которые могут считаться равновесными, изменение концентрации наиболее типичных из них при повышении температуры приведено на Рис.2,а.



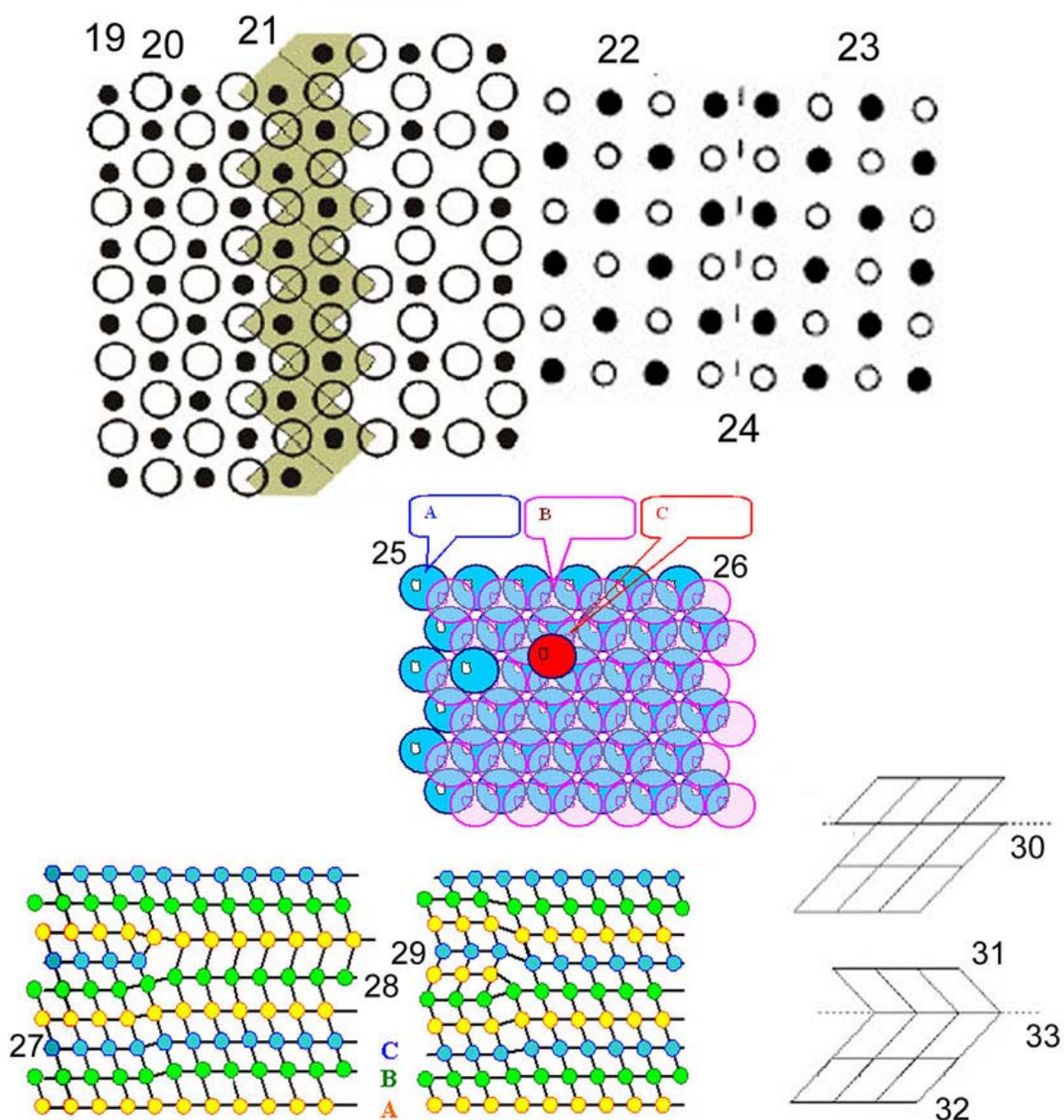
а.

Рис.2. Схемы образования основных дефектов в твердом теле. (а.) общепринятая классификация дефектов. Концентрации различных типов дефектов; концентрация «тепловых дефектов» увеличивается с ростом температуры ($T_{пл}$ – температура плавления), а их присутствие в ощутимых количествах может привести к образованию нестехиометрических фаз.



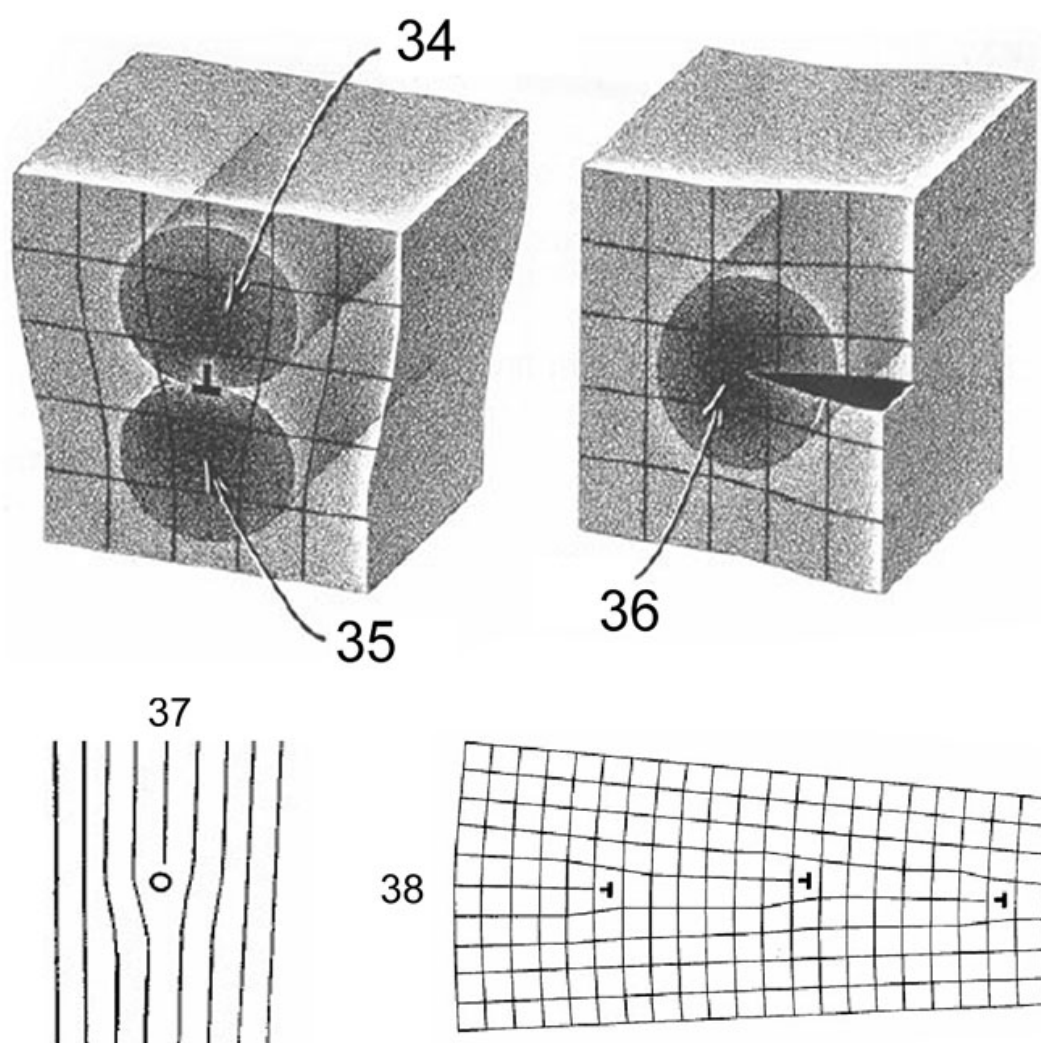
б.

Рис.2. Схемы образования основных дефектов в твердом теле. (б.) точечные дефекты и их ассоциаты. 1-10 – точечные дефекты, 1', 1'' – вакансии, 1 – дефект по Шоттки, 2 – собственный междуузельный атом, 3 – дефект по Френкелю, 4 – дефект замещения, 5 – дефект внедрения, 6 – гетеровалентное замещение, 7 – антиструктурные дефекты, 8, 9 – искажения решетки вокруг точечного дефекта, 10 – F- центр, 11 – 14 – строение кластера Коха в вюстите Fe_{1-x}O , 11 – O^{2-} в узлах, 12 – Fe^{2+} в узлах, 13 – вакансии Fe^{2+} , 14 – Fe^{3+} в междуузлиях, 15 – 18 - ассоциаты точечных дефектов в UO_2 , 15 – O^{2-} в узлах, 16 – смещенный избыточный O^{2-} в междуузлиях (17), 18 – каскадообразное смещение кислорода из нормальных позиций,.



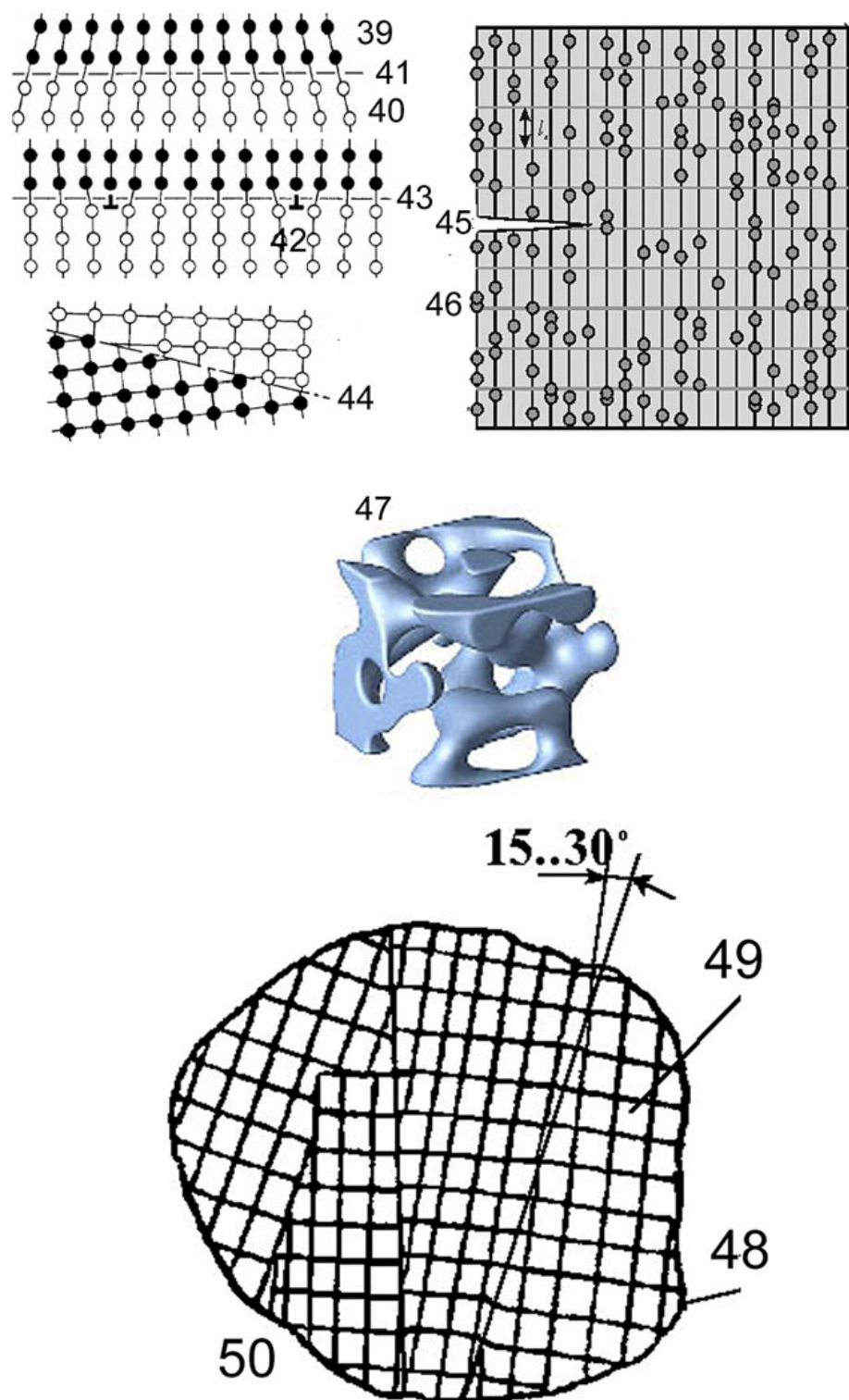
В.

Рис.2. Схемы образования основных дефектов в твердом теле. (в.) двумерные дефекты. 19 – 21 – плоскости кристаллографического сдвига, 19 – ионы металла, 20 – ионы кислорода, 21 – упорядочение вакансий, 22-24 – антифазные границы, 22, 23 – блоки со сдвигом, 24 – граница блоков, 25-26 – идеальная трехслойная плотнейшая шаровая упаковка, 25, 26 – слои, 27-29 – дефекты упаковки, 27 – нормальный участок трехслойной упаковки, 28 – дефект вычитания, 29 – экстраслой упаковки, 30-33- образование двойников, 30 – обычный сдвиг, 31, 32 – зеркально – отраженные плоскости с одинаковой структурой, 33 – плоскость двойниковая.



г.

Рис.2. Схемы образования основных дефектов в твердом теле. (г.) дислокации (одномерные дефекты) и их роль в образовании дефектов более высокого порядка. 34 -35 – краевая дислокация, 34 – экстра-плоскость, область растяжения, 35 – область сжатия, 36 – область сдвига винтовой дислокации, 37 – чужеродный атом как стопор краевой дислокации, 38 – дислокационная стенка, малоугловая граница.



д.

Рис.2. Схемы образования основных дефектов в твердом теле. (д.) включения и мозаичная структура. 39 – 44 – строение границ раздела около включений, 39 – 41 – граница (41) когерентного включения, 39 – матрица, 40 – атомные ряды включения, 42 – дислокации несоответствия для полуккогерентного включения (43), 44 – граница раздела некогерентного включения, 45-46 – включения (46) как стопор развития микротрещин (45), 47 – объемная реконструкция областей спинодального распада (флуктуации состава), 48-50 – доменное (мозаичное) строение зерен поликристаллического материала, 48 – поверхность зерна (высокоугловая граница), 49 – блоки мозаики (области когерентного рассеяния), 50 – низкоугловые границы между блоками.

Центры окраски (Рис.2, б) - дефекты кристаллической решётки, поглощающие свет в той спектральной области, где собственное поглощение кристалла отсутствует. Первоначально этот термин относился только к так называемым *F*-центрам (от нем. Farbenzentren), обнаруженным впервые в 30-х гг. прошлого века в кристаллах галогенидов щелочных металлов Р.В.Полем с сотрудниками (Германия) и представляющим собой анионные вакансии, захватившие электрон (модель французского учёного де Бура, подтвержденная экспериментально и теоретически рассчитанная С. И. Пекаром). В дальнейшем под центрами окраски стали понимать любые точечные дефекты в кристаллах, поглощающие свет вне области собственного поглощения кристалла — катионные и анионные вакансии, междоузельные ионы (собственные центры окраски), а также примесные атомы и ионы (примесные центры). Концентрация дефектов, служащих центрами окраски, обычно незначительна, и область гомогенности включает составы, мало отличающиеся от стехиометрического.

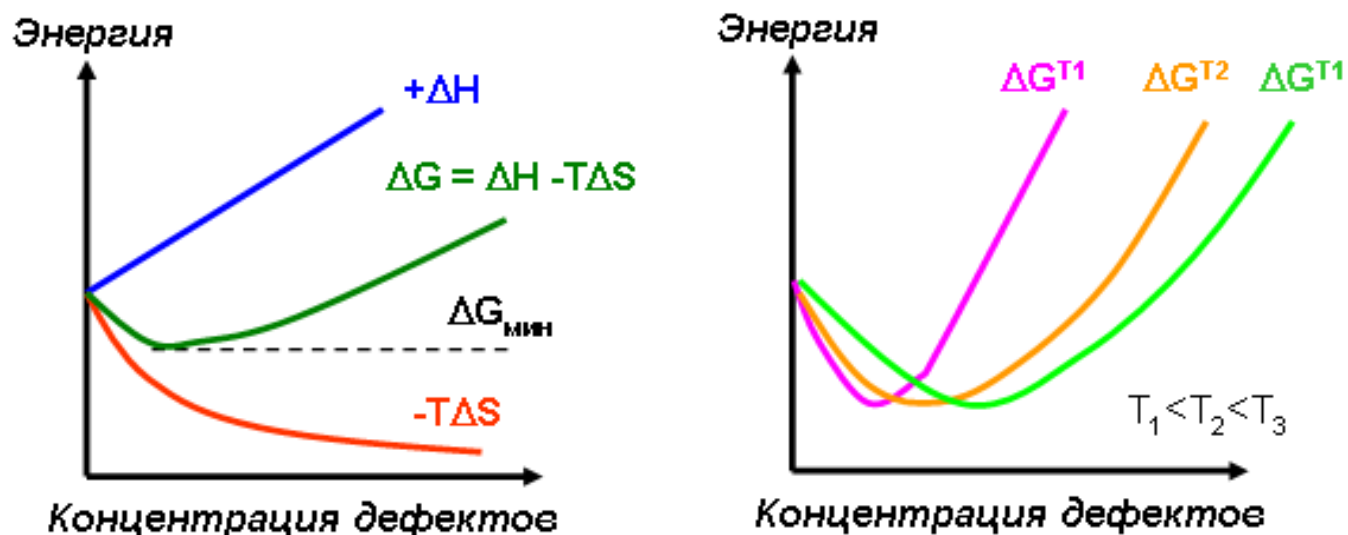
Наведенные собственные центры окраски могут быть созданы воздействием ионизирующих излучений и света, соответствующего области собственного поглощения кристалла (фотохимическое окрашивание). При фотохимическом окрашивании неравновесные носители заряда (электроны проводимости и дырки), возникшие под действием излучения, захватываются дефектами кристалла и изменяют их заряд, что обуславливает появление новых полос в спектре поглощения и изменение окраски кристалла. Наведённые центры окраски могут быть разрушены при нагревании (термическое обесцвечивание) или под воздействием света, соответствующего спектральной области поглощения самих центров окраски (оптическое обесцвечивание). Под действием тепла или света один из носителей заряда, например электрон, освобождается из захватившего его дефекта и рекомбинирует с дыркой. Такой процесс может сопровождаться люминесценцией. Под действием тепла могут исчезать и пары дефектов (например, междоузельный атом может заполнить соответствующую вакансию). В этом случае люминесценция, как правило, не наблюдается — вся выделившаяся энергия превращается в тепло.

При так называемом аддитивном окрашивании носители заряда, необходимые для создания собственных центров окраски, вносятся в кристалл извне, а не образуются в нём самом, за счет обработки в парах металла, галогена, введения электронов в нагретый кристалл из остроконечного катода, при помощи электролиза или просто при образовании кристаллов (например, флюорита). При нагреве в парах металла атомы металла диффундируют внутрь кристалла, заполняя катионные вакансии и отдавая свои электроны анионным вакансиям, образуют *F*-центры. Центры окраски, образующиеся при аддитивном окрашивании, не могут быть уничтожены термически или оптически, однако

обесцвечиваются при нагревании в атмосфере галогена (или, соответственно, щелочного металла). Флюорит можно получить неокрашенным, изменив условия кристаллизации. F -центр в щёлочно-галогенных кристаллах обуславливает селективную полосу поглощения колоколообразного вида (F -полосу), обычно, в видимой области спектра, смещающуюся для кристаллов с одинаковыми анионами (катионами) и разными катионами (анионами) в сторону длинных волн при увеличении атомного веса катиона (аниона). Например, в NaCl F -полоса имеет максимум поглощения в синей области спектра ($\lambda = 465$ нм) и цвет кристалла становится жёлто-коричневым (дополнительный цвет), в KCl — в зелёной области ($\lambda = 563$ нм) и кристалл выглядит фиолетовым.

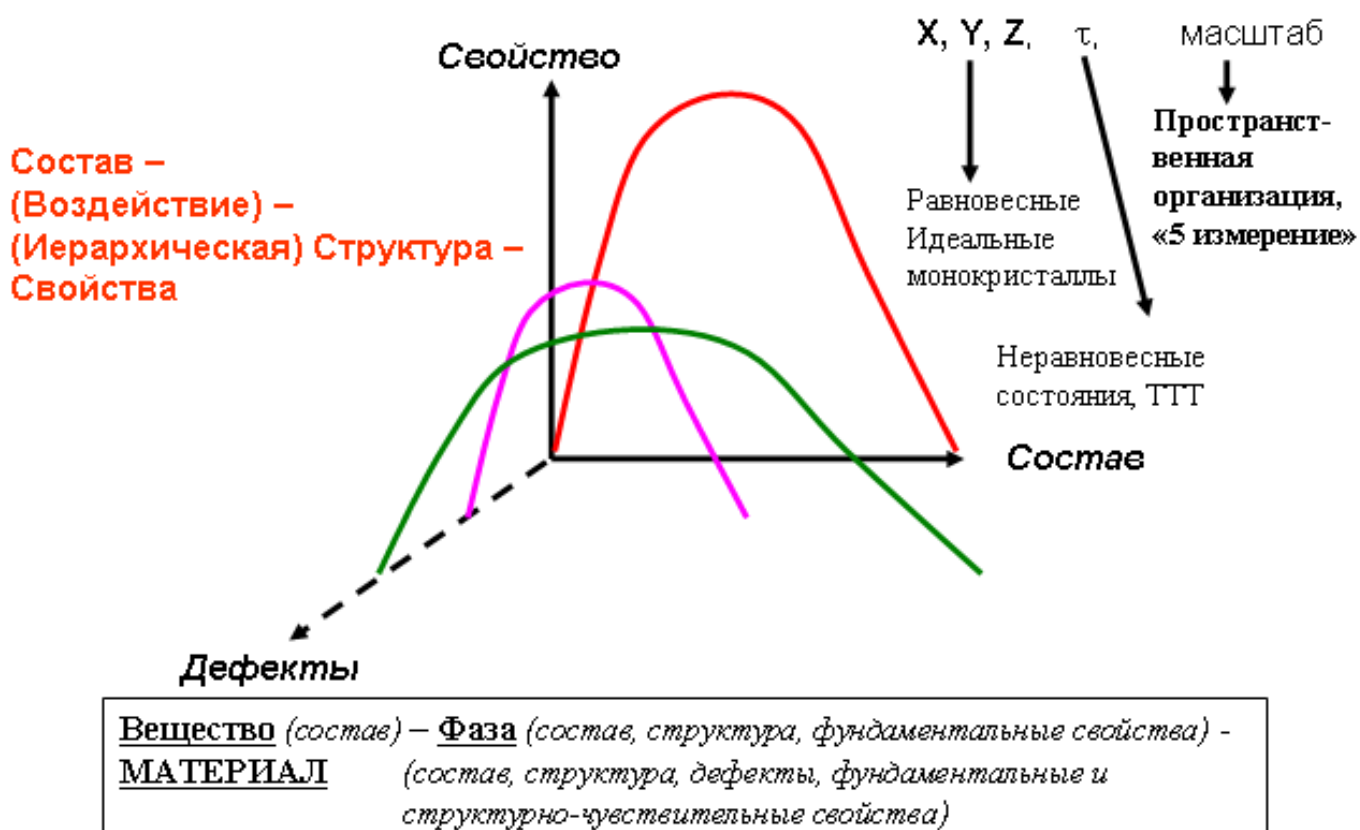
В кристаллах галогенидов щелочных металлов обнаружены и другие, более сложные собственные центры окраски — F -агрегатные электронные центры: F_2 (или M), F_3 (или R), F_4 (или N), представляют собой соответственно два, три и четыре сопряжённых F -центра (т. е. две, три или четыре анионные вакансии, захватившие 2,3,4 электрона); F_2^+ , F_3^+ — ионизованные F_2 - и F_3 -центры и др. Дырочные центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов представлены молекулярными ионами галогена (например, Cl), захватившими дырку (т. е. отдавшими один электрон), занимающими положение двух нормальных ионов (V_k -центр) или положение одного иона (H -центр), которые могут находиться в сочетании с вакансией соседнего катиона (V_F -центр) или двух катионов (V_L -центр). Примесные центры окраски — чужеродные атомы или ионы, внедрённые в кристалл, стекло или др. основу. Примесные атомы и ионы так же, как и другие точечные дефекты, могут захватывать электрон или дырку, в результате чего изменяют полосу поглощения кристалла и его окраску. В большинстве случаев ионы примеси, входящие в наведённые центры окраски, имеют степень окисления, отличную от ионов основы. В кристаллах с примесями обнаружены также центры окраски смешанного типа: F_A -центры и Z -центры. Первые представляют собой F -центры, расположенные рядом с ионом примеси (активатором), вторые — F -центры, связанные с вакансиями и с двухвалентными примесными ионами (Ca, Sr). Наблюдаются также сложные примесные центры окраски, состоящие из двух или более частиц примеси одного или разных сортов.

Отклонения от стехиометрического состава могут достигать значительных величин у, казалось бы, обычных соединений. Реже встречаются случаи с односторонним отклонением от стехиометрического состава, например, области гомогенности с недостатком катионов по сравнению со стехиометрическим составом MX. Так, вюстит Fe_{1-x}O содержит вакансии железа (Рис.4). Идеализированный состав вюстита соответствует структуре NaCl (или MgO).



$$S = k \ln W$$

а.



б.

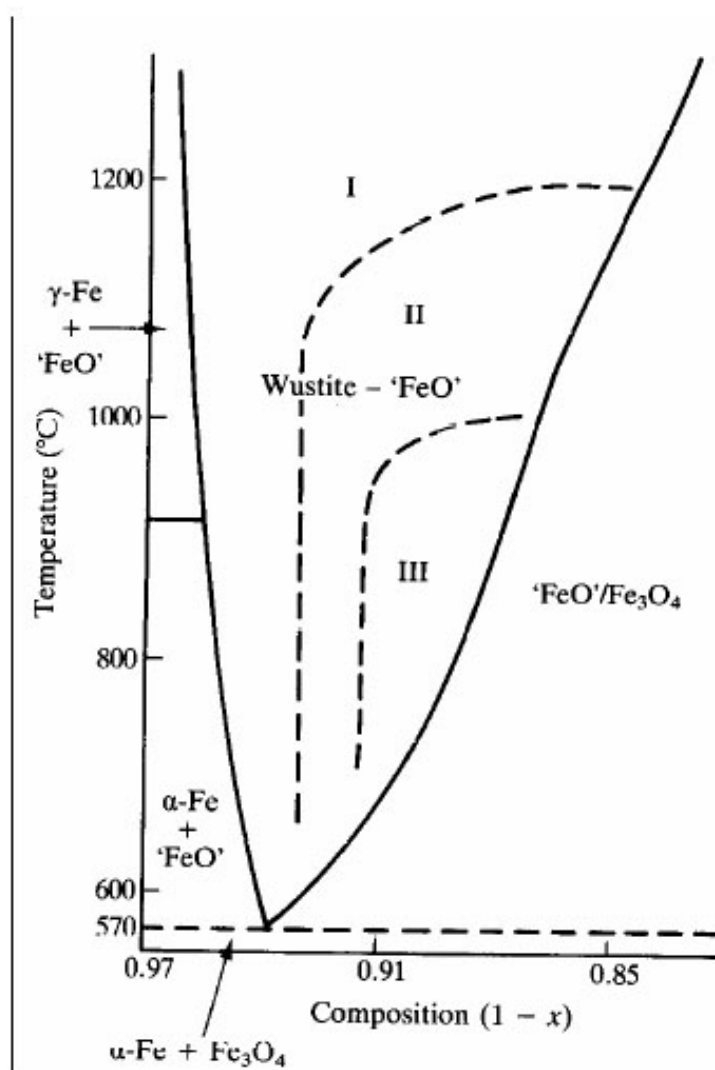
Рис.3. Дефекты в материалах: (а.) существование равновесной концентрации дефектов в реальном кристалле, (б.) обобщенная схема зависимости функциональных свойств от состава материала и концентрации дефектов.

При высоких температурах (около 1400°C) область гомогенности вюстита простирается от $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ (на границе с твердым раствором кислорода в железе) до $\text{Fe}_{0,85}\text{O}$ (на границе с магнетитом Fe_3O_4). Этот оксид устойчив только при температуре выше 570°C , а при более низкой температуре равновесной является смесь твердого раствора кислорода в α -Fe и магнетита. Стехиометрический состав вюстита достигается при прокаливании смеси Fe_{1-x}O и железа при 770°C и давлении 36 - 53 кбар.

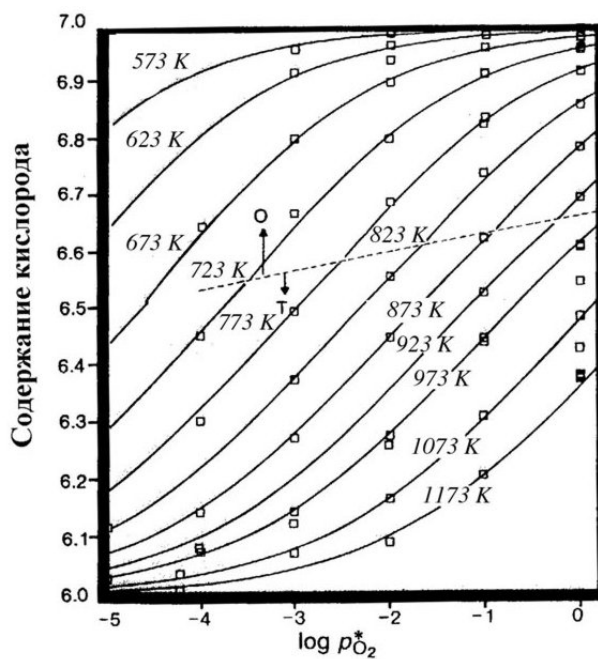
Значительное отклонение от стехиометрического состава является следствием того, что в Fe_{1-x}O помимо вакансий существуют дефекты по Френкелю, при этом вблизи вакансии один из атомов железа смещается из октаэдрической позиции в тетраэдрическую (с образованием второй вакансии в октаэдре). В дальнейшем было выдвинуто предположение об образовании кластеров Коха, содержащих 4 катиона в тетраэдрах и 13 вакансий в соседних октаэдрах (Рис.2, б).

Диоксид урана имеет при высоких температурах большую область гомогенности по кислороду (от $\text{UO}_{1,61}$ до $\text{UO}_{2,26}$), а при низкой температуре его состав практически совпадает со стехиометрическим. Ниже 1125°C происходит образование оксида U_4O_9 с узкой областью гомогенности и постепенным уменьшением области гомогенности фазы UO_{2+x} от $x = 0,24$ при 1125°C практически до $x = 0$ при комнатной температуре. Несмотря на отклонения от идеального флюоритного состава, позиции атомов урана, по-видимому, полностью заняты, а избыточный кислород располагается в пустотах флюоритной структуры (атомы и ионы урана обладают достаточно большим радиусом), при этом в обогащенном кислородом оксиде могут образовываться кластеры из четырех атомов кислорода в междоузлиях и двух кислородных вакансий (Рис.2, б).

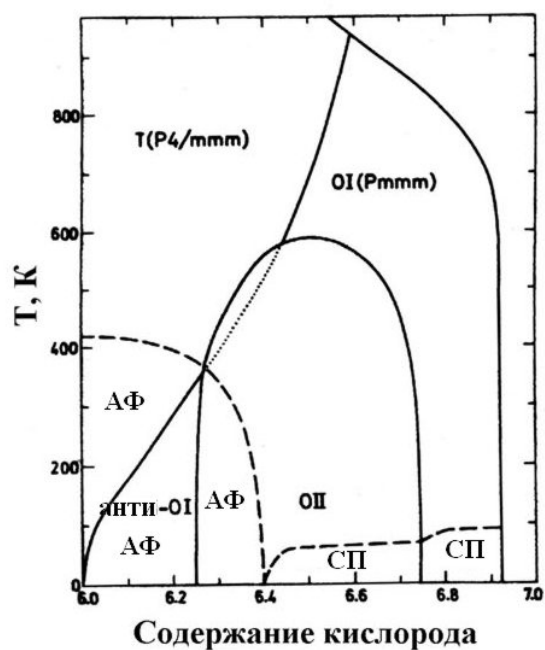
Примером существенно нестехиометрических фаз могут служить монооксиды титана и ванадия, содержащие до 15% вакансий при стехиометрическом составе, и монооксид ниобия, у которого (по сравнению с идеальной структурой типа NaCl) присутствует 25% вакансий и ниобия, и кислорода. У титана и ванадия область гомогенности монооксидов значительно расширяется при высокой температуре. Так, у "монооксида" титана область гомогенности достигает при высоких температурах интервала $\text{TiO}_{0,637} - \text{TiO}_{1,275}$, а у ванадия - от $\text{VO}_{0,855}$ до $\text{VO}_{1,280}$. При понижении температуры происходит образование серий фаз с упорядочением (или частичным упорядочением) вакансий. В TiO стехиометрического состава упорядочение начинается с 1250°C . В области TiO_{1-x} образуется фаза, в которой атомы кислорода заполняют около 2/3 искаженных октаэдрических пустот. У VO_x при 800°C область гомогенности сужается до $\text{VO}_{0,89} - \text{VO}_{1,20}$ и наряду с этим образуется тетрагональная фаза состава $\text{V}_{51}\text{O}_{64}$, в которой присутствуют вакансии ванадия.



а.



б.



в.

Рис.4. Примеры фазовых диаграмм нестехиометрических оксидных систем: а. фазовая диаграмма Fe – O и область стабильности вюстита Fe_{1+x}O , б. Область гомогенности ВТСП-фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по кислороду и возникающие структуры упорядоченных вакансий (в).

Своеобразным рекордсменом являются сверхпроводящие купраты РЗЭ-бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, для которых z изменяется в пределах от 0 до 1, при этом происходит существенное изменение проводящих, сверхпроводящих свойств и образование ряда структур с упорядоченной дефектной структурой (Рис.4).

Линейные дефекты малы в двух измерениях, в третьем они могут достигать длины кристалла или кристаллита (зерна). К линейным дефектам относятся цепочки вакансий, межузельных атомов и дислокации.

Дислокацией называется линейное несовершенство, образующее внутри кристалла зону сдвига за счет смещения небольших участков кристалла с идеальной структурой друг относительно друга (Рис.2, г). Частичное образование дислокаций происходит в процессе кристаллизации, поскольку начальным моментом зарождения дислокации может быть заполнение атомом позиции, аналогичной межузельной. Дислокации образуются в процессе кристаллизации металлов при “захлопывании” вакансий, при наличии инородных включений, около вершин трещин, при прорастании дислокации внутрь кристалла при их росте, а также в процессе пластической деформации и фазовых превращений, концентрируя энергию механических напряжений. Для универсального описания дислокации вводится понятие *вектора Бюргерса*. Для этого сравнивают пути обхода по контуру Бюргерса сначала для дефектного кристалла, а затем – для идеального. Контур замкнут для идеального кристалла (и вокруг любого точечного дефекта), и разомкнут для кристалла с дислокацией, «окантовывая» ее ядро. Разность («невязка») между контурами, то есть вектор смещения, необходимый для замыкания контура в случае наличия дислокации, называют вектором Бюргерса дислокации. Вектор Бюргерса инвариантен при движении вдоль линии дислокации и, таким образом, уникально характеризует этот дефект. Значительная энергия дислокационного дефекта (по сравнению со средней тепловой энергией $\sim kT$, и почти на порядок превосходящая энергию образования точечных дефектов) свидетельствует о том, что дислокации не могут возникать или исчезать только под действием температуры, поэтому они относятся к *неравновесным* дефектам твердого тела.

К основным видам дислокаций относятся краевые и винтовые. Краевая дислокация образуется, если внутри кристалла появляется лишняя полуплоскость атомов, которая называется экстраплоскостью. Условно принято считать, что дислокация «положительна», если она находится в верхней части кристалла и «отрицательна», если находится в нижней части. Особенно важным обстоятельством является способность дислокаций к перемещению внутри материала даже под действием незначительных деформирующих сил. Под воздействием напряжения краевая дислокация может перемещаться по кристаллу (по плоскости сдвига), пока не достигнет границы зерна (блока). При этом образуется ступенька

величиной в одно межатомное расстояние. Скольжение экстраплоскости вдоль плоскости скольжения (с разрывом лишь одного ряда химических связей из многих) можно уподобить перемещению складки на ковре, лежащем на полу, в результате чего весь тяжелый ковер легко может постепенно переместить даже ребенок (правда, лишь при наличии несвойственного детям терпения).

Винтовые дислокации образуются при смещении атомов в одной части кристалла вдоль линии дефекта по отношению к оставшейся части кристалла, в результате чего вокруг дислокации образуется наклонная плоскость в виде «левого» или «правого» геликоида (спирали). В отличие от краевой дислокации, где край неполной атомной плоскости наблюдается внутри кристалла, при образовании винтовой дислокации смещение элементарных ячеек происходит лишь в непосредственной близости от дислокаций. Направление смещения атомов для краевой дислокации перпендикулярно дислокационной линии, а для винтовой дислокации - смещение параллельно. Таким образом, вектор Бюргерса винтовой дислокации параллелен ее линии. Другим характерным отличием винтовой дислокации от краевой является отсутствие определенной плоскости скольжения. Винтовая дислокация может скользить в любой плоскости, проходящей через ее линию, и, более того, менять плоскости скольжения в процессе движения.

Взаимодействие дислокаций сложным образом зависит от расстояния, абсолютных величин и взаимной ориентации относительно друг друга и базиса кристаллической решетки векторов Бюргерса, а также симметрии и химической природы кристаллической решетки. Природа такого взаимодействия – наложение друг на друга полей упругих напряжений, существующих около дислокаций. Поскольку знак механического напряжения (т.е. растяжения или сжатия в случае краевой дислокации) меняется при обходе вокруг дислокационной линии, то в зависимости от расположения дислокации могут как отталкиваться, так и притягиваться друг к другу. В случае притяжения дислокации приближаются друг к другу и образуют устойчивые конфигурации (или аннигилируют). Для краевых дислокаций – это выстраивание их вертикально друг над другом с образованием *дислокационной стенки* (Рис.2). В случае двух винтовых дислокаций устойчивым будет их крестообразное расположение в плоскости. Параллельные винтовые дислокации с сонаправленными векторами Бюргерса и краевые дислокации, находящиеся в одной и той же плоскости скольжения, отталкиваются. Отталкивание однотипных дислокаций, скользящих в одной плоскости – причина деформационного упрочнения (наклепа) материала: сперва металл деформируется легко (происходит скольжение имеющихся дислокаций и генерация новых), затем заметно упрочняется (плоскости скольжения оказываются переполненными отталкивающимися дислокациями, поэтому для их перемещения приходится прикладывать

все большие усилия) и, наконец, становится хрупким. При нагревании дислокации выстраиваются в стенки и разбивают кристалл на отдельные блоки, свободные от дефектов, то есть начинается процесс *рекристаллизации*.

Нарушенная область кристаллической решетки в ядре дислокации служит своеобразным каналом, по которому атомы могут достаточно быстро мигрировать на заметные расстояния, что обеспечивает быстрые пути диффузии в материале. Вдоль дислокаций скорость диффузии на несколько порядков выше, чем через кристаллическую решетку без дефектов. Дислокации служат местом концентрации примесных атомов, в особенности примесей внедрения, так как это уменьшает искажения решетки. Примесные атомы образуют вокруг дислокации зону повышенной концентрации, которая мешает движению дислокаций и упрочняет металл. Концентрация дефектов и примесей около края экстраплоскости (см. выше) способствуют тому, что именно дислокационная линия становится наиболее вероятным местом возникновения зародыша новой фазы. Винтовые дислокации могут быть причиной образования модификаций с более сложным чередованием слоев (политипов), чем в обычных стабильных фазах. Дислокации наряду с другими дефектами участвуют в процессах фазовых превращений, рекристаллизации, служат центрами выделения второй фазы из твердого раствора.

Двумерными дефектами являются границы между участками кристалла, повернутыми на разные (малые) углы по отношению друг к другу; а также границы двойников, дефекты упаковки, границы электрических и магнитных доменов, антифазные границы, границы включений другой фазы, границы зёрен. Многие из поверхностных дефектов представляют собой ряды и сетки дислокаций, а совокупность таких сеток образует в поликристаллах границы зёрен.

Помимо локальных искажений кристаллической решетки взаимодействие точечных дефектов может привести к «коллективным» структурным изменениям, в частности, к образованию *сверхструктуры* или *структуры сдвига* (Рис.2, в). Первая возникает путем ассимиляции вакансий или внедренных атомов, когда одинаковые по заряду дефекты стремятся занять более удаленные друг от друга позиции, но по мере увеличения их концентрации отталкивающие силы заставляют дефекты занимать вполне определенные кристаллографические узлы. При некоторой концентрации вакансии или внедренные атомы полностью упорядочиваются с образованием сверхструктуры. Естественно, что упорядоченные дефекты «связывают» друг друга; они значительно менее подвижны, чем неупорядоченные и, строго говоря, не могут рассматриваться как дефекты во вновь возникшем кристаллографическом порядке. В качестве дефектов теперь выступают любые нарушения сверхструктуры, а не основной структуры, существовавшей первоначально.

В ряде оксидных кристаллов упорядочение дефектов происходит путем перегруппировки координационных полиэдров, в результате чего уменьшается отношение кислород/металл внутри некоторых плоскостей кристалла, которые можно рассматривать как *плоскости кристаллографического сдвига*. Плоскость кристаллографического сдвига является поверхностью соприкосновения двухмерных блоков кристалла, имеющих более или менее неизменную идеальную структуру. Состав кристалла в целом определяется двумя факторами: толщиной двухмерных блоков с ненарушенной структурой и характером перегруппировки координационных полиэдров в плоскостях сдвигов. Таким образом, плоскости кристаллографического сдвига возникают при упорядочении дефектов с образованием новых фаз, структуру которых можно рассматривать как содержащую блоки идеальной структуры, соответствующей строению соединения-прототипа. Впервые они были описаны для оксидов молибдена и вольфрама состава промежуточного между диоксидами и триоксидами, а также оксидов титана и ванадия. В основе структур оксидов молибдена и вольфрама лежит триоксид рения с кубической структурой, и образование этих и других подобных фаз можно рассматривать как "кристаллографический сдвиг" блока структуры ReO_3 , приводящий к уничтожению точечных дефектов - вакансий кислорода или междоузельных атомов металла, которые занимают позиции, соответствующие центрам пустот в структуре-прототипе.

Решетка ReO_3 состоит из кислородных октаэдров, центры которых заняты металлическими ионами и которые связаны друг с другом вершинами. Под воздействием напряжения сдвига часть структуры может сместиться так, что соседние октаэдры будут связаны между собой не только вершинами, но и ребрами. Предполагается, что анионные вакансии, появляющиеся при потере кислорода, упорядочиваются в стенки, вдоль которых происходит кристаллографический сдвиг с аннигиляцией вакансий. Поскольку аннигиляция вакансий может происходить лишь при высокой концентрации последних, сдвигу должно противодействовать образование сверхструктуры, что часто наблюдают экспериментально. В другой модели, как и в предыдущем случае, первичным процессом является возникновение беспорядочно распределенных кислородных вакансий. При некоторой критической (возможно очень низкой) концентрации вакансии собираются в плоские диски; контуры этих дисков представляют собой дислокации, которые благодаря действующим вдоль них напряжениям распространяются (переползают), захватывая новые вакансии. Образующаяся при этом плоскость является плоскостью сдвига. В отличие от первой модели здесь для возникновения структуры сдвига не требуется высокой концентрации анионных вакансий. Плоскости сдвига могут зарождаться не только на поверхности восстанавливаемого кристалла, но и в глубине его. Согласно третьей модели в процессе восстановления оксида с

поверхности кристалла «испаряется» плоскость кислородных ионов, после чего соседние ряды катионов и анионов коллективно мигрируют в октаэдрические пустоты структуры. При этом плоскость сдвига зарождается на поверхности кристалла, а последующая кооперативная диффузия рядов МО приводит к проникновению ее вглубь кристалла. Продолжающееся восстановление ведет к многократному повторению этого процесса и, следовательно, к повышению концентрации плоскостей сдвига, упорядочение которых предопределено их происхождением. За счет уплотнения структуры в параллельных плоскостях соотношение М:О увеличивается и в зависимости от направления кристаллографического сдвига и толщины блока структуры происходит образование соединения того или иного состава.

Наиболее часто встречаются структуры с плоскостями сдвига (100), (120) и (130). В первых двух случаях идеальный состав образующегося промежуточного оксида выражается формулой M_nO_{3n-1} , в третьем M_nO_{3n-2} (n - толщина блоков). К группе оксидов с плоскостями сдвига (120) относятся оксиды молибдена состава Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} . Если плоскость кристаллографического сдвига (130), то общая формула оксидов становится M_nO_{3n-2} . Эти оксиды найдены в системе вольфрам-кислород и первая упорядоченная фаза имеет состав $W_{50}O_{148}$, однако фазы с переменным размером блоков (дефекты Уодсли) обнаруживаются в WO_{3-x} уже при $x = 10^{-4}$. В случае плоскости кристаллографического сдвига (100) образуются также фазы M_nO_{3n-1} ($n = 2, V_2O_5; n = 3, Nb_3O_7$). Помимо одномерного кристаллографического сдвига возможен двух- и трехмерный сдвиг. Следствием двухмерного сдвига является разделение кристалла на прямоугольные колонки размером $m \times n \times \infty$ (где m и n — число элементарных октаэдров, образующих структуру). В результате трехмерного сдвига кристалл разбивается на блоки размером $m \times n \times p$, соединенные друг с другом плоскостями сдвига. Очевидно, что образование двухмерных и блочных структур сдвига расширяет возможности получения упорядоченных фаз с близким атомным соотношением компонентов и, соответственно, с очень малым различием термодинамических свойств. Соединения, содержащие блоки структуры, более многочисленны. Состав этих соединений отвечает формуле $M_{mn}O_{3mn-m-n}$. Классические методы, применявшиеся для изучения фазовых диаграмм, оказались не всегда удобными для идентификации соединений с близкой структурой, образующих гомологические ряды. Например, использование метода дифференциального термического анализа не позволило определить области существования и состав оксидов гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} . На фазовой диаграмме системы титан-кислород, предложенной в свое время Эрлихом, вместо ряда близких по составу оксидов указывались фазы с широкими областями гомогенности, и лишь после улучшения методики рентгенофазового анализа широкие области гомогенности были разбиты на серии дискретных фаз.

В структурах многих сложных оксидов можно условно выделить фрагменты с различным строением и даже химическим составом, например, блоки перовскита (CaTiO_3), хлористого натрия (NaCl) и флюорита (CaF_2) или отдельные слои, чередующиеся вдоль большего периода элементарной ячейки. Необходимым условием образования подобных структур является геометрическая соразмерность чередующихся фрагментов. В качестве простейшего примера можно привести соединения, образующиеся в системе $\text{SrTiO}_3\text{-Sr}_2\text{TiO}_4$. Структуры обоих соединений можно условно представить как сочетание слоев SrO ; TiO_2 ; SrO ; TiO_2 - в первом случае (структура перовскита) и SrO ; TiO_2 ; SrO ; SrO ; TiO_2 ; SrO ; SrO - во втором (структура типа K_2NiF_4). Однако возможно и образование упорядоченных фаз промежуточного состава $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, в этом случае чередование слоев SrO и TiO_2 будет промежуточным между Sr_2TiO_4 и SrTiO_3 . Следует отметить, что строение двух расположенных рядом слоев SrO соответствует структурному фрагменту NaCl , поэтому структуру данных сложных оксидов можно рассматривать как состоящую из блоков " NaCl " и " SrTiO_3 ". Такой подход позволяет прогнозировать новые соединения с подобными структурами, что является особенно важным для создания новых материалов с уникальными физическими свойствами, в частности, этот подход оказался чрезвычайно продуктивным в случае высокотемпературных сверхпроводников.

Структуру многих соединений можно рассматривать как чередование слоев плотнейшей шаровой упаковки (Рис.2). В этом случае полиморфизм связан с нарушением порядка чередования слоев, возможно также образование новых фаз за счет пропуска части слоев плотнейшей упаковки. Рассмотрим кристалл, образованный последовательными атомными слоями A , B и C и содержащий плоскость, в которой имеются нарушения в построении кубической (... $ABCABC$...) или гексагональной (... $ABABAB$...) плотноупакованных структур. Если последовательность слоев имеет вид ... $ABABABCBBC$..., нарушение построения наблюдается там, где вместо чередования слоев, свойственного гексагональной структуре, вследствие «ошибки» в размещении атома при построении слоя, чередование слоев становится характерным для кубической структуры. Порядок размещения в последующих слоях остается нормальным. Дефект упаковки имеет вид длинной полосы, простирающейся от одного конца кристалла к другому. Поскольку наличие дефекта упаковки связано со смещением атомов в плоскости слоя относительно кромки дефекта, полоса дефекта упаковки «стянута» с боков двумя дислокациями. Отталкивание этих дислокаций компенсируется поверхностным натяжением дефекта упаковки, которое стремится уменьшить ширину дефекта, поскольку, фактически, дефект упаковки – это двухмерная вставка новой фазы в кристалле, с четко выраженной межфазной границей.

Двойникование (Рис.2, в) связано с образованием областей с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры, специфической чертой которого является зеркальное отражение атомной структуры материнского кристалла в определенной плоскости (плоскости двойникования), либо поворот структуры матрицы вокруг кристаллографической оси (оси двойникования) на некоторый угол, постоянный для данного вещества, либо другие, более сложные, преобразованиями симметрии. Двойникование происходит в процессе роста кристаллов из-за нарушений в укладке атомов при нарастании атомного слоя на зародыше или на готовом кристалле (дефекты упаковки), а также при срастании соседних зародышей (двойники роста). Двойникование происходит также благодаря деформации при механическом воздействии на кристалл, особенно для ферроэластичных фаз (механические двойники), при быстром тепловом расширении и сжатии, при нагревании деформированных кристаллов (двойники рекристаллизации), при переходе из одной модификации кристалла в другую (мартенситное превращение, сплавы с памятью формы, окисление высокотемпературных сверхпроводников). Двойникование осуществляется часто послойным скольжением атомных плоскостей, так что каждый атомный слой последовательно смещается на долю межатомного расстояния, при этом все атомы в двойниковой области перемещаются на длину, пропорциональную их расстоянию от плоскости зеркального отражения. Механические двойники образуются в тех случаях, когда деформация скольжением в направлении приложенной силы затруднена. Если однородность структуры монокристалла нарушена многочисленными двойниковыми образованиями, то его называют полисинтетическим двойником. В кристаллах сегнетоэлектриков двойниковые образования являются одновременно сегнетоэлектрическими доменами.

Границы раздела представляют собой переходную область шириной до нескольких десятков межатомных расстояний, в которой решетка одного зерна, имеющего определенную кристаллографическую ориентацию, переходит в решетку другого зерна, имеющего иную кристаллографическую ориентацию, как правило, с искажением кристаллических решеток. В зависимости от величины искажения (Рис.2) границы включений могут быть когерентными, полукogerентными (образование дислокаций несоответствия) и неkoгерентными (при большой разнице параметров решеток или химической природы фаз включения и матрицы). Обычно зерна в поликристаллическом материале не соответствуют по форме и структуре кристаллу, поскольку обычно огранены поверхностями, которые имеют скорее случайную форму, нежели соответствуют хорошо выраженным граням кристалла. На границах зерен наблюдается повышенная концентрация дислокаций (зернограницных дислокаций, дислокационных стенок и пр.) и примесей, что еще больше нарушает правильный порядок расположения атомов. Значительное число

атомов границы принадлежит только одному зерну, что означает присутствие большого количества оборванных связей на границе и делает ее похожей на поверхность кристалла. По этой причине граница может нести электрический заряд (в ионном кристалле) и служить местом *сегрегации* (аккумулирования) примесей. Развитие сегрегации на границе зерен приводит к тому, что именно это место с неизбежностью станет центром роста новой фазы. Материал на границах зерен характеризуется большей реакционной способностью, а иногда даже отличается от самих зерен по химическому составу вследствие увеличения или, наоборот, уменьшения концентрации примесей в этой области. Нарушенная на границе кристаллическая решетка предоставляет атому для перемещения гораздо больше свободных мест, чем объем зерна, поэтому диффузия по границам зерен обычно превалирует над объемной диффузией и обеспечивает быстрые пути диффузии, необходимые для твердофазной реакции, спекания и т.д.

Если рассмотреть каждое зерно при большом увеличении, то окажется, что внутри него имеются участки с размерами 0,1-1 мкм (их называют субзернами или областями когерентного рассеяния), разориентированные друг относительно друга на угол до $\sim 10^0$ (малоугловые границы). Такая структура называется блочной или мозаичной. Граница такого типа, называемая *границей наклона*, состоит из стенки краевых дислокаций. Если две части кристалла повернуты на небольшой угол относительно оси, перпендикулярной границе зерен, а не относительно оси, лежащей в плоскости границы раздела, образуется *граница кручения*. Такая граница образована сеткой винтовых дислокаций. Избыточная межфазная энергия границы обусловлена упругой энергией составляющих границу дислокаций, причем эта энергия локализована в узком слое толщиной, сопоставимой с расстояниями между дислокациями в стенке, по обе стороны от границы. Свойства материала будут зависеть как от размеров блоков и зерен, так и от их взаимной ориентации. В то же время границы между зернами являются *высокоугловыми*, так как кристаллографические направления в соседних зернах образуют углы, достигающие нескольких десятков градусов. При определенных значениях углов разориентации зерен может создаться ситуация, когда на границе появляется довольно много атомов, принадлежащих обоим зернам, причем эти атомы образуют правильную периодическую сетку. Высокоугловые границы такого типа называют *специальными границами*, чем подчеркивается уникальность соответствующей ориентации зерен; энергия таких границ довольно мала и быстро возрастает даже при малых отклонениях от благоприятной ориентации.

Трехмерные, или объемные, дефекты - это макродефекты, которые представляют собой изолированные в кристалле участки объема, существенно превышающие объем элементарной ячейки. К объемным дефектам относятся скопления вакансий, образующие

поры и каналы; декорирующие частицы, оседающие на различных дефектах, скопления примесей в виде секторов и зон роста, трещины, дендриты, включения других кристаллов, газов, жидкостей и т.д. К дефектам, которые практически невозможно описать в простейшей геометрической модели «плоскостей» и «упаковок», по всей видимости, можно отнести флуктуации состава, возникающие в результате спиnodального распада и характеризующиеся наличием диффузной границы между соседними областями матрицы.

Таким образом, при получении того или иной фазы всегда остается «память» о предыстории ее получения, отражающаяся в наличии многочисленных дефектов на различных уровнях организации структуры.

Вопросы

1. В чем различия между понятиями «элемент», «вещество», «изотоп», «изомер», «химический индивид», «фаза», «бертоллид», «дальтонид», «твердый раствор», «материал»?
2. Что выражают химический и фазовый состав материалов? Что такое «агрегатное состояние», «аллотропия», «полиморфизм», «политипия»?
3. Для каких типов веществ действуют законы кратных соотношений и закон постоянства состава?
4. Что выражают фазовые диаграммы?
5. Каковы необходимые и достаточные условия отнесения кристалла к «идеальному», «совершенному», «реальному», «дефектному», «равновесному» типу кристаллов, к «квазикристаллу»?
6. Какие дефекты относятся к равновесным и неравновесным?
7. Какие дефекты называют точечными, протяженными, нульмерными, одномерными, линейными, двумерными, трехмерными, объемными? Придумайте альтернативные варианты классификации дефектов.
8. Какого цвета «F-центры» в галогенидах щелочного металла? Объясните, из-за чего возникает такая окраска?
9. Докажите, что в кристаллах должна существовать равновесная концентрация дефектов. Почему в координатах логарифм концентрации – обратная температура концентрация дефектов по Шоттки или по Френкелю выражается прямой линией? Может ли в кристалле существовать равновесная концентрация дислокаций?
10. С чем может быть связано существование у фазы односторонней области гомогенности?

11. Что такое плоскости кристаллографического сдвига? Как они возникают? Для каких оксидов типично наличие плоскостей кристаллографического сдвига? Как наличие таких дефектов может модифицировать диаграмму состояния?
12. Что такое «гомологи» и структуры страдания? Что такое сверхструктура?
13. Каковы причины возникновения дислокаций? Какой тип энергии «запасается» в дислокациях? Какие существуют типы дислокаций? Как дислокации взаимодействуют друг с другом? Что такое дислокационная стенка и источник Франка-Рида? Что такое вектор Бюргерса? Какова роль дислокаций? Какова взаимосвязь дислокаций и точечных дефектов?
14. Что такое дефекты упаковки? Связаны ли дефекты упаковки с дислокациями?
15. Как происходит процесс двойникования в кристаллах?
16. В чем различие между когерентными, полуккогерентными и некогерентными включениями?
17. Какие существуют типы межкристаллитных границ? Что такое малоугловые и специальные границы? Какова роль межкристаллитных границ в реализации тех или иных свойств, химических и фазовых превращений в материале?
18. Что такое мозаичная структура кристалла? Какие дефекты могут находиться на границах областей когерентного рассеяния и почему? Как можно оценить размер ОКР?
19. Какая морфология материала реализуется при спинодальном распаде? Можно ли считать такие области флуктуаций состава областями когерентного рассеяния и почему?
20. Чем бертоллид отличается от дальтонида? Все ли дальтонида являются «точечными» фазами? Всегда ли твердый раствор является бертоллидом? Какие дефекты могут приводить к образованию бертоллида? Какие дефекты может содержать дальтонид? Являются ли клатратные соединения дальтонидами или бертоллидами?
21. Что вкладывается в понятие «топохимическая память»?

Литература

1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
2. Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
3. В.И.Фистуль. Физика и химия твердого тела, т.1,2. М.: Металлургия, 1995.
4. Ч.Н.Р.Рао, Дж.Гополакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990.
5. Л. ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975.
6. О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
7. У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.

8. Ю.Д.Третьяков. Твердофазные реакции.М.: Химия, 1978.
9. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев. Современная кристаллография. Т.1-4. М.: Наука, 1980.
10. Дж.Блейкмор. Физика тв.тела. Мир, Москва, 1988, С.325 [J.S.Blakemore. Solid State Physics. Cambridge University Press, England, 1985]
11. Ковба Л.М. Дефекты в кристаллах и структурная гомология. М.: Знание, 1988. № 9.
12. Бюрен Х. Г. ван, Дефекты в кристаллах, пер. с англ., М., 1962;
13. Халл Д., Введение в дислокации, пер. с англ., М., 1968;
14. Гегузин Я. Е., Макроскопические дефекты в металлах, М., 1962;
15. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.

1.2. МАТЕРИАЛ

При рассмотрении различных веществ и реальных фаз, которые в конденсированном состоянии содержат дефекты, складывается впечатление, что существует набор критериев и параметров, обуславливающих возможности практического использования таких фаз, причем эти критерии могут существенно отличаться от тех, которые «чистый» химик использует для оценки ценности полученного им результата. Согласно определению, данному И.В. Тананаевым «Материал – это вещество, обладающее свойствами, которые предопределяют то или иное его практическое применение». Несколько простых примеров приведены на Рис.5 и в Табл.1.

Вода, одно из самых обычных и распространенных веществ на Земле, – это не только универсальный растворитель, не только лед и снег... «Тяжелая вода» - это необходимый *материал*, используемый на атомных электростанциях. Фосфорная кислота – это не только компонент удобрений и одна из разрушающих зубную эмаль составляющих кока-колы... Ее кислые соли – уникальные *материалы*, способные осуществлять перенос заряда не за счет электронов, а за счет протонов, а еще – и это известно практически каждому – фосфаты кальция составляют основу нашего скелета и поэтому являются перспективными *биоматериалами*. Вездесущий карбонат кальция – это тоже не только школьный мелок, но и компонент *биоматериалов* и биоккомпозитов, встречающихся в природе, например, в виде минерализованных скелетов морских организмов.

Одним из первых типов веществ (элементов), с которыми столкнулось человечество, были металлы, они же входят в состав и современных материалов. Иодид серебра, к слову, тоже проводник тока, как и некоторые фосфаты, проводит за счет рекордной подвижности ионов серебра, а еще он же используется как светочувствительный слой в фотографии, в стеклах, меняющих свою прозрачность в зависимости от освещения (фотохромных стеклах), а также как вещество, способствующее образованию дождевых капель при модном сейчас способе искусственного разгона облаков. Таким образом – иодид серебра – компонент практически важных *материалов*.

Благородные платина и палладий – не только, как и серебро, драгоценные металлы в ювелирных украшениях. Они «нашли себя» совсем в другой области – это уникальные катализаторы, особенно в виде различных кластерных соединений. Железо – это не только сталь (конструкционный материал). Если получить невидимые невооруженным глазом ориентированные в одном направлении нити железа (нанонити), то они могут составить основу современных носителей информации со сверхвысокой плотностью записи.

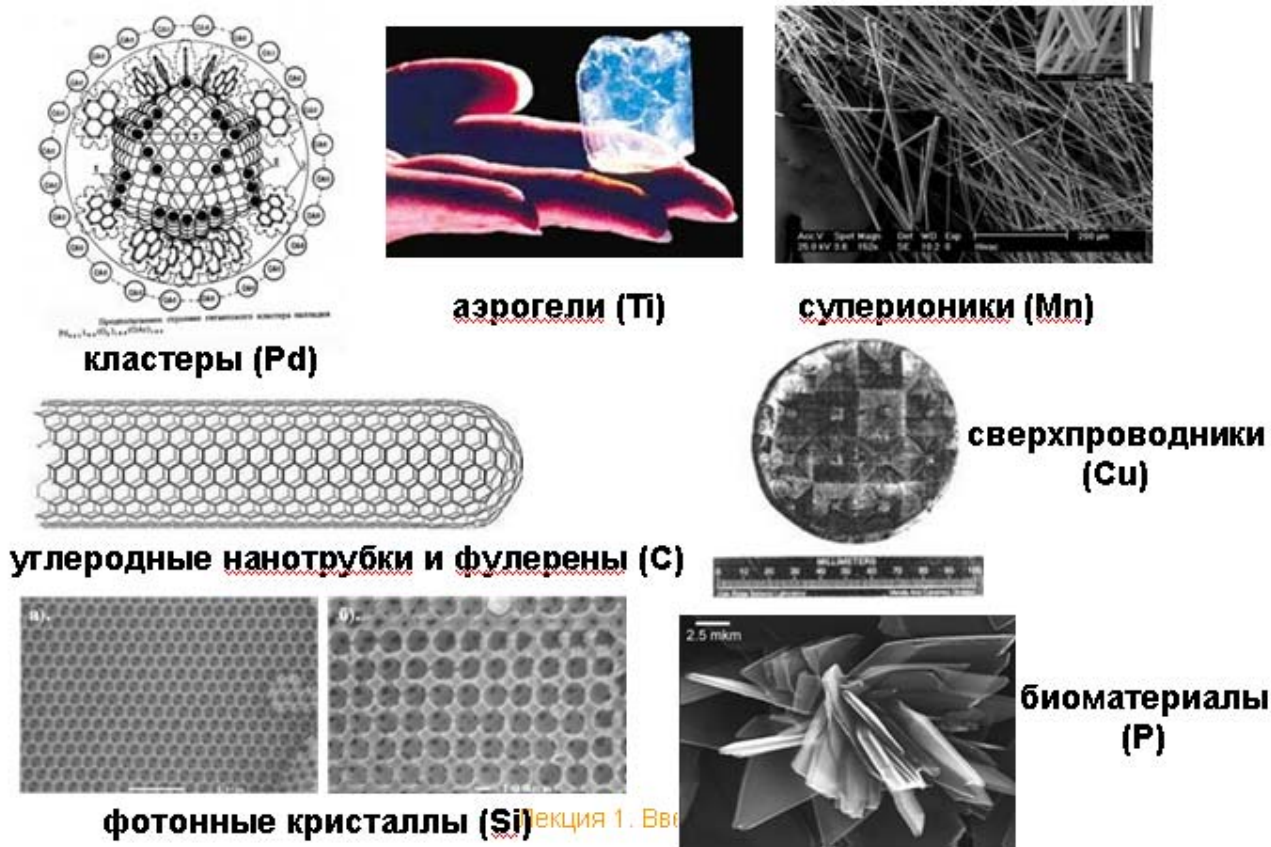


Рис.5. Химические элементы и материалы

Таблица 1. Вещества и материалы.

Вещество	Материал	Применение
вода	H_2O (жидк.)	Растворитель, рабочее тело паровых машин, переносчик тепла в замкнутых контурах атомных электростанций
	D_2O (жидк.)	Замедлитель нейтронов
Фосфорная кислота	H_3PO_4	Компонент удобрений
	Кислые фосфаты	Протонные проводники
	Гидроксилапатиты	Конструкционные биоматериалы
Карбонат кальция	$CaCO_3$	Биоматериалы
Иодид серебра	AgI	Оптические материалы
		Суперионный проводник
		Фоточувствительные слои
		Фотохромные стекла
		Центры конденсации капель дождя
Платина	Pt	Катализаторы (черни)
Железо	Fe	Антикоррозионные покрытия
		Конструкционный материал
Медь	Купраты	Магнитные нанокompозиты
Марганец	Манганиты	ВТСП-материалы
		КМС-материалы

Кобальт	Кобальтиты	Катализаторы Топливные элементы (мембраны)
Алюминий	Алюминаты	Фарфор, керамика Теплоизоляционные материалы СДГ, глины (двумерные нанореакторы), гибридные материалы, энтеросорбенты Суперионные проводники
Na, K	Жидкий сплав	Теплоноситель первого контура АЭС
Углерод	Углеродные нанотрубки Графит Пенографит Алмаз Фуллерены Стеклоуглерод Полиацетилен	Нанoeлектроника, космический лифт Подшипники и тоководы Изолирующий материал Металлообработка и диэлектрические подложки (пленки) Нанoeлектроника Барьерные материалы Органический полупроводник, преобразование солнечной энергии
Титан	Ti Нанодисперсные частицы TiO ₂ Аэрогели и нанотрубки	Биоимплантаты Титановые белила Теплоизоляционные материалы Фотокатализ
Si	Si Кварцевое стекло (SiO ₂) Альфа-кварц Микросферы	Полупроводниковая электроника Оптика Пьезоэлементы Фотонные кристаллы
Селен	Аморфный Se	Аморфные полупроводники
Сера	SF ₆	Газообразный изолятор

Медь, известная еще во времена бронзового века, это не только сплавы, но и - в виде сложных оксидов со структурой кислороддефицитного перовскита – обширное семейство перспективных материалов с удивительным свойством высокотемпературной сверхпроводимости. Марганец – не только «химический хамелеон» и универсальное народное средство «марганцовка» (перманганат калия), но и основа одномерных суперионных проводников с туннельной структурой, полученных недавно в виде неорганических волокон – нитевидных кристаллов. Соединения алюминия – в виде белой глины (каолина) - используется не только гончарами для изготовления тончайшего фарфора; глины являются также важным сорбентом и используются в медицине («Маалокс» и «Смекта»), на их основе пытаются создать новые поколения люминесцентных и гибридных материалов.

Неметаллические элементы и их соединения, естественно, имеют свои особенности и свои ареалы применения. Так, углерод – не только органические соединения. Это графит и его соединения внедрения, которые используются в виде тоководов и во многих химических элементах питания, а также для подшипников и - в виде пенографита – как теплоизолирующие материалы. Стеклоуглеродные плитки защищали от высоких температур

корпус “Бурана”, советского космического корабля многоразового использования. А еще есть сверхпроводящие фуллереноиды, сверхпроводящий полиацетилен, углеродные нанотрубки с уникальными свойствами нанореакторов и потенциальных «армирующих волокон»... Алмаз – самый твердый материал – это тоже углерод; а в виде диэлектрических алмазных пленок – важнейший материал микроэлектроники.

Титан, принадлежащий той же, что и углерод, группе короткопериодного варианта периодической системы элементов, – это не только титановые белила и дымовые завесы, но и аэрогели – полупрозрачные легкие вещества-изоляторы, которые содержат до 98% пор.

Кремний – это не только кварцевый песок, но и оконное стекло, а в виде контролируемо легированных кристаллов – наиболее распространенный материал полупроводниковой техники, в виде гидротермально выращенных монокристаллов альфа-кварца – типичный пьезоэлемент многих научных и бытовых приборов, а в виде упорядоченных микросфер – новое поколение материалов для фотоники (фотонные кристаллы).

Сера, как и железо, один из самых древних материалов. А ее «родич» селен, причем в стеклообразном виде – представитель перспективного класса *материалов* – аморфных полупроводников, используемых в лазерных принтерах, фотокопировальных аппаратах и т.д. Гексафторид серы известен как газообразный изолятор. Примеры можно продолжать бесконечно...

С точки зрения химии, все рассмотренные выше примеры – это различные вещества, причем зачастую «грязные», то есть, на самом деле, многофазные смеси, в которых фазы представляют собой вещества одного и того же или разного химического состава, находящиеся в различных аллотропных формах и кристаллических модификациях с химическими и кристаллическими «несовершенствами» и т.д. Тем не менее, именно такие объекты исследований вызывают часто наибольший практический интерес. Таким образом, мы открываем для себя новую науку. Не просто химию – науку о том, как синтезировать вещество и сделать это не только экспериментально, но и «на кончике пера», на основе известных закономерностей. Не просто физику – науку о сложных физических явлениях и свойствах полученных химиками веществ. Мы открываем, да просто сталкиваемся с необходимостью иметь науку о материалах.

Наука о материалах (Materials Science) – это современная междисциплинарная область знаний о получении и свойствах веществ, обладающих практическими-важными физическими, химическими или биологическими свойствами, которая включает в себя фундаментальные знания по химии, физике, математике и механике, биологии и медицине, а также богатейший опыт их использования в конкретных практических ситуациях.

Еще один пример того, насколько сложной и многогранной является наука о материалах, приведен на обложке этой книги. Изображенные на картинке кристаллы представляют собой по химическому составу смешанный купрат иттрия и бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, находящийся на серебряной подложке. И если серебро – издавна известный металл, то соединения такого сложного состава, как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, содержащие медь в необычной степени окисления +3, достаточно экзотичны, что, впрочем, типично для многих современных материалов. Важным является то, что кристаллы обладают определенным размером, формой и взаимным расположением, а также то, что они, очевидно, внедрены в подложку, которая сама обладает определенной структурой – рельефом поверхности. Таким образом, речь идет о *композитном* материале с определенной *микроструктурой*. Его компоненты тщательно подобраны, поскольку серебро является одним из немногих, если не единственным, металлом, не взаимодействующих с купратами. Если добавить, что кристаллы обладают свойством высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), становится понятным, что показан один из перспективных типов *функциональных* материалов – двусло-текстурированная толстая пленка ВТСП. Отдельный вопрос связан с происхождением полос на поверхности кристаллов, которые представляют собой двойниковые *дефекты* и возникают из-за *нестехиометричности* сверхпроводящего купрата по кислороду, являющейся его важной особенностью, предопределяющей ряд практически ценных физико-химических свойств. Кислородная нестехиометрия, в свою очередь, предопределяется особенностями кристаллической структуры, схематически показанной на той же картинке, то есть является *структурно-обусловленной*. Действительно, структура такой сверхпроводящей фазы – это фактически простейшая структура перовскита, в которой кристаллизуется огромное число известных фаз. Однако в данном случае три перовскитных блока с различными катионами в центре объединяются в одну, утроенную, элементарную решетку, в которой отсутствует часть атомов кислорода, а образовавшиеся вакансии (дефекты структуры) определенным образом упорядочиваются.

Сам внешний вид кристаллов говорит о многом – наличие двойниковых дефектов подтверждает, что кристаллы прошли стадию окисления и обладают сверхпроводящими свойствами, а также то, что они ориентированы совершенно определенным образом – с осью

«с», направленной строго вверх, и осями «а» и «b», расположенными параллельно соответствующим граням кристалла. Именно такое, достигнутое искусственно, расположение кристаллов наиболее выгодно с точки зрения реализации транспортных сверхпроводящих свойств из-за высокой кристаллографической анизотропии сверхпроводников. Кристаллы окружены дисперсными зелеными частицами; это обычный цвет фазы Y_2BaCuO_5 , являющейся полупродуктом при кристаллизации сверхпроводящей фазы из расплава за счет перитектической реакции – одного из механизмов образования крупнокристаллических многокомпонентных материалов.

Столь много ценной информации (идентификация фазы, ее ожидаемый химический состав, ориентация кристаллитов) было получено с помощью одного из наиболее простых, первичных методов исследования материалов – оптической микроскопии в поляризованном свете. Электронная микроскопия (см. вставку в верхней правой части рисунка), не позволяет в данном случае увидеть двойниковые дефекты, однако дает возможность проанализировать при большем увеличении ростовые особенности кристаллов, поскольку оптическая микроскопия имеет естественный предел увеличения (около 1000-крат), а современные растровые электронные микроскопы позволяют получить увеличения до десятков тысяч раз. Энерго-дисперсионный спектр, также приведенный на картинке (вставка внизу слева) дает возможность количественно проанализировать локальный химический состав фаз с разрешением в 3-5 микрон. Таким образом, использованный стандартный набор методов анализа комплиментарен и, в то же время, эти методы независимо друг от друга подтверждают информацию об объекте исследований. Подобная тактика – использование нескольких взаимодополняющих друг друга методов исследований - обычна при исследовании материалов в силу той сложности, которую материалы, как правило, представляют собой в качестве объектов исследований. Приведенный пример демонстрирует в целом, что при получении материала необходимо задать его состав, предсказать на основе кристаллической структуры особенности микроструктуры и за счет введения ограничений на методы и условия синтеза добиться получения необходимого материала с заданными свойствами.

Рассмотренные примеры убеждают, что для материалов важнейшей дополнительной «координатой» надструктурной организации, своеобразное отражения шкалы «пятого измерения», шкалы масштабов (Рис.3, б), определяющей конструкционные и функциональные параметры материала, являются естественные или искусственно созданные в нем дефекты, их тип и пространственная организация и взаимодействие на различных иерархических уровнях. В кристаллах дефекты вызывают упругие искажения структуры, обуславливающие, в свою очередь, появление внутренних механических напряжений.

Например, точечные дефекты, взаимодействуя с дислокациями, упрочняют или разупрочняют кристаллы. Важнейшие физические свойства, зависящие от дефектов – тип и величина проводимости металлов и полупроводников, суперионная проводимость, цвет, люминесценция, прозрачность, механические, магнитные, сегнетоэлектрические свойства, критический ток в сверхпроводниках, коэффициенты диффузии, реакционная способность, фазовые и структурные превращения материала, образование предвыделений фаз (Табл. 2). Достаточно упомянуть (Табл. 2) наиболее известные примеры - полупроводниковые материалы, в которых благодаря прецизионному контролю дефектообразования удалось создать первые интегральные схемы, и высокотемпературные сверхпроводники (сверхпроводники 2 рода), которые принципиально не могут проявить максимум своих сверхпроводящих свойств без наличия дефектов как на уровне кристаллической решетки (кислородная нестехиометрия), так и на уровне протяженных дефектов.

Дислокации препятствуют процессам намагничивания и электрической поляризации благодаря взаимодействию с границами доменов. Объемные дефекты снижают пластичность, влияют на прочность, электрические, оптические и магнитные свойства кристалла так же, как и дислокации. Окрашивание и обесцвечивание кристаллов и стекол широко применяется в научном эксперименте и в технике. Оно используется в дозиметрии ядерных излучений, в вычислительной технике (устройства для хранения информации), в устройствах, где применяют фотохромные материалы (солнцезащитные стекла, темнеющие под действием солнечного света и просветляющиеся в темноте) и др. Некоторые кристаллы и стекла с примесными центрами окраски используются в качестве активной среды в лазерах (рубин, стекло с примесью Nb и др.). Наличие вакансий в решетке сообщает атомам подвижность, т.е. позволяет им перемещаться в процессе самодиффузии и диффузии, и тем самым оказывает влияние на такие процессы, как старение, выделение вторичных фаз и т.п.

Таблица 2. Влияние дефектов на свойства материалов

Дефект	Влияние на свойства
По Шоттки	Ионная проводимость NaCl, повышение диффузии и реакционной способности
По Френкелю	Суперионная проводимость AgCl, повышение диффузии и реакционной способности
Вакансии	Суперионная проводимость ZrO ₂ , BiMeVOx и др., увеличение коэффициентов диффузии, повышение диффузии и реакционной способности
Дефекты замещения	Стопоры дислокаций, упрочнение материалов, модификация свойств, изменение типа и уровня проводимости проводников
Дефекты внедрения	изменение типа и уровня проводимости

Ф-центры	Изменение окраски, люминесценция, изменение типа и уровня проводимости
Антиструктурные дефекты	Изменение сверхпроводящих свойств и термической стабильности ВТСП, контроль магнитных свойств феррошпинелей
Плоскости кристаллографического сдвига	Изменение механических свойств
Дефекты упаковки	Изменение механических свойств
Антифазные границы	повышение диффузии и реакционной способности
Краевые дислокации	Изменение механических свойств (пластичности)
Винтовые дислокации	Изменение механических свойств, увеличение скорости роста кристаллов
Двойники	Изменение механических свойств, повышение диффузии и реакционной способности, центры пиннинга ВТСП
Флуктуации состава, спинодальный распад	Центры пиннинга ВТСП, получение стекол марок викор и пирекс
Включения	Дисперсионное упрочнение (стопоры дислокаций), стопоры стенок магнитных и сегнетоэлектрических доменов, стеклокерамика, центры пиннинга ВТСП
Границы зерен	Эффекты туннелирования (эффект Джозефсона сверхпроводников, SQUID, туннельное магнетосопротивление)

Рассмотрим примеры использования квазихимических моделей для предсказания свойств различных материалов. При составлении уравнений дефектообразования (квазихимических уравнений) следует соблюдать:

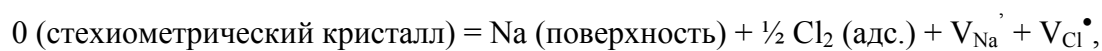
- * закон сохранения массы,
- * закон сохранения (эффективного) заряда,
- * фиксированное соотношение между числом различных узлов решетки.

В уравнениях, выражающих закон сохранения массы, электроны, дырки и вакансии не участвуют, однако очевидно, что ни атомы (или ионы) легирующих добавок, ни собственные дефекты кристалла не могут исчезать бесследно или появляться из ничего. В частности, не следует забывать о соотношении элементов в легирующей добавке и следует явно писать в уравнении, что именно вводится в кристалл (основную матрицу). Например, при легировании хлорида натрия хлоридом калия в физико-химическую систему вводится фактически только чужеродные ионы калия, тогда как ионы хлора занимают регулярные узлы. При легировании кристалла NaCl хлоридом марганца (II) появляется «лишний» ион хлора, наличие которого матрица (хлорид натрия) тем или иным способом должна компенсировать. При легировании кристалла хлорида марганца хлоридом натрия ситуация отлична, так как в матрицу вводится ионы натрия и хлора в соотношении 1:1.

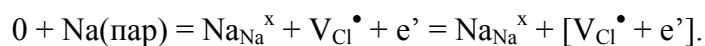
Используя закон сохранения заряда, следует учитывать все заряженные частиц или квазичастицы - ионизированные узлы, вакансии, электроны и дырки, ассоциаты дефектов.

Условие сохранения фиксированного соотношения узлов в решетке означает необходимость учитывать стехиометрию кристалла-матрицы. С формальной точки зрения в междоузлия можно «посадить» сколь угодно много атомов, а если появляются или «исчезают» атомы в узлах решетки, необходимо компенсировать этот процесс появлением или исчезновением (образование вакансий) вполне определенного числа «противоузлов». Необходимо также учитывать вероятность образования тех или иных дефектов на основании предположений о влиянии радиуса, заряда, координационных чисел атомов, наличия других дефектов, возможности обмена с окружающей газовой фазой и т.д.

Соответственно, при использовании уравнений квазихимических реакций следует руководствоваться алгоритмом, основанном на соблюдении приведенных выше законов сохранения. Так, образование дефектов по Шоттки в кристалле NaCl можно выразить следующим уравнением квазихимической реакции:

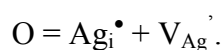


а при поглощении кристаллом NaCl избыточного натрия образуются F-центры:



Заметьте, что вакансии катионов в нормальных узлах заряжены отрицательно, а анионов – положительно (а не наоборот, как это можно ожидать для свободных катионов и анионов), поскольку именно такой избыток «противозаряда» навязывается вакансиям окружающими противоположными ионами. В случае образования F-центра должен возникнуть дополнительный электрон, поскольку для соблюдения закона сохранения массы натрия, находившийся в левой части уравнения в виде атомов (пара), встраивается в решетку в виде регулярных ионов натрия. Узлы решетки не заряжены, поскольку являются регулярными для решетки данного типа и поэтому *относительно них* $\text{Na}_{\text{Na}}^{\times}$, естественно, нейтрален (не надо путать это с тем, что ион натрия остается ионом в своей кристаллографической позиции и поэтому *относительно атома натрия* заряжен, конечно, положительно). Далее, закон сохранения стехиометрии (баланса узлов) приводит к возникновению в «подрешетке противоположных» вакансии хлора в соотношении $\text{Na}:V_{\text{Cl}} = 1:1$ (кристалл поглощал только натрия, но не хлор). Вакансии хлора заряжены, и поэтому уже в соответствии с законом сохранения заряда возникает электрон, который, однако, притягивается противоположно заряженной вакансией хлора и образует с ней ассоциат (пару «вакансия-электрон», Рис.2, б).

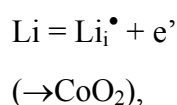
В хлориде серебра преобладают дефекты по Френкелю, причем именно серебро (катион) переходит в междоузлия, поскольку оно обладает значительно меньшим радиусом, чем анион Cl^- с избыточным электроном на внешней оболочке, увеличивающим радиус такой частицы:



В междоузлии серебра нет необходимости заряжаться так, как навязывает ему окружение, тем более, что последнее суммарно нейтрально (баланс положительно и отрицательно заряженных узлов вокруг междоузельного серебра соблюден), поэтому Ag_i заряжается естественным для серебра образом, Ag_i^\bullet (вакансия серебра заряжена отрицательно и компенсирует заряд междоузельного серебра).

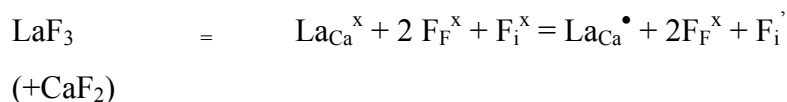
В иодиде серебра, где радиус аниона еще больше, чем в случае $AgCl$, серебро в еще большей степени переходит в междоузлия, подрешетка серебра при определенных условиях становится «квазижидкой» (разупорядоченной) и возникает суперионная проводимость.

Литий практически всегда, в силу своего малого ионного радиуса и небольшого заряда, занимает междоузельные позиции и прочие «пустоты структуры», например:



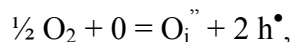
что обуславливает, в частности, смешанную электрон-ионную проводимость кобальтита лития переменного состава Li_xCoO_2 за счет перемещения ионов лития между слоями октаэдров CoO_6 и электронов - в противоположном направлении - в слоях CoO_2 , в силу легкого изменения степени окисления кобальта Co^{3+} / Co^{4+} .

Очевидно, что анионы тоже могут занимать междоузлия, если они обладают достаточно малым *по отношению к составляющим решетку катионам* ионным радиусом. Например, это происходит при гетеровалентном легировании фторида кальция фторидом лантана:



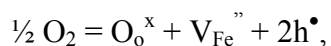
Обратите внимание, что в приведенном уравнении количество узлов кальция, занятых лантаном, в два раза больше, чем количество узлов фтора, занятых фтором, как и должно быть во фториде кальция. Третий атом фтора (их, очевидно, три в формуле фторида кальция) будет «лишним», однако тоже должен каким-то образом учитываться в силу закона сохранения массы. Он займет свободное междоузлие и зарядится отрицательно, в то время как трехвалентный лантан в позиции двухвалентного кальция несет эффективный заряд +1, поскольку не способен изменить свою степень окисления и тем самым «подстроиться» под степень окисления, которой должен был бы обладать элемент в таком геометрическом окружении из ионов фтора (в таком узле). В результате в уравнении достигается баланс заряда. Уравнение предсказывает появление ионной проводимости у такого легированного кристалла по фтору и практика подтверждает, что легированный фторидом лантана флюорит – фторпроводящий твердый электролит.

В нестехиометрическом диоксиде урана UO_{2+x} кислород тоже может занимать междоузельные позиции, несмотря на то, что он больше по радиусу, чем фтор, и имеет в этом случае двукратный заряд (в подобной решетке внедрение кислорода в междоузлия становится возможным из-за достаточно большого радиуса урана):

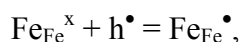


Как уже отмечалось, по стерическим причинам в данном случае все же происходит и побочный процесс - смещение других ионов кислорода - и образуется ассоциат дефектов типа «расщепленных междоузлий» (Рис.2, б).

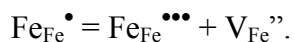
С помощью квазихимического подхода можно легко описать образование кластера Коха (Рис.2, б). Действительно, катионная нестехиометрия в вюстите является следствием избытка кислорода:



Одновременно часть атомов железа переходит в трехвалентное состояние за счет взаимодействия с образовавшимися ранее в кристалле дырочными носителями заряда:



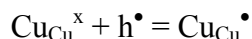
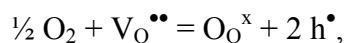
Электростатическое притяжение между трехвалентным железом в нормальных узлах и вакансиями железа, расположенными рядом и несущими заряд противоположного знака, приводит к тому, что атомы железа, локализовавшие на себе «дырку», смещаются и переходят в междоузлия:



Такие междоузельные атомы железа удерживаются в центре междоузлия равнодействующими силами взаимодействия с окружающими их вакансиями, поэтому образовавшийся сложный дефект следует рассматривать, как ассоциат дефектов («кластер Коха»), состоящий из 4 междоузельных атомов железа (суммарный заряд +12) и 13 вакансий (суммарный заряд - 26) (см. Рис.2, б). Избыточный заряд -14 нейтрализуется соседними атомами и дефектами. Очевидно, что из-за образования таких кластеров зависимость дырочной проводимости вюстита от парциального давления кислорода должна быть нелинейной.

Большинство высокотемпературных сверхпроводников имеет дырочный тип проводимости в нормальном состоянии и именно «дырки» образуют при сверхпроводящем переходе бозе – частицы, являющиеся аналогом куперовских пар в интерметаллидных низкотемпературных сверхпроводниках. Структура одного из наиболее известных ВТСП – иттрий бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ – содержит кислород-дефицитные перовскитные блоки. При окислении этого соединения кислород занимает часть вакансий в так называемом

блоке-резервуаре заряда, изменяя степень окисления меди с 1+ до 2+ и далее (частично) – до 3+:



Если бы происходил только такой процесс, сверхпроводимость не возникала бы, так как количество дырочных носителей заряда при этом только бы понижалась. На самом деле степень окисления меди повышается не в том блоке, в котором около меди располагаются вакансии кислорода; «дырка» по эстафете через апикальный атом кислорода передается в соседний блок, содержащий бездефектные «сверхпроводящие» плоскости CuO_2 , в которых «дырки» концентрируются и могут свободно перемещаться по сетке связей Cu-O-Cu.

Следует помнить о формализме квазихимического подхода, который используется как своеобразная «латынь» - метаязык для описания реальных явлений. С помощью квазихимических уравнений можно формализовано описать достаточно сложные процессы в твердом теле, однако для количественного анализа этих процессов в рамках данного подхода необходимо принять во внимание различные естественные ограничения (в частности, при высокой концентрации дефектов и образовании ассоциатов дефектов использование квазихимического подхода может столкнуться с определенными трудностями). Кроме того, в реальных системах устанавливается равновесие между различными дефектами. В качестве примера совершенно эквивалентных и правильных с формальной точки зрения уравнений можно привести процессы легирования оксида алюминия оксидом магния:

$2 \text{MgO} = 2 \text{Mg}_{\text{Al}}' + 2 \text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ (вакансия появляется, чтобы соблюсти соотношение узлов алюминия и кислорода в матрице оксида алюминия),

$3 \text{MgO} = 3 \text{Mg}_i^{\bullet\bullet} + 3 \text{O}_{\text{O}}^{\times} + 2 \text{V}_{\text{Al}}'''$ (весь магний занимает междоузлия, и появляются отрицательно заряженные вакансии алюминия),

$3 \text{MgO} = 2 \text{Mg}_{\text{Al}}' + \text{Mg}_i^{\bullet\bullet} + 3 \text{O}_{\text{O}}^{\times}$ (происходит «самокомпенсация» заряда за счет смешанного процесса замещения алюминия на магний и вхождения магния в междоузлия).

Очевидно, что в зависимости от того, какой процесс при данных условиях действительно имеет место, возникают различные по типу и заряду дефекты, предопределяющие свойства такого легированного оксида алюминия.

Чтобы определить концентрацию дефектов, необходимо «сконструировать», а затем одновременно решить ряд уравнений, описывающих процессы дефектообразования. К счастью, количество дефектов, которые *необходимо и достаточно* включить для адекватного описания физико-химической системы, обычно невелико. Преобладающие по концентрации дефекты всегда важны, хотя и дефекты, присутствующие в минорных концентрациях, также в ряде специфических случаев могут оказать существенное влияние.

Наиболее часто интерес представляет предсказание изменений концентраций доминирующих типов дефектов с температурой, изменением концентрации легирующих добавок, активности компонентов в газовой фазе. Система уравнений, которая должна это учитывать, соответственно, включает:

- * доминирующие собственные дефекты (по Шоттки или по Френкелю),
- * собственные электронные дефекты и собственное электронное разупорядочение,
- * реакции окисления - восстановления,
- * влияние введенных примесей.

Для завершения описания требуется также дополнительное

- * уравнение электронейтральности, включающее все дефекты, несущие заряд, с учетом кратности заряда и концентрации последних.

Нейтральные дефекты не включаются в баланс электронейтральности, однако их концентрация, тем не менее, может в той или иной степени учитываться, если, например, она изменяется с температурой, или в зависимости от концентрации компонентов твердого раствора путем собственной ионизации или ассоциации с заряженными дефектами.

Для дальнейшего упрощения задачи применяют метод аппроксимации Броуэра, в котором приняты дополнительные ограничения:

- * в том или ином диапазоне условий существует *только по одному типу положительно и отрицательно заряженных дефектов*, которые, соответственно, считаются доминирующими по концентрации по сравнению с другими дефектами того же знака.

В реальности это предложение является физически вполне обоснованным, так как связано с сильной (экспоненциальной) зависимостью концентраций дефектов от температуры и энергий активаций процесса дефектообразования.

Диаграммы Броуэра (или диаграммы Крегера-Винка) – удобный путь представления тех изменений концентраций дефектов (обычно при постоянной температуре), которые происходят с изменением активности компонентов в твердой фазе, в частности, при установлении равновесия с газовой фазой с различным парциальным давлением летучего компонента (кислорода для оксидов и т.д.).

Рассмотрим бинарный кристалл MgO , находящийся в равновесии с газовой фазой, в которой при $T=const$ изменяется парциальное давление кислорода. Уравнение, описывающее образование доминирующих атомных дефектов (в данном случае, по Шоттке):

$$0 = V_{Mg}^x + V_O^x, \quad [V_{Mg}^x][V_O^x] = K_s$$

Автоионизация: $0 = e' + h^\bullet, \quad n^*p = K_i,$

Ионизация образовавшихся дефектов:

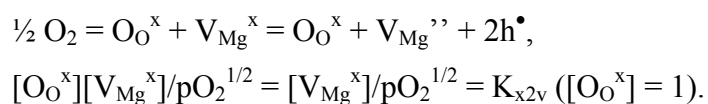


где n , p – концентрации электронов и дырок, соответственно, K_s , K_a , K_b , K_i – константы равновесия процессов разупорядочения по Шоттки, по акцепторному, донорному типам и собственного электронного разупорядочения, а $n = [e']$, $p = [h^{\bullet}]$.

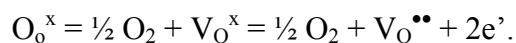
Электронеutrальность и баланс узлов: $n + 2[V_{Mg}''] = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}]$.

Коэффициенты «2» появляются потому, что для компенсации одного двухзарядного дефекта необходима в два раза большая концентрации противоположно заряженного дефекта.

Наконец, необходимо уравнение, которое описывало бы равновесие с газовой фазой. При этом при различных парциальных давлениях кислорода могут происходить различные процессы. Так, в области высоких pO_2 происходит насыщение кристалла кислородом, его встраивание в решетку с образованием дефектов по Шоттки (в данном конкретном случае) и изменение стехиометрии в сторону увеличения кислородного индекса MgO_{1+x} , $x > 0$:



В области низких парциальных давлений кислорода, напротив, должна наблюдаться потеря кристаллом кислорода, его уход из решетки с образованием вакансий и изменение стехиометрии в сторону уменьшения кислородного индекса MgO_{1+x} , $x < 0$:



Для этого комбинированного процесса можно записать константу равновесия $K_R = n^2 [V_O^{\bullet\bullet}] pO_2^{1/2}$.

По методу аппроксимации Броуэра строят графики зависимостей $\ln(i) = f(\ln R)$ и $\ln \delta = f(\ln R)$, где i – концентрация того или иного типа дефектов, $R = K_{x2v} \cdot pO_2^{1/2}$. Для рассматриваемого случая возможны четыре варианта аппроксимации по Броуэру: $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$, $2[V_{Mg}''] = p$, $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_{Mg}'']$, $n = p$. Ни электроны, ни дырки для чистого MgO не могут являться преобладающими типами дефектов в области «обычных» температур, так как $K_i \ll K_s$ (преобладает разупорядочение по Шоттки). В результате аппроксимации должны возникнуть лишь три различных участка – три диапазона *линейного изменения* концентраций дефектов в указанных выше координатах (рис.6), описывающих *реальную гладкую* кривую изменения концентраций дефектов с изменением pO_2 . Очевидно, что «упрощенное» условие электронейтральности $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ верно для низких парциальных давлений кислорода, при

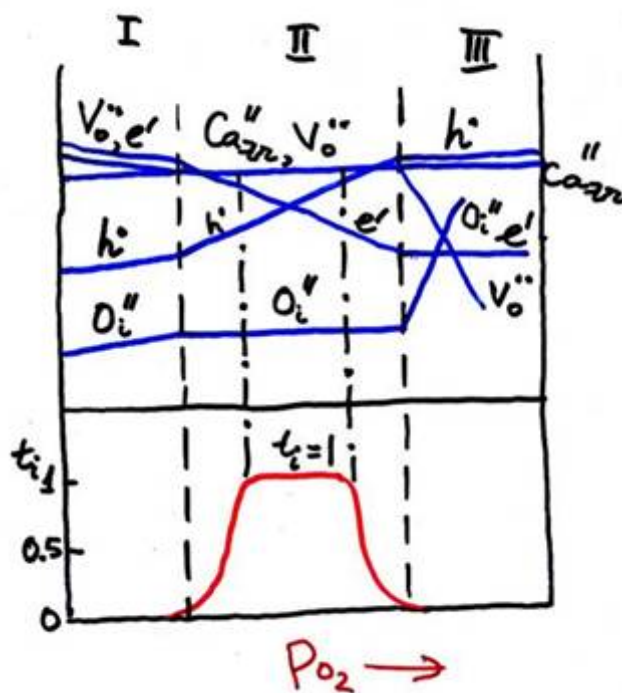
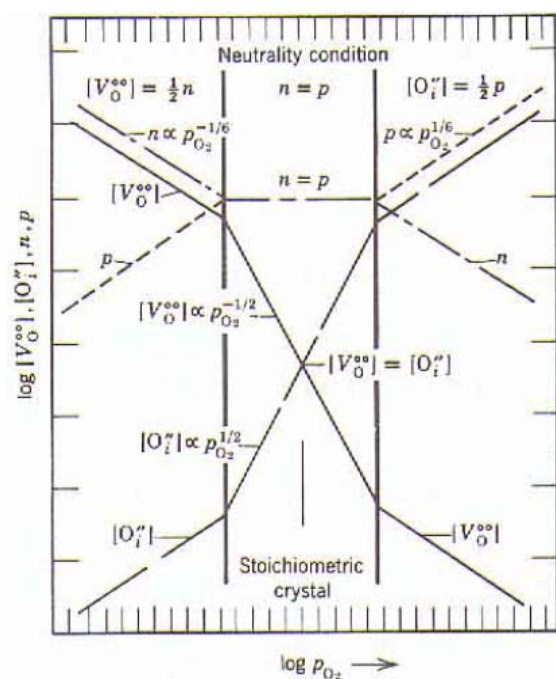
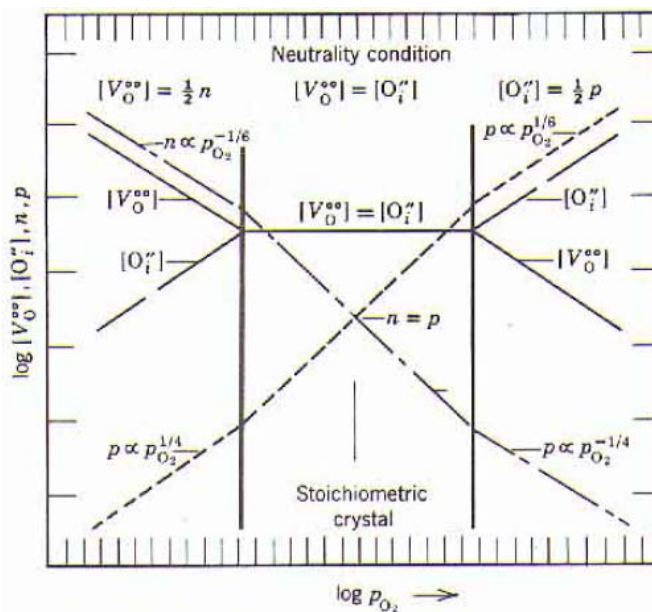
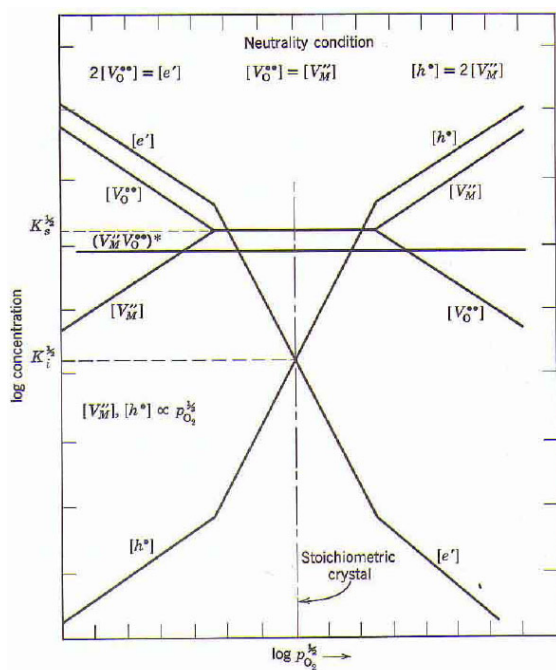
высоких pO_2 концентрация электронов будет подавлена ($n \cdot p = K_i$), то есть $2[V_{Mg}^{''}] = p$, а равенство $[V_O^{''}] = [V_{Mg}^{''}]$ будет наблюдаться для среднего участка.

Рассмотрим сначала средний участок диаграммы на Рис.6,а - участок вблизи стехиометрического кристалла. Условие $[V_O^{''}] = [V_{Mg}^{''}]$ сразу позволяет написать, что $[V_O^{''}] = [V_{Mg}^{''}] = K_s^{1/2}$, в результате чего автоматически возникают «плато» (горизонтальные линии) $[V_O^{''}] = [V_{Mg}^{''}] = \text{const}$, расположенные выше точки, соответствующей $K_i^{1/2}$ ($K_i^{1/2} \ll K_s$ в соответствии с исходными условиями). С учетом этого легко показать, что $n^2 = K_R [V_O^{''}]^{-1} pO_2^{-1/2} = K_R K_s^{-1/2} pO_2^{-1/2}$, то есть $\lg n = \lg(K_R^{1/2} K_s^{-1/4}) - 1/4 \lg pO_2$ и в логарифмических координатах на Рис.6 угол наклона соответствующей кривой будет равен $-1/4$. В соответствии с тем, что $n \cdot p = K_i$, угол наклона кривой $\lg p = f(pO_2)$ для величины p равен $+1/4$.

В восстановительной атмосфере (левая часть Рис.6, а) $n = 2[V_O^{''}] = (2K_R)^{1/3} pO_2^{-1/6}$, поэтому и график изменения величин n и $[V_O^{''}]$ имеют углы наклона $-1/6$, смещаясь друг относительно друга на величину $\lg 2$. Естественно, для зависимостей величин p и $[V_{Mg}^{''}]$ от pO_2 тангенсы угла наклона будут обладать противоположным знаком, как того требует существование констант равновесия K_s и K_i и, соответственно, обратно пропорциональных зависимостей $[V_O^{''}] \sim 1 / [V_{Mg}^{''}]$ и $n \sim 1 / p$, соответственно. При существенном увеличении pO_2 имеем $2 [V_{Mg}^{''}] = p = 2^{-1/3} K_i^{2/3} K_R^{-1/3} K_s^{1/3} pO_2^{1/6}$, то есть углы наклона для графиков величин p и $[V_{Mg}^{''}]$ становятся равными $+1/6$, а для n и $[V_O^{''}]$, соответственно, $-1/6$. Эти зависимости отражают симметрию графика на Рис.6,а относительно «стехиометрического кристалла», а также горизонтальных линий $K_s^{1/2}$ и $K_i^{1/2}$.

При построении графиков дефектообразования (Рис.6) следует также помнить, что для каждого дефекта ломаные линии изменения концентраций не должны иметь разрывов и пересекаются с «комплиментарными» линиями в точках, которые задаются соответствующими константами K_i , K_s , K_F и пр. На Рис.6,б-в показаны примеры построения диаграмм других типов.

Проведенные только что рассуждения позволяют, в принципе, построить диаграммы и предсказать свойства нестехиометрических соединений и для более сложных ситуаций. В любом случае имеет место изменение типа проводимости бинарного кристалла с изменением его состава (и/или состава газовой атмосферы). В частности, при низком pO_2 наблюдается, как правило, большой вклад электронной проводимости, а при высоком pO_2 – дырочной. Лишь в промежуточном диапазоне pO_2 преобладает ионная проводимость. Практическим следствием является то, что для любых ионных проводников существует свой «рабочий» диапазон парциальных давлений летучего компонента (в частности, кислорода, у



Γ.

Рис.6. Диаграммы Крегера - Винка (метод аппроксимации Броуэра) для бинарного оксида, в котором преобладают дефекты Шоттки (а), кислородные дефекты френкелевского типа (б.), электронные дефекты (в.) или, а также диаграмма для ZrO_2 (г.).

кислород-проводящих твердых электролитов). Так, для диоксида циркония, легированного оксидом кальция, образование преимущественно ионных вакансий



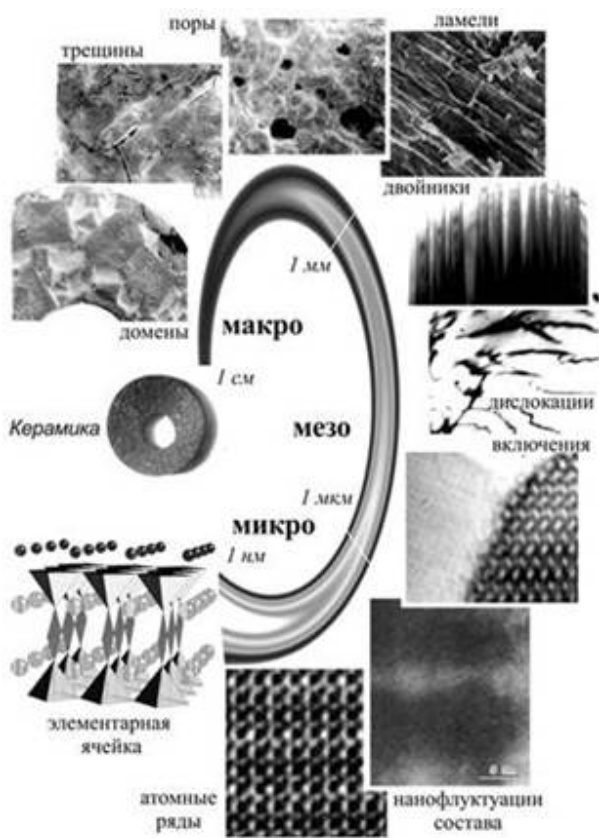
и, соответственно, селективная проводимость по кислороду O^{2-} (σ_i), будет наблюдаться, когда $t_i = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e + \sigma_h) > 0.99$ и $\lg(p\text{O}_2(\text{Па})) > -60500/T + 18.5$.

С фундаментальной точки зрения интересным нередко является, наоборот, анализ экспериментально определенных углов наклона кривых концентрации соответствующих дефектов, который позволяет построить модель дефектообразования в конкретном кристалле (или выбрать наиболее вероятную модель среди альтернативных).

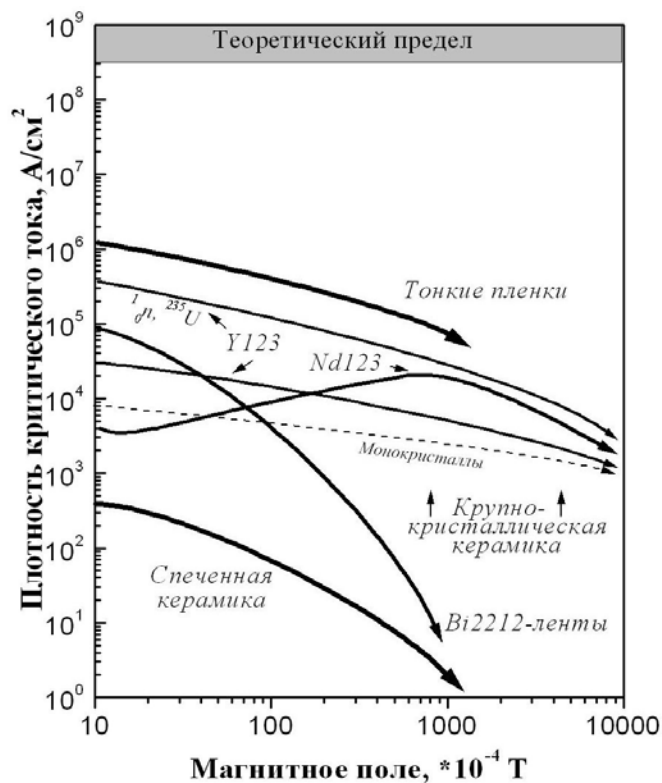
Рассмотренные примеры – простейшие проявления корреляций типа «состав-свойство» или даже «состав – воздействие – свойства». Для дизайна большинства функциональных материалов важнейшим является подход, связанный с анализом более сложных корреляций типа «Состав → Воздействие → Структура → Свойства», где под «структурой» понимается не только кристаллическое строение материала, то есть, собственно, его структурные особенности, возможные фазовые переходы и пр., но и пространственная организация ансамбля кристаллитов (микроструктура), а также уровни иерархической организации материала (его «реальная» структура), каждый из которых может иметь свой тип преобладающих дефектов. Большинство материалов являются «структурно-чувствительными», поскольку «структура» оказывает огромное влияние на практически важные свойства материала. Иными словами, «запись» дефектов в подобном образом иерархически организованной структуре материала представляет собой своеобразную «топохимическую память» о его получении и предопределяет свойства.

Именно существование подобных корреляций приводит к «know how» - уникальным технологиям получения материалов с воспроизводимыми рекордными свойствами.

Высокотемпературные сверхпроводники, пожалуй, являются одним из «самых структурно-чувствительных» материалов в силу особенностей их кристаллографического строения и химического состава. Рис.7 показывает существование целой плеяды дефектов, начиная с уровня кристаллической решетки, и заканчивая визуально видимыми, макроскопическими дефектами. Как оказывается, большинство этих дефектов «полезны» для улучшения функциональных свойств. Упорядоченные кислородные вакансии в определенной концентрации приводят к образованию анион-упорядоченной ромбической фазы с необходимым для достижения высокой температуры сверхпроводящего перехода распределением дырок между структурными фрагментами.



а.



б.

Рис.7. Влияние реальной структуры на свойства материала (РЗЭ-бариевые купратные высокотемпературные сверхпроводники): а. иерархические уровни реальной структуры крупнокристаллической керамики («керамика») - внешний вид образца ВТСП $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Nd}, \dots$), «домены» - макроскопические псевдомонокристаллические участки сверхпроводника, «трещины» - макротрещины, образовавшиеся в результате термического шока, «поры» - каналы, возникшие в результате обмена вещества сверхпроводника с кислородом из окружающей газовой атмосферы во время процесса плавления-кристаллизации, «ламели» - сросшиеся пластинчатые кристаллиты, «двойники» - двойниковые дефекты, образовавшиеся в результате окисления сверхпроводника, «дислокации» - сеть дислокаций, «включения» - граница раздела частицы несверхпроводящей фазы (Y_2BaCuO_5) и сверхпроводящей матрицы, «наноплюктуации состава» - микроскопические неоднородности химического состава сверхпроводника, «атомные ряды» - ряды атомов кристаллической ячейки вдоль выбранного направления ($\sim 3 \cdot 10^3$), «элементарная ячейка» - фрагмент кристаллической структуры), б. функциональные свойства (плотность критического тока во внешнем магнитном поле) РЗЭ-бариевых купратных ВТСП в зависимости от реальной структуры различных типов материалов.

Кластеры дефектов и специально созданные неомогенности - наноплюктуации состава - являются идеальными центрами пиннинга для этого сверхпроводника второго рода в сильных магнитных полях и особенно - при низких температурах, приводя к возникновению так называемого «пик-эффекта». Высокодисперсные включения, дислокации и двойники являются центрами пиннинга при более высоких температурах. Более того, двойники являются следствием релаксации внутренних напряжений, возникших в результате фазового (структурного) перехода при окислении образцов, а включения - стопорами дислокаций и микротрещин, в результате присутствия которых трещины и дислокации не развиваются и не приводят к разрушению материала при механической или магнитоупругой нагрузке, то есть механические свойства крупнокристаллической керамики в целом

существенно улучшаются. Малоугловые границы прозрачны для сверхпроводящих токов и приводят к увеличению их величины в определенном диапазоне температур и магнитных полей в результате пиннинга вихрей Абрикосова. Поры могут способствовать более интенсивному обмену материала с кислородом газовой атмосферы при окислении, а также (в случае пористой керамики) – к более эффективному охлаждению при контакте с хладагентом (жидким азотом). Лишь высокоугловые границы и макротрещины являются несомненно отрицательно действующими дефектами.

При создании высокотемпературного керамического сверхпроводника, который является многокомпонентным композитным материалом, необходимо тщательно контролировать химический состав, микроструктуру и дефектообразование на практически всех уровнях структурной организации. И если химик-синтетик ограничивается получением индивидуальных фаз, то материаловеду кроме этого необходимо сформировать оптимальную микроструктуру и иерархию дефектов. Часто эта задача намного сложнее, чем получение индивидуальной фазы. Таким образом, дефекты и микроструктура определяют важнейшие структурно-чувствительные свойства материала. Поскольку суммарная характеристика состава вещества, его агрегатного состояния и аллотропной модификации могут быть заменены более общим понятием “фаза”, то данное в начале раздела определение преобразуется в более общее и, на первый взгляд, более простое: *материал = фаза(ы) + дефекты + микроструктура*. Именно материал — реальная форма существования фазы или совокупности фаз, которая имеет свое специфическое использование в практической деятельности человека. Иначе говоря, материал — это химический индивид или их совокупность, находящиеся в таком состоянии, которое характеризуется комплексом необходимых для практики свойств. Любой материал является химическим индивидом или их совокупностью, но далеко не каждый химический индивид или их совокупность могут выступать в роли материала.

Вопросы

1. Что такое материал (общее определение)? Приведите примеры использования «обычных» веществ в качестве материалов?
2. Почему для неорганических твердофазных материалов, как правило, не выполняется закон постоянства состава?
3. Какое уравнение можно рассматривать как основное уравнение состояния точечных дефектов?
4. Какие существуют типы и обозначения точечных дефектов? Что позволяет считать дефекты квазичастицами?

5. Как дефекты могут влиять на функциональные свойства материала? В каких случаях дефекты могут оказывать положительный эффект на функциональные свойства материала?
6. Почему важно учитывать иерархическую дефектную структуру твдофазных материалов? Что такое реальная структура материала? Какова роль мозаичной структуры кристаллитов в проявлении функциональных свойств материала? Приведите примеры.
7. Что такое корреляция «состав-воздействие-структура-свойство» и каковы причины существования подобных корреляций для материалов? Приведите примеры.
8. Какие типы дефектов и в каких материалах необходимы для проявления улучшенных функциональных характеристик?
9. Почему литий часто используется для создания электрон-ионных проводников?
10. Приведите примеры изменения ионной проводимости при гетеровалентном легировании.
11. Относительного чего в квазихимических уравнениях считается заряд дефекта? Одинаково ли заряжены вакансии анионов, катионов, атомы в «чужих» узлах и в междоузлиях?
12. Как устроен и как возникает кластер Коха в вюстите?
13. Из-за чего возникают ассоциаты дефектов типа «расщепленных (или гантелевидных) междоузлий»?
14. Какие законы сохранения должны учитываться при составлении квазихимических уравнений?
15. На каких принципах основан метод аппроксимации Броуэра? Почему он называется методом аппроксимации? Какие блоки уравнений необходимо рассматривать для построения диаграмм, описывающих свойства дефектных кристаллов в зависимости от концентрации летучего компонента или температуры?
16. Предскажите, как изменяются проводящие свойства вюстита, диоксида циркония, оксида никеля (II), оксида цинка и оксида меди (I) при различных парциальных давлениях кислорода.

Литература

1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
2. Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
3. Ч.Н.Р.Рао, Дж.Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990.
4. Л. ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975.

5. О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
6. У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.
7. Ю.Д.Третьяков. Твердофазные реакции.М.: Химия, 1978.
8. Химия новых материалов. Тематический выпуск. Журнал ВХО им.Д.И.Менделеева, т.36, N6, 1991.
9. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев. Современная кристаллография. Т.1-4. М.: Наука, 1980.
10. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин «Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении», ЖВХО, т.36, н.6, 1991,с.265
11. Третьяков Ю.Д., Лепис У. Химия и технология твердофазных материалов. - М.: Изд-во МГУ, 1985. - 256с.
12. Курнаков Н.С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 13 - 24.
13. Шаскольская М. П., физическая кристаллография, М., 1972

1.3. ФАКТОР ВРЕМЕНИ

Для описания поведения, условий образования и сосуществования фаз повсеместно используются фундаментальные законы термодинамики, не знающие нарушений. Однако классическая термодинамика предсказывает лишь характеристики равновесного состояния, ограничиваясь при этом, в лучшем случае, закрытыми системами. По определению, для фиксированных условий равновесие – это «мертвое», не изменяющееся во времени состояние, причем это *единственно возможное* состояние, к которому стремится система. Как следствие, это состояние реализуется *независимо от пути перехода* к нему (Рис.8).

При пересечении границы фазовых полей система стремится достичь состояния, предсказываемого фазовой диаграммой. В то же время, большинство фазовых превращений требуют конечного времени и фазовые диаграммы не могут предсказать, как долго будет достигаться равновесное состояние. Равновесным состоянием любого твердофазного материала, в принципе, должен быть монокристалл или механическая смесь монокристаллов, если речь идет о многофазном материале. Очевидно, что эта ситуация чрезвычайно далека от действительности, из чего однозначно следует, что большинство реальных материалов, если не все, не находятся в состоянии истинного равновесия с окружающими телами, образующими систему, в рамках (в контексте) которой и рассматривается существование и функционирование материала. Так, даже промышленно получаемые совершенные кристаллы полупроводников на самом деле часто содержат специальные легирующие добавки, которые приводят к дефектам, концентрация которых превышает равновесную. Керамические материалы – поликристаллические тела, то есть содержат дефекты, связанные с образованием границ раздела (поверхности зерен) как таковых, а также дефектов, возникающих на границах кристаллитов (дислокаций, трещин, аморфизированных слоев, сегрегировавшихся фаз). Очевидно, что наноматериалы неравновесны из-за огромного вклада избыточной поверхностной энергии. Стеклообразные и аморфные материалы не являются равновесными, поскольку они разупорядочены и в них не сформирована кристаллическая решетка – строго упорядоченная система атомов (структурных единиц), находящихся на определенных равновесных расстояниях друг от друга. В ряде случаев в качестве материалов выступают фазы, которые в равновесии не должны были бы вообще существовать. Так, сталь в условиях повышенной влажности и окислительной атмосферы ржавеет, поскольку постепенно она должна превратиться в ржавчину – смесь оксидов и гидроксидов железа. Окисленная форма сверхпроводящих иттрий бариевых купратов не только не является стабильной при комнатной температуре по отношению к распаду на несверхпроводящие фазы, но и легко поддается химической деградации в атмосфере, содержащей воду и углекислый газ.

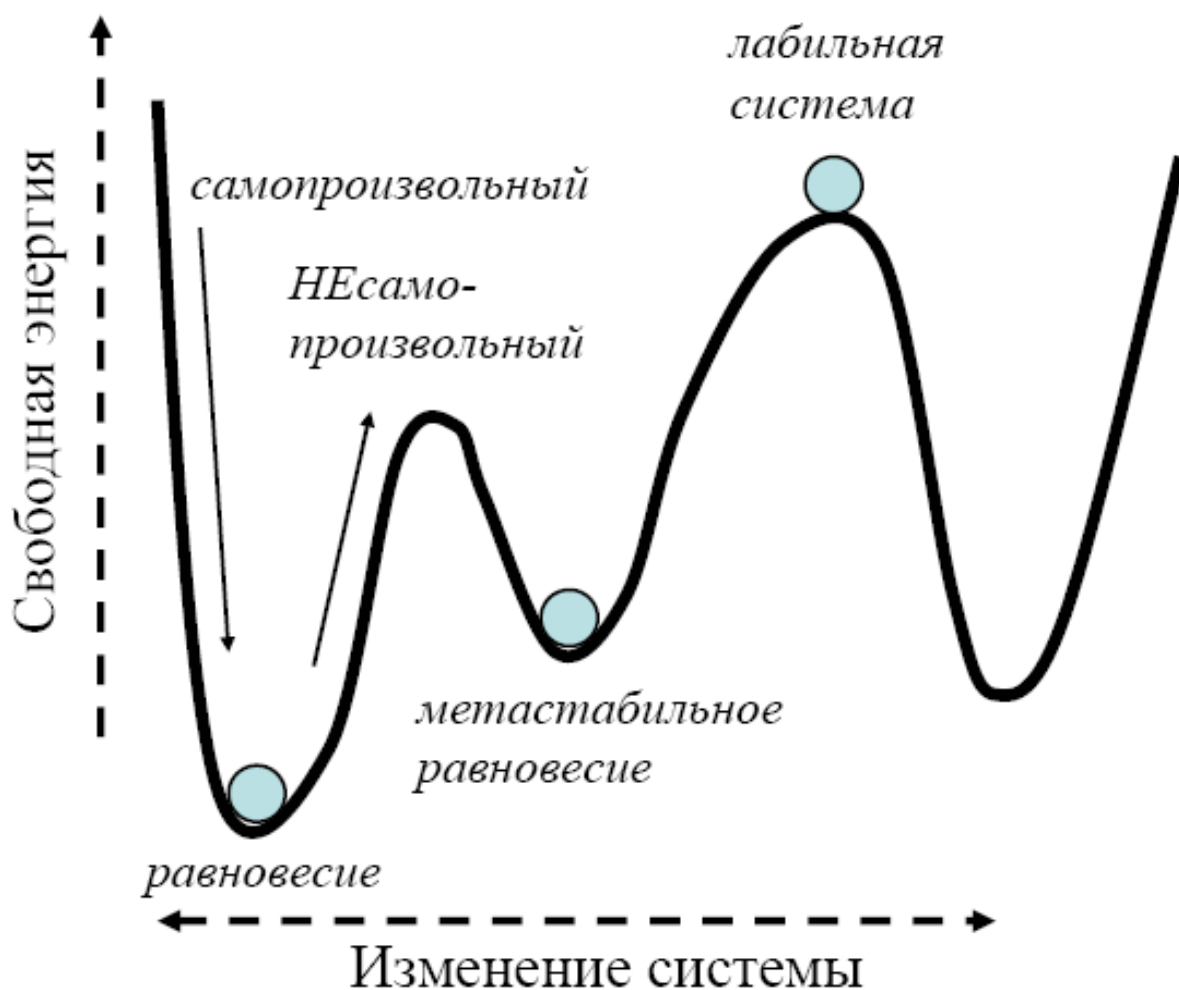


Рис.8. Стабильные, метастабильные и лабильные системы.

Алмазные пленки должны превращаться в графит, поскольку последний – термодинамически стабильная модификация углерода в обычных условиях.

С другой стороны, большинство материалов в условиях эксплуатации существуют достаточно продолжительное время без изменения основных функциональных характеристик. Это означает (Рис.8), что они находятся не в «лабильном» состоянии, а соответствуют, скорее, определенным локальным минимумам свободной энергии системы. Иными словами (Рис.9а),

большинство материалов существует в состоянии метастабильного равновесия, которое «кинетически» стабильно, но по величине свободной энергии находится выше 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 различных иерархических уровней организации структуры.

К слову, именно последнее делает материалы предметом междисциплинарных исследований в области неорганической и физической химии, химии и физики твердого тела, кристаллографии и пр.). Таким образом, фактор времени при получении материалов должен играть (и действительно играет) важнейшую роль.

Как мы уже убедились ранее, свойства материала являются функцией его состава и структуры. В свою очередь, структура материала, как метастабильной фазы или совокупности фаз, является функцией способа и условий его получения (Рис.9б). Принципиальная возможность формирования фаз, из которых состоит тот или иной материал, по прежнему определяется их термодинамическими характеристиками, особенно в условиях такого проведения процесса получения материала, при которых движущая сила мала («квазиравновесный процесс», термодинамический контроль). Однако даже при таком сочетании условий часто образуется не самое стабильное, реально достижимое только при очень длительном воздействии (обработке) состояние материала, но материал, «перемещаясь» по локальным минимумам энергии Гиббса, проходит ряд промежуточных (метастабильных) состояний, которые по структуре близки друг другу (*правило ступеней Оствальда*). Образование таких метастабильных состояний зависит от механизма реализации процесса на различных стадиях, которые определяют динамику (кинетику) формирования конечного продукта (кинетический контроль).

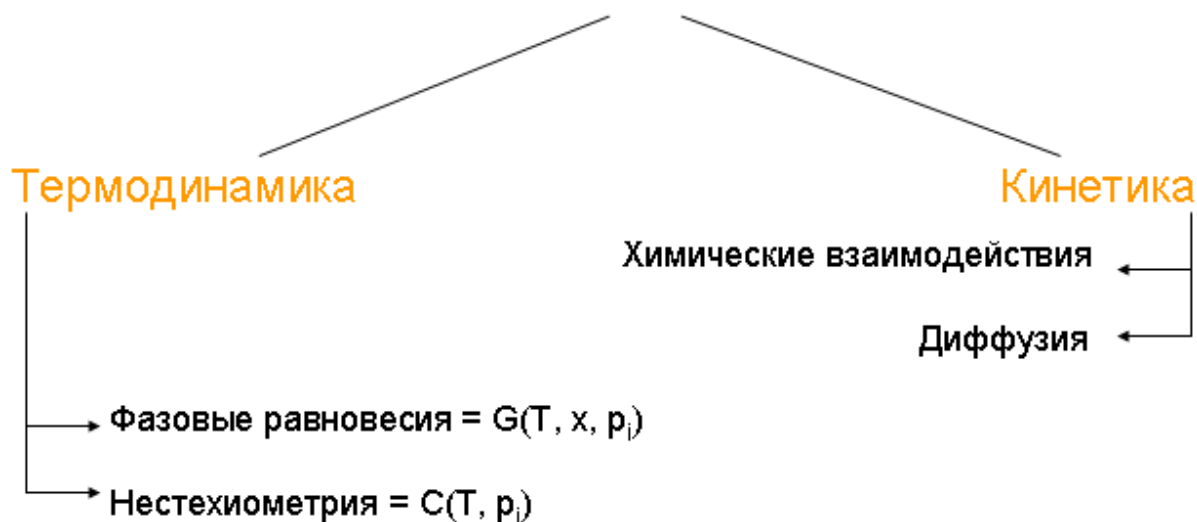
Поскольку возможность создания оптимальных микроструктур чрезвычайно важна с практической точки зрения, необходимо иметь способ, позволяющий предсказывать, какое время требуется для того или иного (фазового) превращения, связанного с формированием требуемой микроструктуры.

В условиях, когда термодинамически предсказываемое состояние материала не может быть достигнуто достаточно быстро или когда требуется получение конкретного метастабильного продукта с наиболее интересными структурой и свойствами, используют специальные диаграммы, такие как «Время-Температура-Превращение» (ТТТ, Time-Temperature-Transformation в англоязычной литературе) или диаграммы непрерывного охлаждения (ССТ, Continuous – Cooling - Transformation) и т.д.



а.

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



Т – Т – Т диаграммы (Time-Temperature-Transformation)

б.

Рис.9. Использование диаграмм Время - Температура – Превращение при создании материалов с контролируемыми свойствами.

В первом случае по оси ординат откладывается температура, а по оси абсцисс – время в логарифмической шкале. При этом изолинии на графике отображают время, при котором данное превращение при данной температуре достигает своей определенной глубины (степени превращения в % к конечному продукту). Кривые показывают промежутки времени, в течение которого происходит данный тип изотермического превращения при различных температурах. Вместе с тем, диаграмма не показывает, что превращение начинается при некоторой конкретной температуре “ t ”. Диаграмма ТТТ имеет тот смысл, что если образец изотермически выдержан при температуре “ t ” *в течение времени « t »*, то в нем начинается превращение. Таким образом, кривые превращения должны показывать, будет ли материал претерпевать превращение при различных режимах и скоростях охлаждения. В то же время, образцы, охлаждавшиеся с постоянной скоростью, могут иметь другую микроструктуру, поскольку при непрерывном охлаждении динамика протекающих процессов в реальности будет другой. В частности, многие процессы имеют индукционные периоды, связанные с зародышеобразованием, распадаем твердого раствора и т.д. и если при охлаждении «проскочить» за короткое время температуру такого процесса, то при более низких температурах просто может пройти не процесс, который предсказывается ТТТ-диаграммой, а альтернативное превращение. Таким образом, если при высоких температурах можно ожидать, что при многократной изотермической выдержке глубина превращения суммируется (при заданной температуре), то в области низких температур система кинетически заторможена и такой аддитивности может не наблюдаться. В этом случае строят ССТ-диаграммы, которые показывают, при каких диапазонах скоростей непрерывного (постоянного) охлаждения будет наблюдаться то или иное превращение.

Наиболее часто такие диаграммы используются при анализе процессов, происходящих при термообработке стали, термомеханическом воздействии на полимерные системы, при гелеобразовании, старении стекол и получении стеклокерамики. Существуют они и для функциональных материалов, например – магнитных материалов (феррошпинелей) и сверхпроводников, имеющих широкую область гомогенности по катионам из-за образования твердых растворов. Рассмотрим использование ТТТ и ССТ - диаграмм для улучшения механических свойств стали. Равновесное состояние железоуглеродистых сплавов в зависимости от содержания углерода и температуры описывает диаграмма состояния железо – углерод (Рис.10). На основании этой диаграммы судят о структуре медленно охлажденных сплавов, а также о возможности изменения их микроструктуры в результате термической обработки, определяющей эксплуатационные свойства. В системе железо-цементит (Fe - Fe₃C) имеются следующие фазы: расплав, твердые растворы - феррит и аустенит, а также химическое соединение - цементит.

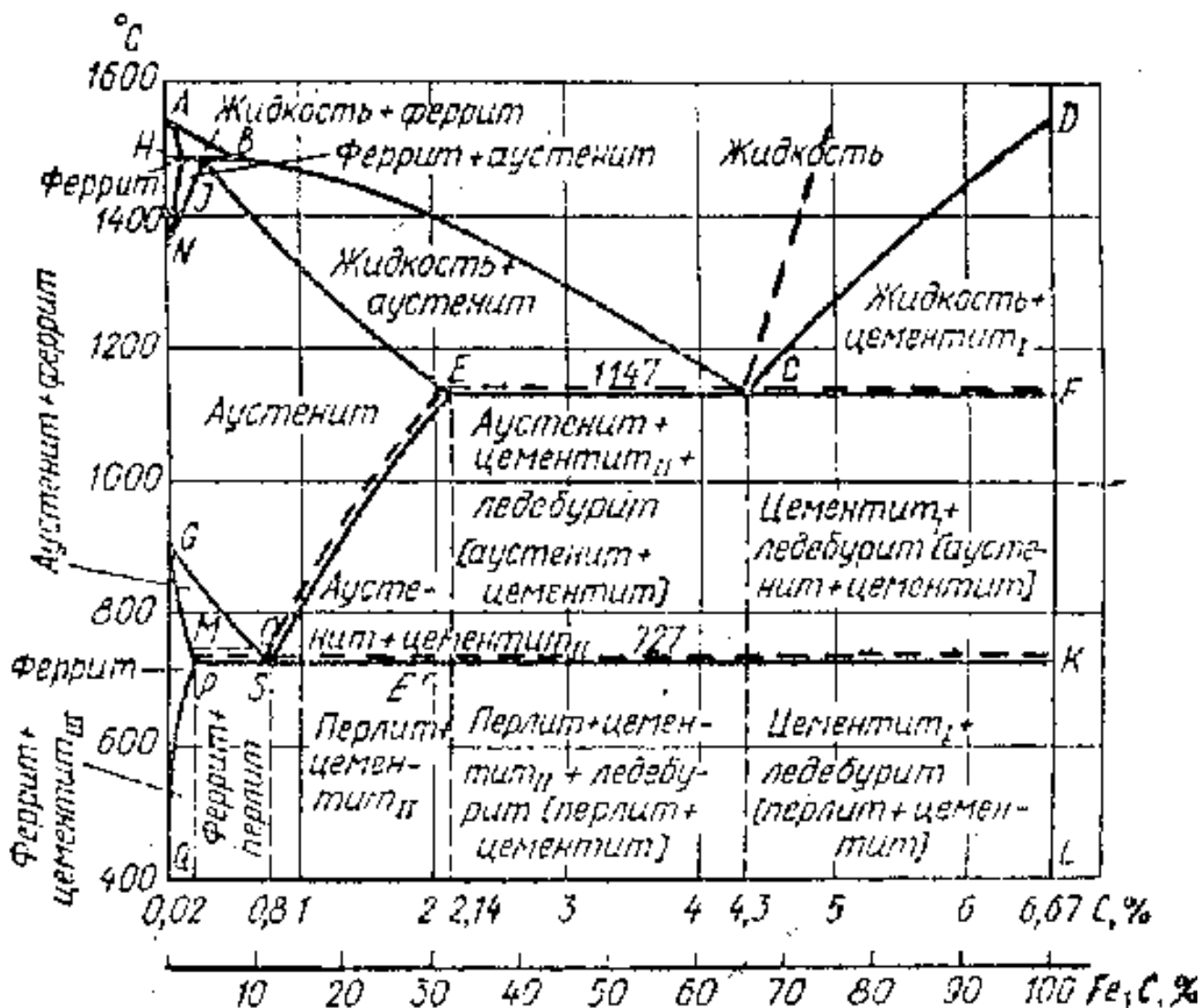


Рис.10. Диаграмма состояния Fe - Fe₃C. Сплошными линиями показана диаграмма состояния железо - цементит (метастабильная, так как возможен распад цементита), пунктирными - диаграмма состояния железо - графит (стабильная). Горизонтالي трехфазных равновесий соответствуют температурам 1496°C (перитектика), 1147°C (эвтектика) и 727°C (эвтектоид). Линия ABCD - линия начала кристаллизации сплава (ликвидус), линия AHJECF - линия конца кристаллизации сплава (солидус). В области диаграммы HJCE находится смесь двух фаз: жидкого раствора и аустенита, а в области CFD - жидкого раствора и цементита. В точке С при содержании 4,3%С и температуре 1130°C происходит одновременная кристаллизация аустенита и цементита и образуется их тонкая механическая смесь - ледабурит. Ледабурит присутствует во всех сплавах, содержащих от 2,0 до 6,67%С (чугуны). Точка Е соответствует предельному насыщению железа углеродом (2,0%С). В области диаграммы AGSF находится аустенит. При охлаждении сплавов аустенит распадается с выделением по линии GS феррита, а по линии SE - вторичного цементита. Линии GS и PS имеют большое практическое значение для установления режимов термической обработки сталей. Линию GS называют линией верхних критических точек, а линию PS - нижних критических точек. В области диаграммы GSP находится смесь двух фаз - феррита и распадающегося аустенита, а в области диаграммы SEE' - смесь вторичного цементита и распадающегося аустенита. В точке S при содержании 0,8%С и при температуре 723°C весь аустенит распадается и одновременно кристаллизуется тонкая механическая смесь феррита и цементита - перлит. Линия PSK соответствует окончательному распаду аустенита и образованию перлита. В области ниже линии PSK никаких изменений структуры не происходит. Структурные превращения в сплавах, находящихся в твердом состоянии, вызваны следующими причинами: изменением растворимости углерода в железе в зависимости от температуры сплава (QP и SE), полиморфизмом железа (PSK) и влиянием содержания растворенного углерода на температуру полиморфных превращений (растворение углерода в железе способствует расширению температурной области существования аустенита и сужению области феррита).

Феррит может иметь две модификации - высоко- (δ -Fe) и низкотемпературную (α -Fe), которые представляют собой твердые растворы углерода, соответственно, в δ - и α -железе. Предельное содержание углерода в α -Fe при 723°C - 0,02%, а при 20°C - 0,006%. Низкотемпературный феррит α -Fe по свойствам близок к чистому железу и имеет довольно плохие механические свойства. Аустенит γ -Fe - твердый раствор углерода в γ -железе. Предельная растворимость углерода в γ -железе 2,14%. Он устойчив только при высоких температурах, а с некоторым примесями (Mn, Cг и др.) при обычных (даже низких) температурах. Аустенит обладает высокой пластичностью, низкими пределами текучести и прочности. Цементит Fe_3C - химическое соединение железа с углеродом, содержащее 6,67% углерода, с температурой плавления ~1250°C - является метастабильной фазой; область его гомогенности очень узкая и на диаграмме состояния он изображается вертикалью. Время его устойчивости уменьшается с повышением температуры: при низких температурах он существует бесконечно долго, а при температурах, превышающих 950°C, за несколько часов распадается на железо и графит. Цементит имеет невысокую точку Кюри (210°C), но обладает сравнительно высокими твердостью и хрупкостью. Прочность его на растяжение очень мала.

В системе железо - цементит имеются две тонкие механические смеси фаз - эвтектическая (ледебурит) и эвтектоидная (перлит). Ледебурит является смесью двух фаз γ -Fe и Fe_3C , образующихся при 1130°C в сплавах, содержащих от 2,0 до 6,67% углерода. Ледебурит обладает достаточно высокими прочностью и хрупкостью.

Перлит (до 2,0%C) представляет собой смесь α -Fe + Fe_3C , образующуюся в процессе распада аустенита при 723°C и содержании углерода в системе 0,83%. Он наблюдается визуально как структурная составляющая железоуглеродистых сплавов. Механические свойства перлита зависят от формы и дисперсности частиц цементита (прочность пластинчатого перлита выше, чем зернистого). Возможность образования ледебурита (предельная растворимость углерода в аустените) разграничивает на диаграмме состояния область сталей и чугунов. Стали с 2,14% C не содержат ледебурита; а чугуны - более 2,14% C - содержат ледебурит. В зависимости от содержания углерода (%) железоуглеродистые сплавы получили следующие названия: менее 0,83 - доэвтектоидные стали; 0,83 - эвтектоидные стали; 0,83...2 - заэвтектоидные стали; 2...4,3 - доэвтектические чугуны; 4,3...6,67 - заэвтектические чугуны.

Окончательно сформировавшаяся микроструктура сталей зависит от содержания в них углерода и может быть определена по структурной диаграмме состояния Fe - Fe_3C в соответствии с процессами, которые происходят для соответствующего состава сплава. Микроструктура сталей, содержащих до 0,006% углерода, имеет зернистое (полиэдрическое)

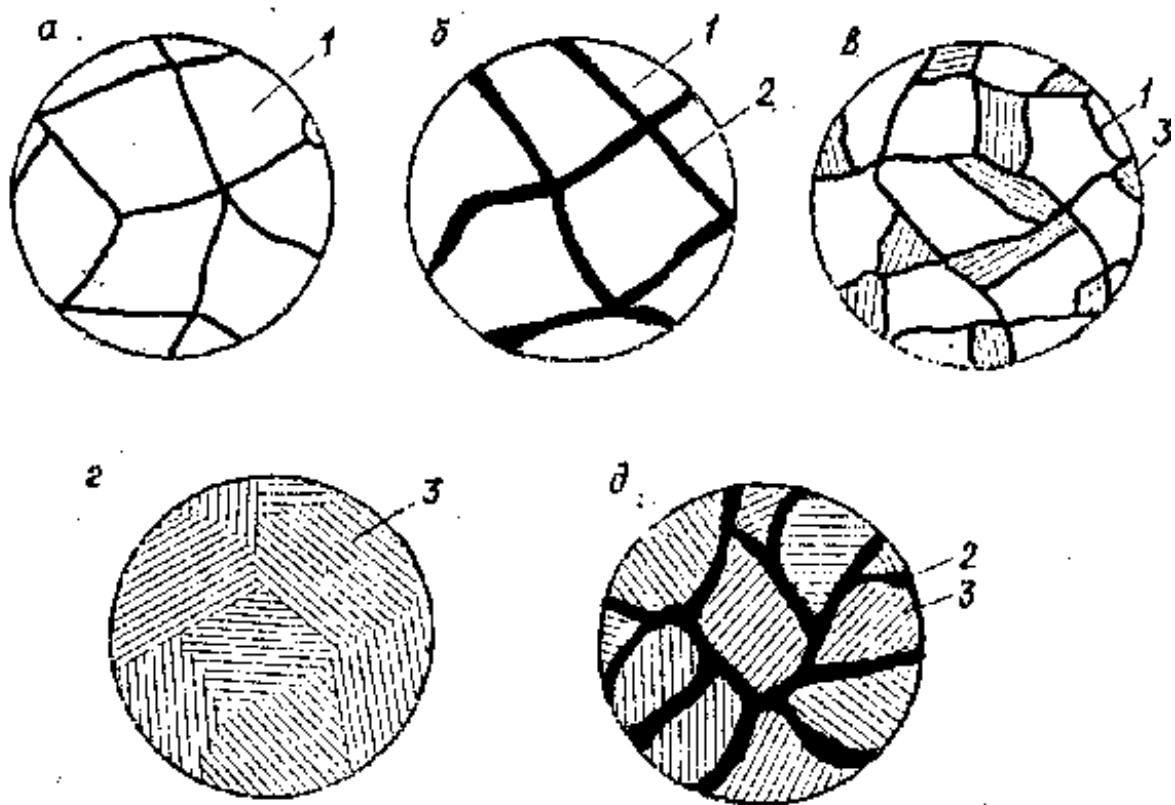


Рис.11. Схемы микроструктур стали в равновесном состоянии: а - ферритная; б - ферритно-цементитная; в - ферритно-перлитная; г - перлитная; д - перлитно-цементитная; 1 - феррит; 2 - цементит; 3 - перлит

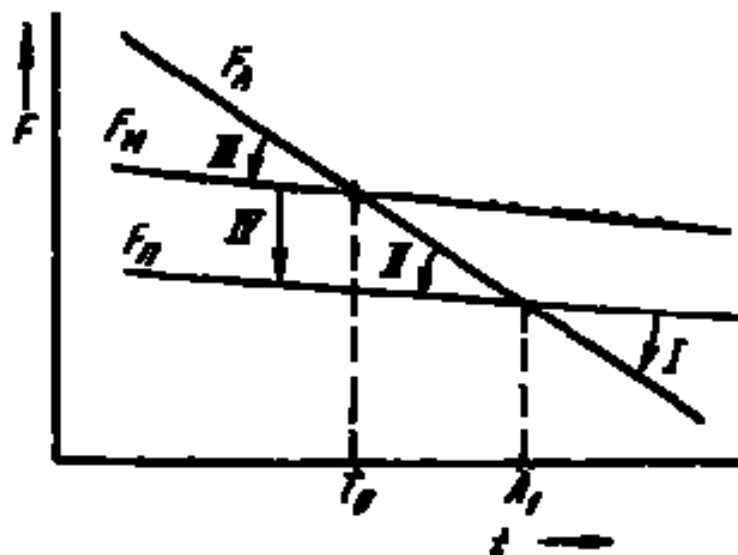


Рис. 12. Зависимость свободной энергии структурных составляющих сталей от температуры: аустенита (F_A), мартенсита (F_M), перлита (F_P). Превращение перлита в аустенит ($P \rightarrow A$), происходит при нагреве выше критической температуры A_1 , минимальной свободной энергией обладает аустенит. Превращение аустенита в перлит ($A \rightarrow P$), происходит при охлаждении ниже A_1 , минимальной свободной энергией обладает перлит. Превращение аустенита в мартенсит ($A \rightarrow M$), происходит при быстром охлаждении ниже температуры неустойчивого равновесия. Превращение мартенсита в перлит ($M \rightarrow P$); — происходит при любых температурах, т.к. свободная энергия мартенсита больше, чем свободная энергия перлита.

строение и представляет собой чистый феррит (Рис.11, а). Такие стали при небольшой прочности обладают высокой пластичностью и ударной вязкостью. При содержании в сталях углерода от 0,006 до 0,025% (техническое железо) их микроструктура представляет собой зерна феррита и расположенный по границам этих зерен цементит (Рис.11, б). Хрупкая цементитная сетка снижает пластичность и вязкость сталей.

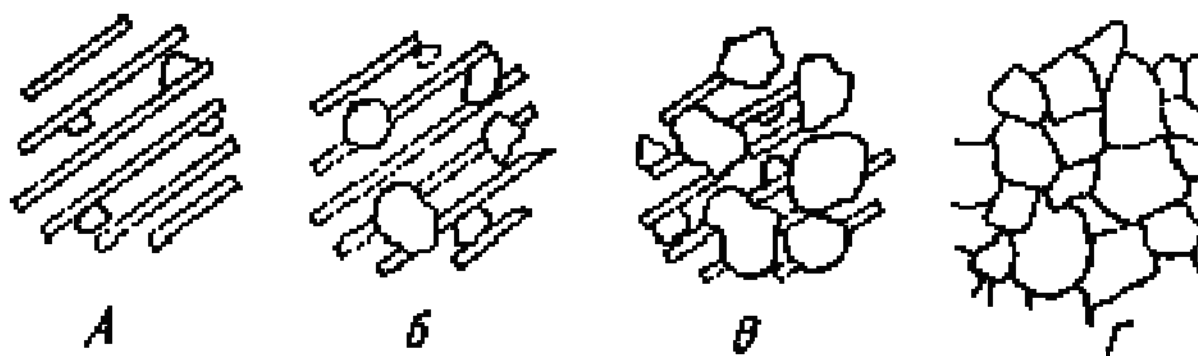
Стали с содержанием углерода 0,025...0,8% состоят из зерен феррита и перлита (Рис.11, в). При этом в сталях с содержанием углерода до 0,1...0,15% еще сохраняются включения цементита. В структуре таких сталей при увеличении содержания углерода увеличивается количество перлита с соответствующим уменьшением феррита, что ведет к повышению прочности и твердости стали с одновременным снижением ударной вязкости и относительного удлинения. При содержании углерода 0,8% микроструктура представляет собой зерна чистого перлита (рис.11, г). Перлит может иметь пластинчатую или зернистую структуру, что определяют условия охлаждения. При этом сталь с зернистой структурой перлита отличается лучшей пластичностью и обрабатываемостью резанием. В микроструктуре стали, содержащей свыше 0,8% углерода, по границам зерен перлита располагается вторичный цементит, выделяющийся из аустенита при охлаждении вследствие уменьшения растворимости углерода. При содержании в стали 1% углерода цементит образует хрупкую сетку, которая разобщает между собой зерна перлита (Рис.11, д). Прочность стали при этом снижается. Рассмотренные равновесные структуры обратимы, то есть они многократно реализуются при медленном нагреве и охлаждении сплавов.

Термической обработкой стали называют процессы нагрева и охлаждения, проведенные по определенному режиму, для направленного изменения ее структуры с целью получения необходимых эксплуатационных свойств. Любая разновидность термической обработки является комбинацией четырех превращений, в основе которых лежит стремление системы к минимуму свободной энергии (Рис.12). Возможность влияния термической обработки на структуру и свойства сталей и сплавов определяется вторичной кристаллизацией, которая в соответствии с диаграммой состояния Fe - Fe₃C (Рис.10) происходит по линиям GS, SE и PK. Вторичная кристаллизация при медленном охлаждении, происходящая в полном соответствии с диаграммой состояния, характеризуется следующими этапами: (1) превращение аустенита в феррит; (2) выделение из аустенита мельчайших частиц цементита; (3) укрупнение частиц цементита, размеры которых меняются от долей микрона до нескольких микрон. Реализация всех трех этапов вторичной кристаллизации приводит (в соответствии с диаграммой состояния) к образованию структурной составляющей - перлита. Существенное значение для протекания вторичной кристаллизации имеют условия охлаждения. Незначительная степень переохлаждения или

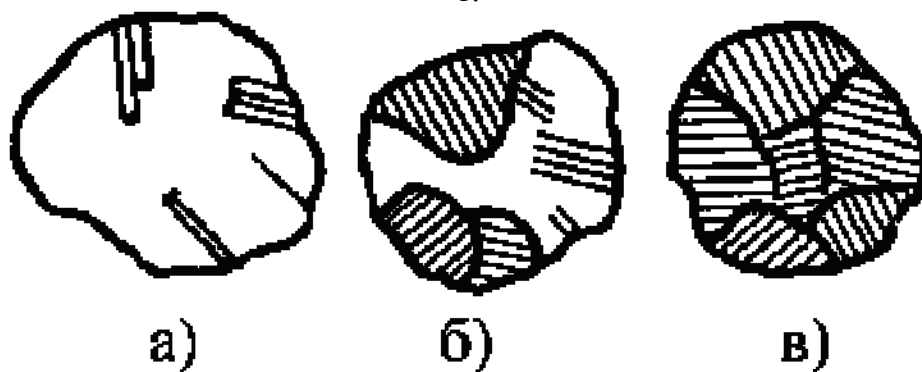
весьма медленное охлаждение обеспечивают получение равновесных структур. Чем больше степень переохлаждения аустенита или скорость его охлаждения, тем более неравновесна структура получаемой стали, что существенно влияет на свойства сталей и сплавов.

Превращение перлита в аустенит (Рис.13) основано на диффузии углерода, сопровождается полиморфным превращением $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$, а так же растворением цементита в аустените. Превращения начинаются с зарождения центров аустенитных зерен на поверхности раздела «феррит – цементит», кристаллическая решетка Fe_{α} перестраивается в решетку Fe_{γ} . Время превращения зависит от температуры, так как с увеличением степени перегрева уменьшается размер критического зародыша аустенита, увеличиваются скорость возникновения зародышей и скорость их роста. Образующиеся зерна аустенита имеют вначале такую же концентрацию углерода, как и феррит. Затем в аустените начинает растворяться вторая фаза перлита – цементит, следовательно, концентрация углерода увеличивается. Превращение Fe_{α} в Fe_{γ} идет быстрее. После того, как весь цементит растворится, аустенит неоднороден по химическому составу: там, где находились пластинки цементита концентрация углерода более высокая. Для завершения процесса перераспределения углерода в аустените требуется дополнительный нагрев или выдержка.

Превращение аустенита в перлит при медленном охлаждении $Fe_{\gamma}(C) \rightarrow Fe_{\alpha}(C) + Fe_3C$ связано с диффузией углерода, оно сопровождается полиморфным превращением $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha}$, выделением углерода из аустенита в виде цементита, разрастанием образовавшегося цементита. В начале такого превращения наблюдается инкубационный период, в течение которого сохраняется переохлажденный аустенит. Превращение протекает с различной скоростью, которая максимальна при образовании 50 % продуктов распада, и затем постепенно уменьшается. Горизонтальная линия M_n показывает температуру начала бездиффузного мартенситного превращения. Такие диаграммы называются *диаграммами изотермического превращения аустенита* (Рис.14), их «технические» аналоги – диаграммы постоянного охлаждения, показывающие, при каких скоростях охлаждения образуется та или иная микроструктура (Рис.15). При малых степенях переохлаждения, в области температур 727...550° С, в результате превращения аустенита образуется механическая смесь феррита и цементита. Скорость превращения аустенита зависит от степени переохлаждения.



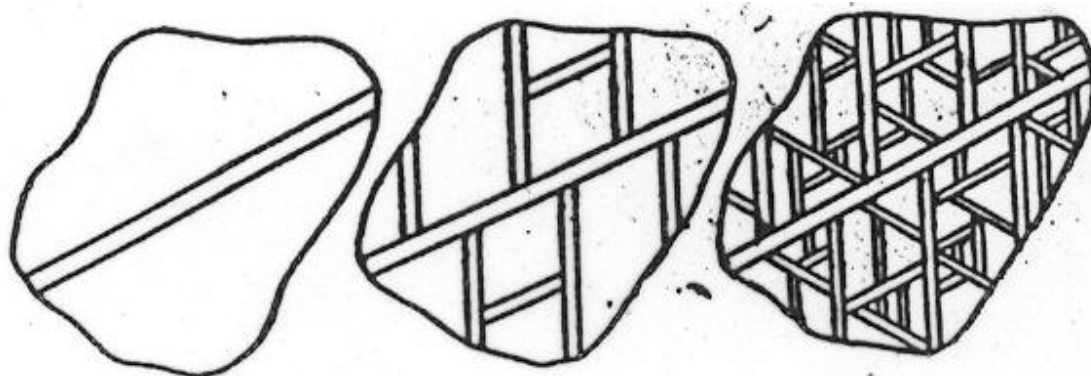
1.



2.



3.



4.

Рис.13. Изменение микроструктуры сталей. 1. превращение перлита в аустенит. 2 - превращение аустенита в перлит. 3 - ориентированность кристаллов мартенсита, 4 - образование мартенситных пластин разной длины в одном аустенитном зерне.

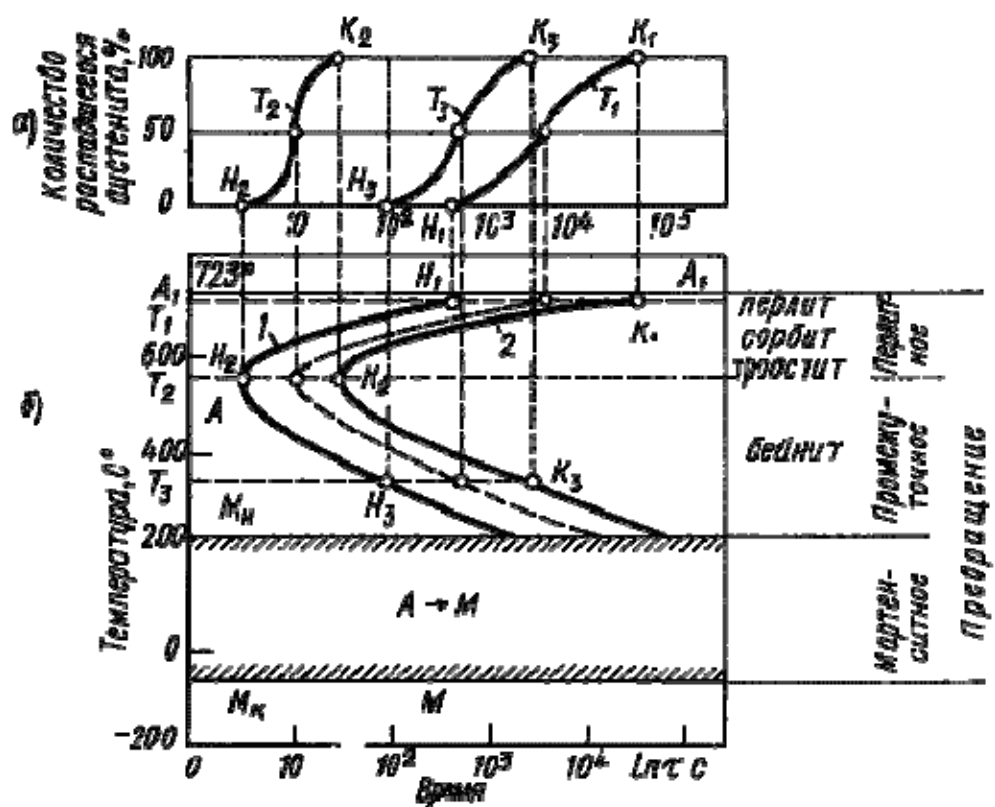


Рис. 14. Кинетические кривые превращения аустенита при охлаждении (а); диаграмма изотермического превращения аустенита (б)

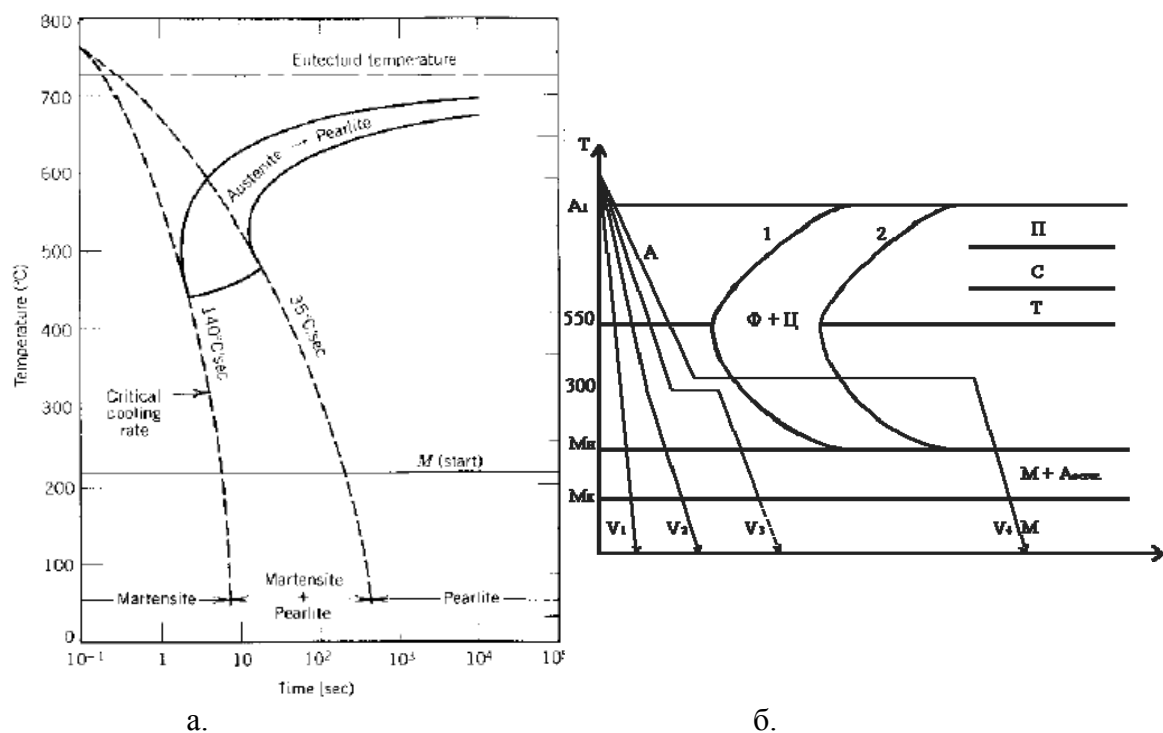


Рис.15. Превращения при охлаждении: а. CCT – диаграмма, б. режимы закалки:

При образовании перлита из аустенита ведущей фазой является цементит. Зарождение центров кристаллизации цементита облегчено на границе аустенитных зерен. Образовавшаяся пластинка цементита растет, удлиняется и обедняет соседние области углеродом. Рядом с ней образуются пластинки феррита. Последние растут как по толщине, так и по длине. Рост образовавшихся колоний перлита продолжается до столкновения с кристаллами перлита, растущими из других центров. Свойства и строение продуктов превращения аустенита зависят от температуры, при которой происходит процесс его распада (Табл.3). Твердость ферритно-цементитной смеси прямо пропорциональна площади поверхности раздела между ферритом и цементитом.

Таблица 3. Продукты превращения аустенита в зависимости от толщины соседних пластинок феррита и цементита.

Фаза	Толщина, микрон	Переохлаждение до температур, К / скорость охлаждения, °C/ч
Перлит	0.5-0.7	650...700 / 30...60
Сорбит	0.25	600...650 / 60
Троостит	0.1	550...600 / 150

При температуре ниже 550 °C самодиффузия атомов железа практически не происходит, а атомы углерода обладают достаточной подвижностью. При этом внутри аустенита происходит перераспределение атомов углерода и участки аустенита, обогащенные углеродом, превращаются в цементит. Превращение обедненного углеродом аустенита в феррит происходит по сдвиговому механизму, путем возникновения и роста зародышей феррита. Образующиеся при этом кристаллы имеют игольчатую форму. Такая структура, состоящая из цементита и феррита, называется *бейнитом*. Особенностью является повышенное содержание углерода в феррите (0.1...0.2 %). Дисперсность кристаллов феррита и цементита зависят от температуры превращения. При температуре ~550°C формируется *верхний бейнит*, структура которого характеризуется недостаточной прочностью, при низких относительном удлинении и ударной вязкости. При температуре ~300°C образуется *нижний бейнит*, характеризующийся высокой прочностью в сочетании с пластичностью и вязкостью.

Превращение аустенита в мартенсит имеет место при высоких скоростях охлаждения, когда диффузионные процессы подавляются; оно сопровождается полиморфным превращением Fe_3C в Fe_2C . При охлаждении стали со скоростью, выше критической ($V > V_K$), превращение начинается при температуре начала мартенситного превращения (M_n) и заканчивается при температуре окончания мартенситного превращения (M_K). В результате такого превращения аустенита образуется продукт закалки – *мартенсит* - пересыщенный

метастабильный твердый раствор внедрения углерода в α -Fe с искаженной кристаллической решеткой. Минимальная скорость охлаждения V_k , при которой весь аустенит переохлаждается до температуры t_{M_n} и превращается, называется *критической скоростью закалки* (150...200 град./сек). При образовании мартенсита кубическая решетка Fe_3C сильно искажается, превращаясь в тетрагональную. Искажение решетки характеризуется *степенью тетрагональности*: $c/a > 1$, которая прямо пропорциональна содержанию углерода в стали. При нагреве мартенсит переходит в более устойчивые структуры: троостит, сорбит и перлит.

Механизм мартенситного превращения имеет ряд особенностей. Во-первых, он носит бездиффузионный характер, тем более, что температура его реализации достаточно низка для протекания быстрой диффузии каких бы то ни было компонентов системы. Это обуславливает очень высокую, до 1000 м/с, скорость роста кристаллитов. Превращение осуществляется по сдвиговому механизму. В начале превращения имеется непрерывный переход от решетки аустенита к решетке мартенсита. При превращении гранцентрированной кубической решетки в объемно-центрированную кубическую атомы смещаются на расстояния меньше межатомных, т.е. нет необходимости в самодиффузии атомов железа. Во-вторых, кристаллы образовавшегося мартенсита ориентированы. Кристаллы имеют форму пластин, сужающихся к концу, под микроскопом такая структура выглядит как игольчатая. Образуясь практически мгновенно, пластины растут либо до границы зерна аустенита, либо до дефекта. Следующие пластины расположены к первым под углами 60° или 120° , их размеры ограничены участками между первыми пластинами. Когерентный рост кристаллов мартенсита обеспечивает минимальную поверхностную энергию. При когерентном росте, из-за различия объемов аустенита и мартенсита, возникают большие напряжения. При достижении определенной величины кристаллов мартенсита, эти напряжения становятся равными пределу текучести аустенита. В результате этого нарушается когерентность и происходит отрыв решетки мартенсита от решетки аустенита и рост кристаллов прекращается. В третьих, мартенситное превращение – необратимое и получить аустенит из мартенсита невозможно. В четвертых, и это связано с предыдущим, мартенситное превращение происходит только при непрерывном охлаждении. Для каждой стали начинается и заканчивается при определенной температуре, независимо от скорости охлаждения. Свойства мартенсита обусловлены особенностями его образования. Он характеризуется высокой твердостью и низкой пластичностью, что обуславливает хрупкость стали.

Многообразие рассмотренных выше типов превращений, демонстрирующих высокую чувствительность микроструктуры к термической (и термомеханической) обработке стали, приводит к сложности температурно- временных режимов, необходимых для

контролируемого достижения требуемых прочностных характеристик этого, пожалуй, самого распространенного конструкционного материала.

Основные виды термической обработки стали - *отжиг*, *закалка* и *отпуск*. Так называемый отжиг *первого рода* повышает подвижность атомов, устраняет химическую неоднородность, уменьшает внутренние напряжения, при этом не происходит фазовых переходов. *Диффузионный (гомогенизирующий) отжиг* применяется для устранения ликвации, выравнивания химического состава сплава, в результате нагрева выравнивается состав, растворяются избыточные карбиды. Температура нагрева зависит от температуры плавления, как правило, $T_H = 0,8 T_{пл}$. *Рекристаллизационный отжиг* проводится для снятия напряжений после пластической деформации. Температура нагрева связана с температурой плавления: $T_H = 0,4 T_{пл}$. *Отжиг второго рода* предназначен для изменения фазового состава. Температура нагрева и время выдержки обеспечивают необходимые структурные превращения. Скорость охлаждения должна быть такой, чтобы успели произойти обратные диффузионные фазовые превращения. Отжиг снижает твердость и прочность, улучшает обрабатываемость, измельчая зерно, снижая внутренние напряжения уменьшая структурную неоднородность, способствует повышению пластичности и вязкости.

В зависимости от формы изделия, марки стали и нужного комплекса свойств применяют различные способы закалки (Рис.15). При закалке в одной охлаждающей среде (V_1) нагретую до необходимой температуры деталь охлаждают в ней полностью. Основным недостаток такой закалки – значительные остаточные напряжения. Прерывистая (V_2) закалка использует последовательное охлаждение в двух средах, первая из которых обеспечивает резкое охлаждение, а вторая – более медленное, что дает максимальное приближение к оптимальному режиму охлаждения. При ступенчатой закалке (V_3) нагретое до требуемой температуры изделие помещают в охлаждающую среду, температура которой на $30 - 50^\circ\text{C}$ выше точки M_H и выдерживают в течение времени, необходимого для выравнивания температуры по всему сечению. Время изотермической выдержки не превышает периода устойчивости аустенита при заданной температуре. После изотермической выдержки деталь охлаждают с невысокой скоростью. Изотермическая закалка (V_4) отличается от ступенчатой закалки продолжительностью выдержки при температуре выше M_H , в области промежуточного превращения. Изотермическая выдержка должна обеспечивать полное превращение переохлажденного аустенита в бейнит. Образовавшаяся структура характеризуется сочетанием высокой прочности, пластичности и вязкости; снижается деформация из-за закалочных напряжений.

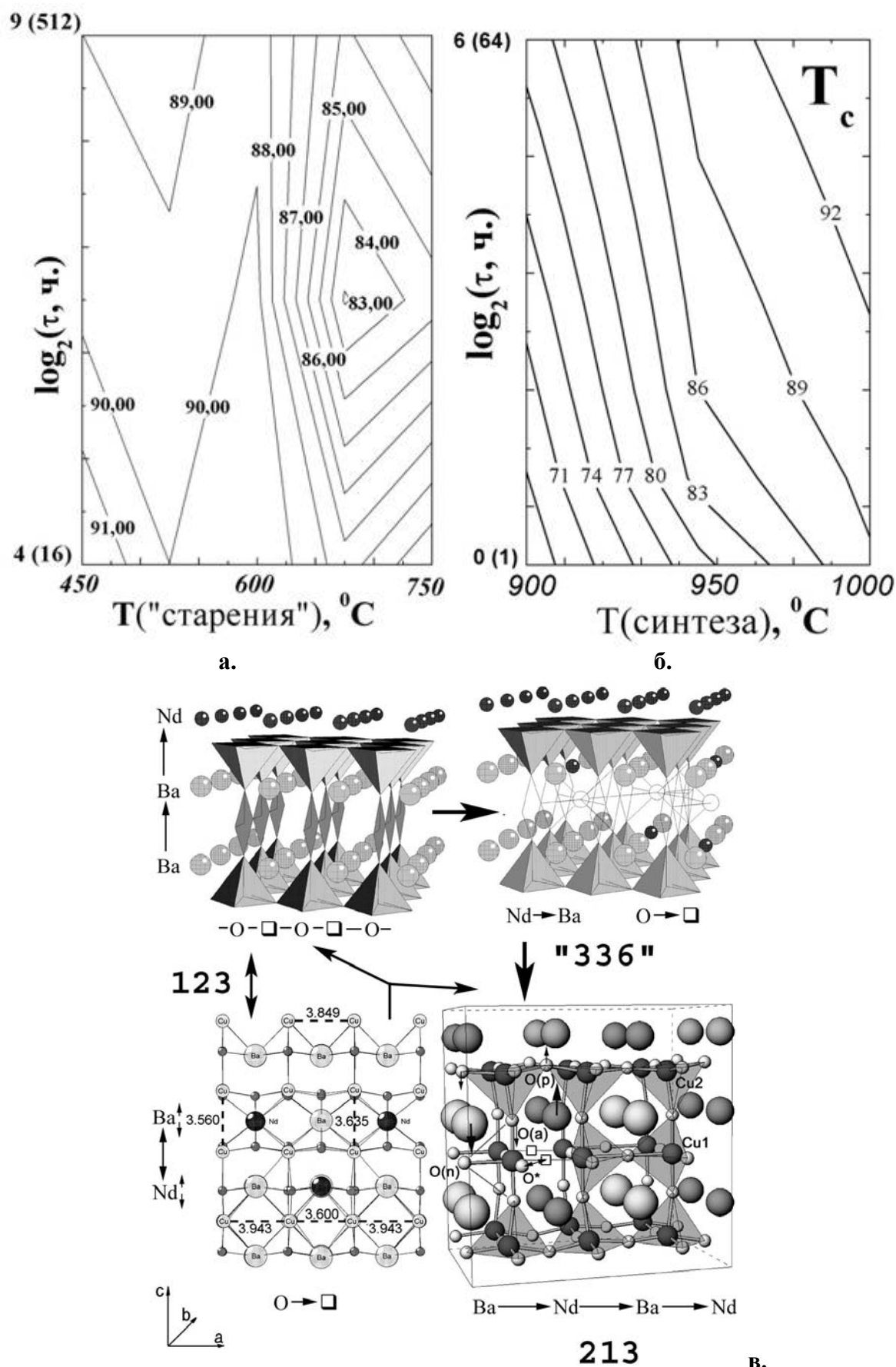
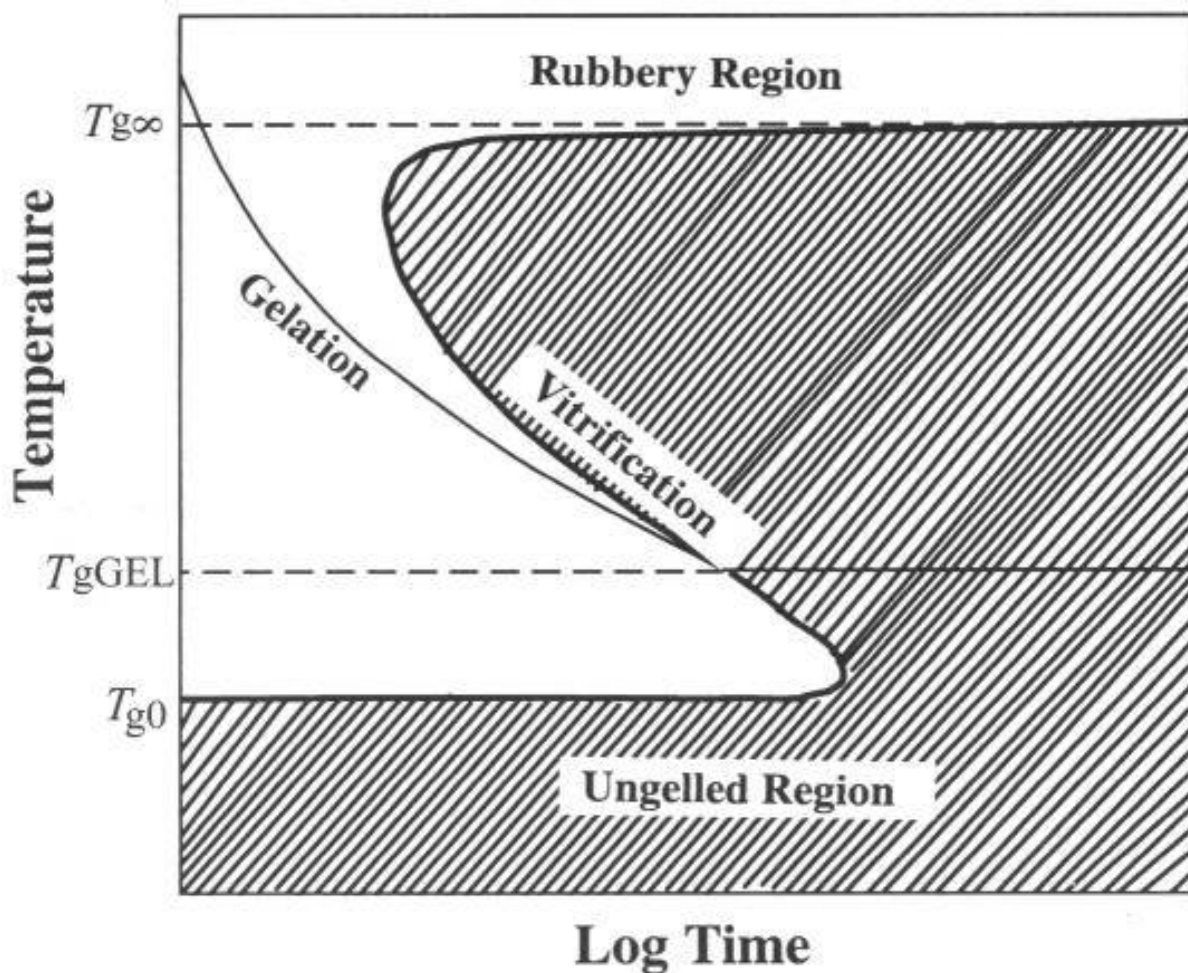
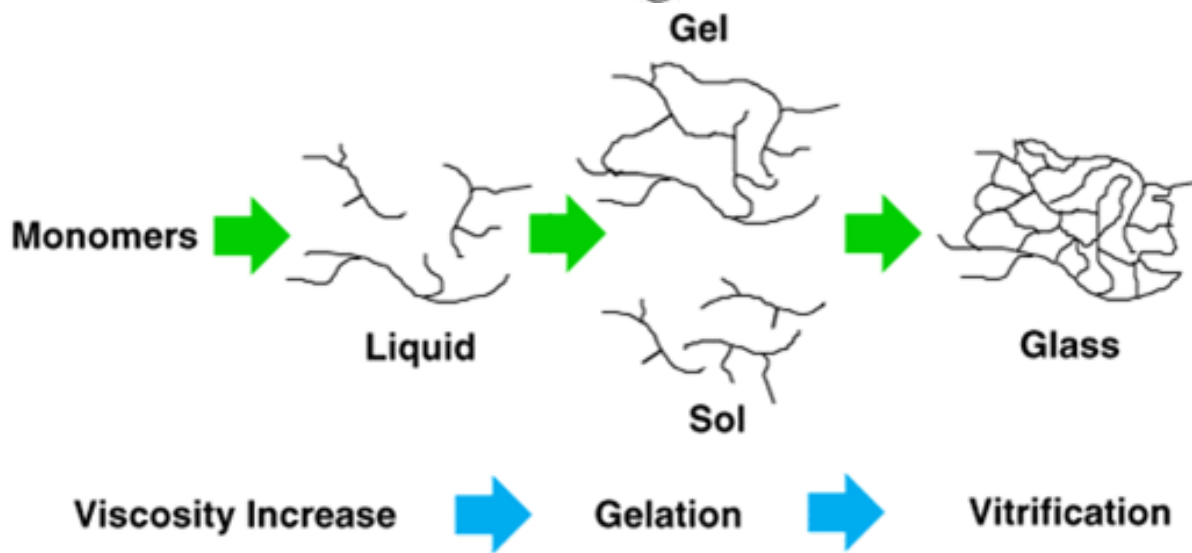


Рис.16. Влияние предыстории на свойства ВТП-материалов: а. низкотемпературный распад ромбической модификации ВТП-фазы Nd123, б. Эффекты упорядочения катионной подрешетки псевдокубической фазы Nd123, в. Структура твердого раствора на основе РЗЭ-бариевого купрата.



а.



б.

Рис.17. Температурно-временная зависимость свойств полимеризующейся (гелеобразующей, стеклующейся) системы: а. ТТТ – диаграмма, б. Молекулярный механизм происходящих изменений.

Отпуск стали - термическая обработка, включающая нагрев закаленной стали до температуры ниже критических точек, выдержку при этой температуре и охлаждение. В результате отпуска в зависимости от температуры нагрева неустойчивая структура мартенсита закалки в результате диффузионного перераспределения углерода превращается в более устойчивые структуры - *мартенсит отпуска, троостит, сорбит и перлит*. Мартенсит отпуска имеет измененную кристаллическую решетку и его образование сопровождается объемными изменениями, выделением теплоты и частичным снятием внутренних напряжений. В зависимости от температуры отпуска различают низко-, средне- и высокотемпературный виды отпуска. Закалка на мартенсит с последующим высокотемпературным отпуском называется *улучшением стали*, так как указанные процессы обеспечивают хороший комплекс свойств материала (прочность, ударная вязкость, твердость).

Явления зависимости свойств материала от условий его обработки (даже при постоянном составе) могут наблюдаться не только на уровне микроструктуры, но и на уровне кристаллической решетки (Рис.16) или даже на уровне образования новых химических связей (Рис.17). Часто такие явления называют эффектами предистории или своеобразной *топохимической памятью* материала.

Сверхпроводящий купрат неодима – бария образует твердые растворы замещения $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ ионов бария на ионы неодима в бариевых позициях (Рис.16). Твердый раствор промежуточных составов ($0.3 < x < 0.6$, «336» фаза) представляет собой тетрагональную фазу, в которой, в отличие от 123 фазы, катионная и анионные подрешетки разупорядочены. Фаза типа 213 является ромбической во всей области ее существования, включая высокотемпературную область. Возникновение ромбического искажения элементарной ячейки является следствием упорядочения ионов бария и неодима в бариевых позициях, отличного от упорядочения, характерного для фазы 123. При этом наблюдается образование сверхструктуры и удвоение примитивной ячейки типа 123 вдоль оси *c* и в перпендикулярном направлении, а ячейка становится гранецентрированной ($B2mm$). Возникновение структуры, состоящей из чередующихся цепочек ионов бария и цепочек ионов неодима в бариевой подрешетке, изменяет характер упорядочения ионов кислорода. Еще одним вариантом структуры твердого раствора может быть фаза, содержащая антиструктурные дефекты, возникающие в результате обмена ионов неодима и бария между их кристаллографическими позициями.

Резкое падение сверхпроводящих характеристик образцов Nd_{123} часто обусловлено протеканием твердофазного распада в процессе окисления с максимальной температурой около 500-600°C. Это связано с тем, что при низких температурах твердый раствор с $x > 0$ более стабилен по сравнению с фазой $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$: $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z + \text{O}_2 \rightarrow \text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z +$

BaCuO₂. Альтернативно, может протекать и спинодальный распад этой фазы. Именно поэтому в зависимости от времени и температуры «старения» РЗЭ-бариевого купрата зависимость результирующих сверхпроводящих свойств носит сложный характер (Рис.16, а). Синтез твердых растворов $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ при пониженных температурах приводит к получению разупорядоченных твердых фаз с антиструктурными дефектами, степень упорядочения катионов в которых может контролироваться за счет варьирования температуры и времени изотермического отжига (Рис.16, б). При этом для однофазных образцов, полученных при различных условиях, была обнаружена достаточно сильная зависимость конечной температуры сверхпроводящего перехода от предыстории синтеза. Так, даже кратковременного отжига при оптимальных температурах 980-1030°C на воздухе достаточно, чтобы достичь $T_c=92-94K$. В то же время, отжиг в течение даже 60-100 ч. при 900°C приводит в конечном итоге к значениям T_c , не превышающим 70K. Очевидно, что для данной системы в области пониженных температур необходимо построение так называемых Time-Temperature-Transformation (TTT)-диаграмм для различных исходных состояний твердого раствора (керамика, монокристаллы, пленки), как это было сделано в случае многих металлургически важных сплавов. Это может позволить эффективно контролировать твердофазный распад ВТСП, который может привести к значительному улучшению некоторых практически важных характеристик, в частности для направленного создания микронесовершенств структуры, способных выступать в качестве эффективных центров пиннинга.

TTT-диаграммы гелеобразующих систем (Рис.17,а) показывают, что в зависимости от длины и сочлененности полимерных цепочек, формируемых из мономерных звеньев, могут образоваться совершенно различные продукты (Рис.17,б) – жидкая фаза (раствор) с различной вязкостью, золь, гель и стеклообразная форма полимера с хаотичным трехмерным каркасом («клубком») связей. С учетом огромной важности, которую играют золь-гель процессы при получении нанодисперсных, гибридных и тонкопленочных материалов, знание режимов, при которых полимер существует в той или иной форме, приобретает большое практическое значение.

Рассмотренные TTT и CCT диаграммы были отражением той «обычной» неравновесности процессов, которая, как правило, имеет место при получении материалов. Таким образом, TTT и CCT диаграммы являются определенным компромиссом между двумя крайними подходами – термодинамическими и кинетическими. В то же время, они не способны описать реальное поведение системы, если она находится в сильно неравновесных условиях. В последнем случае используют подходы неравновесной термодинамики, которые способны предсказать и проанализировать явления пространственно-временной

самоорганизации. Эти явления, особенно в последнее время, приобрели особую роль в материаловедении, поскольку являются практически единственным средством создать упорядоченные структуры на наноуровне, и они же – «отпечаток пальцев» сложных открытых систем, к которым относится большинство материалов. Кроме того, чрезвычайно важным является рассмотрение с единых позиций неравновесных процессов и различных вероятностных явлений, которые не могут быть детерминистически описаны в рамках «классических» представлений о линейном (аддитивном) поведении системы.

Неравновесные процессы могут реализовываться в любых - изолированных, закрытых, открытых - системах, отличающихся друг от друга отношением к окружающей среде и, как следствие, характером эволюции. Для любой системы полное изменение энтропии складывается из двух величин: $dS = d_e S + d_i S$, где $d_e S$ – изменение энтропии за счет обмена с окружающей средой, а $d_i S$ – изменение энтропии внутри самой системы, которое для неравновесного состояния всегда положительно.

В изолированной системе, не способной обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией $d_e S = 0$, а $dS = d_i S > 0$. Следовательно, в изолированной системе самопроизвольность процесса определяется стремлением к увеличению энтропии, которая становится максимальной при достижении равновесия. Примером таких необратимых процессов, реализуемых в изолированных системах, могут служить процессы смешения, диффузии, загрязнения особо чистых веществ. Система становится «однородной» и в ней не образуются упорядоченные структуры.

В закрытых системах, способных обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, самопроизвольность происходящих процессов определяется стремлением к уменьшению энергии Гиббса, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. При прочих равных условиях увеличению энтропии в каком-либо процессе приводит к уменьшению свободной энергии. Это, в свою очередь, означает, что в закрытых системах при повышении температуры от 0 К неизбежны процессы дефектообразования, как это было показано выше, и безразлично, что является источником увеличения энтропии – свободная поверхность, дислокации или точечные дефекты. В зависимости от конкретных условий формирующийся кристалл приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии.

Напротив, при понижении температуры в закрытой системе энтропия может понижаться, то есть могут самопроизвольно происходить процессы упорядочения, процессы образования упорядоченных структур, например, кристаллизация, рекристаллизация при спекании поликристаллических систем, мартенситовые превращения, спинодальный распад, образование магнитных или сегнетоэлектрических доменов при охлаждении

соответствующих материалов, гидратация ионов, комплексообразование, кластерообразование, образования молекулярных кристаллов в результате проявления сил Ван-дер-Ваальса, формирование клатратов и супрамолекулярных соединений, самосборка двойной спирали ДНК и т.д. Очевидно, что эти совершенно «обычные», повседневно окружающие нас процессы, ведущие к бесконечно долго существующему равновесному состоянию, связаны с образованием новых химических связей и другими химическими взаимодействиями, выгодными с точки зрения энтальпии. Иногда такие процессы называют «консервативной самоорганизацией».

В открытых системах существует обмен с окружающей средой как веществом, так и энергией. В таких системах может возникать лишь формальный аналог равновесного состояния в закрытой системе - стационарное состояние, которое может существовать бесконечно долго при достижении взаимного баланса различных кинетических процессов. Для характеристики эволюции в открытых системах используют понятие локального производства энтропии $\frac{dS_i}{dt}$ и потока энтропии $\frac{dS_e}{dt}$. Локальное производство энтропии по интенсивности соответствует сумме интенсивностей всех источников энтропии внутри системы, выражающейся суммой произведений всевозможных потоков J_i , связанных с различными необратимыми процессами, и обобщенных сил X_i . К последним относятся, например, величины $\text{grad}(-\mu/T)$ для диффузии (μ - химический потенциал, T - температура), $\text{grad}(1/T)$ для теплопереноса, A_i/T для химической реакции и т.д. Различные неоднородности градиентов и химических реакций, которые и создают потоки, называются *обобщенными* силами, чтобы отличить их от сил механических. Локальное производство энтропии означает возникновение энтропии внутри малого элементарного объема за счет протекания необратимых процессов. При термодинамическом равновесии все величины J_i и X_i равны нулю.

Если (отрицательный) поток энтропии в окружающую среду превышает ее производство внутри системы, то полное изменение энтропии будет отрицательно

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt} < 0$$

Когда величина эта суммарная величина превышает некое критическое значение, то в системе становится возможным образование новых структур, названных Николисом и Пригожиным диссипативными, и являющихся следствием кооперативных взаимодействий микроэлементов в сильно неравновесной макросистеме. Спонтанное образование и развитие сложных упорядоченных структур в открытых системах называют **самоорганизацией**. Диссипативные структуры, как правило, высокоупорядочены. Они отличаются от

равновесных структур тем, что для своего существования требуют постоянного притока (обмена, потоков) энергии извне.

Можно выделить, по крайней мере, несколько необходимых (но не всегда достаточных) условий самоорганизации в открытых системах с образованием диссипативных структур:

Диссипативные структуры могут образовываться только в открытых системах. Только в них возможен приток энергии, компенсирующий потери за счет диссипации и обеспечивающий существование более упорядоченных состояний. При этом отклонение от равновесия должно превышать критическое значение, т.е. должны существовать управляющие параметры или их набор, при критическом значении которых происходит **бифуркация** состояния системы. Флуктуации в точке бифуркации возрастают до макроскопического уровня.

Диссипативные структуры возникают в макроскопических системах, то есть в системах, состоящих из большого числа элементов (атомов, молекул, макромолекул, клеток и т.д.). Благодаря этому возможны коллективные - синергетические взаимодействия, необходимые для перестройки системы. Таким образом, объем системы должен быть достаточно велик и превосходить некоторую критическую величину, обеспечивающую необходимое количество незатухающих флуктуаций, взаимодействие которых создает упорядочение в системе. В ходе эволюции энтропия убывает – в этом основное содержание S-теоремы (Ю.Л.Климонтович).

Диссипативные структуры возникают лишь в системах, описываемых нелинейными уравнениями для макроскопических функций. Примерами могут служить кинетические уравнения, например уравнение Больцмана, уравнения газовой динамики и гидродинамики, уравнения Максвелла в электродинамике для напряженностей электромагнитного поля и т.д. Для возникновения диссипативных структур нелинейные уравнения должны при определенных значениях управляющих параметров допускать изменение симметрии решения. Такое изменение выражается, например, в переходе от молекулярного теплопереноса к конвективному теплопереносу по ячейкам Бенара. Иногда просто полагается, что должно существовать наличие положительной обратной связи.

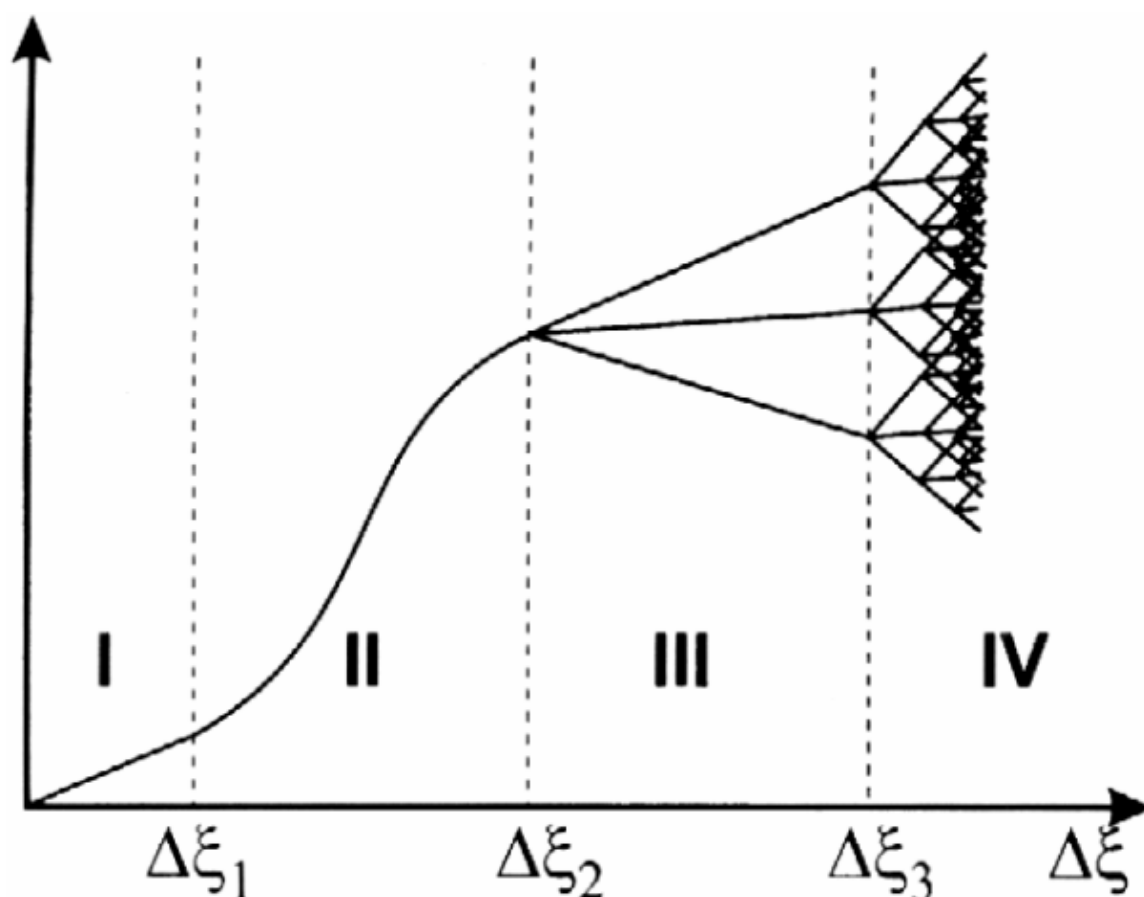


Рис.18. Поведение системы при отклонении от состояния равновесия: 0 – «абсолютный» хаос, I – обратимость, II - нелинейное поведение, III – бифуркации (>2 управляющих параметров), IV – переход к детерминированному хаосу

Переход диссипативной системы в упорядоченное состояние связан с неустойчивостью предыдущего, неупорядоченного, состояния. С переходом в упорядоченное структурное состояние система приобретает новый способ функционирования, обеспечивающий ее устойчивость. Эволюция открытой системы иллюстрируется диаграммой на рис.18, где представлена зависимость величины обобщенного потока I (масса, теплота и т.д.) от движущей силы процесса $\Delta\xi$. Значение $\Delta\xi = 0$ соответствует равновесному состоянию системы. Когда отклонение от равновесия невелико (обл. I), зависимость потока от движущей силы линейна и поведение системы детерминировано.

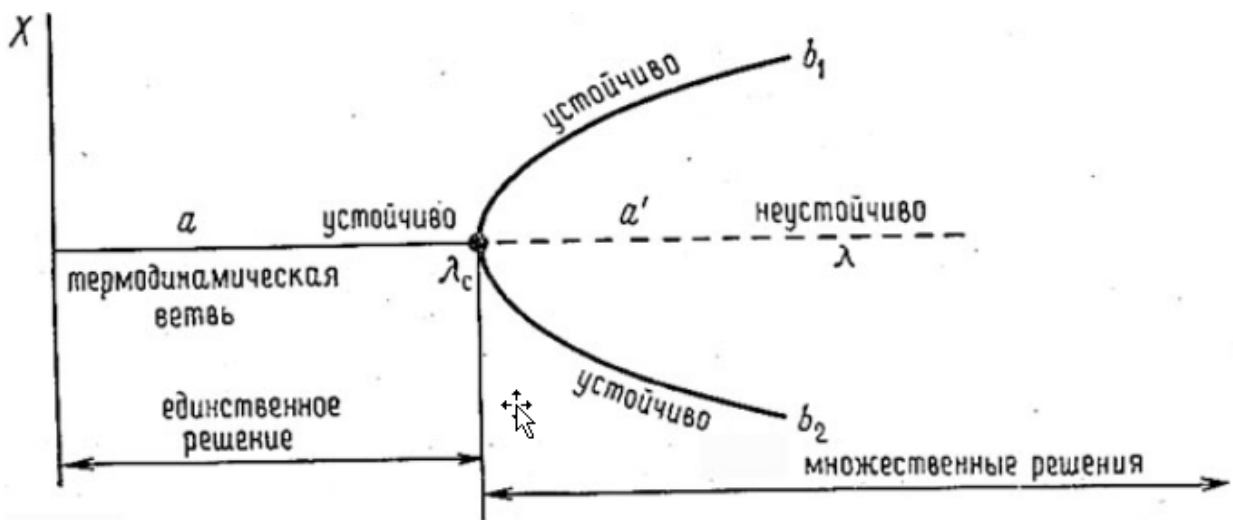
В области II зависимость $I = f(\Delta\xi)$ становится нелинейной, а переход в область III, происходящий при некотором критическом значении $\xi = \xi_2$, связан с возникновением бифуркации, когда вместо одного стабильного пути развития процесса появляется несколько возможных направлений эволюции системы, причем выбор альтернативы осуществляется самой системой за счет случайных флуктуаций. Переход в область IV означает появление

т.н. детерминистского хаоса, имеющего чрезвычайно сложную структуру, принципиально отличающуюся от «стохастического хаоса», характеризующего систему в состоянии равновесия.

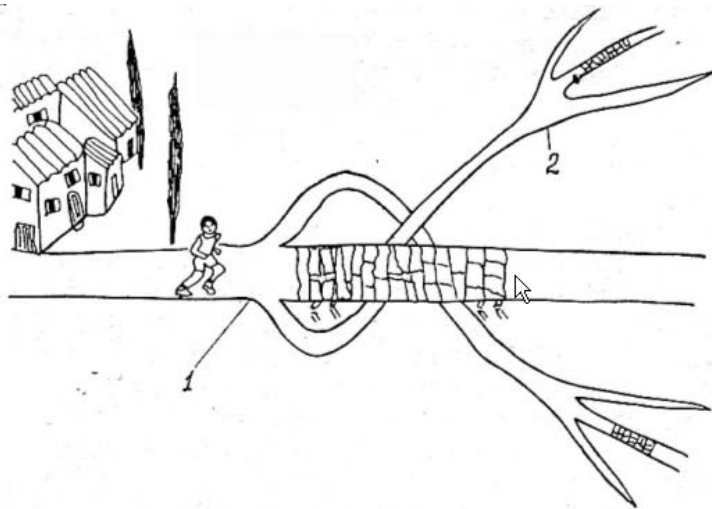
При малых отклонениях от равновесия система находится на так называемой термодинамической ветви развития (Рис.19), и ее поведение складывается из множества случайных и независимых событий. Если предположить, что это поведение может быть охарактеризовано некоторым «среднестатистическим» параметром X_0 (Рис.19, в), то для достаточно большой системы, согласно закону больших чисел, отклонения от среднего значения X_0 малы и подчиняются закону нормального распределения $P(X)$. В этом смысле поведение системы детерминировано.

При возрастании величины движущей силы единственное решение, которое имеет совокупность уравнений, описывающих систему в непосредственной близости к равновесной области, при некотором критическом значении параметров достигает так называемой точки бифуркации или точки ветвления, начиная с которой дальнейшее развитие по термодинамической ветви становится невозможным (нестабильным), зато появляются новые возможности развития системы (новые решения). Образно говоря, ситуацию можно уподобить поведению спринтера, достигшего пересечения трех дорог (Рис.19, б). Прямая дорога продолжается через шаткий, разрушающийся, мостик, на котором бегун неизбежно провалится на одну из твердых дорог, находящихся под мостиком. В точке ветвления из-за нелинейности поведения системы любые возможные флуктуации уже не «гасятся», и, следовательно, их существование равновероятно. Поэтому распределение $P(X)$ вблизи точки бифуркации становится «плоским» (Рис.19, в). В этом состоянии система способна перейти к новому режиму поведения, при котором практически любая флуктуация может проявить себя макроскопически, т.е. захватить достаточно большой объем системы и существовать неопределенно долго. И в тот критический момент, когда какая-либо одна из них станет доминировать в системе, достаточно лишь незначительно увеличить движущую силу процесса, чтобы произошел окончательный выбор системой новой термодинамической ветви из нескольких альтернатив. Таким образом, после точки бифуркации распределение $P(X)$ становится мультимодальным (Рис.19, в), а выбор нового среднего X (новая термодинамическая ветвь) из нескольких вероятных его значений ($X_{01}, X_{02} \dots, X_{0n}$) осуществляется стохастически.

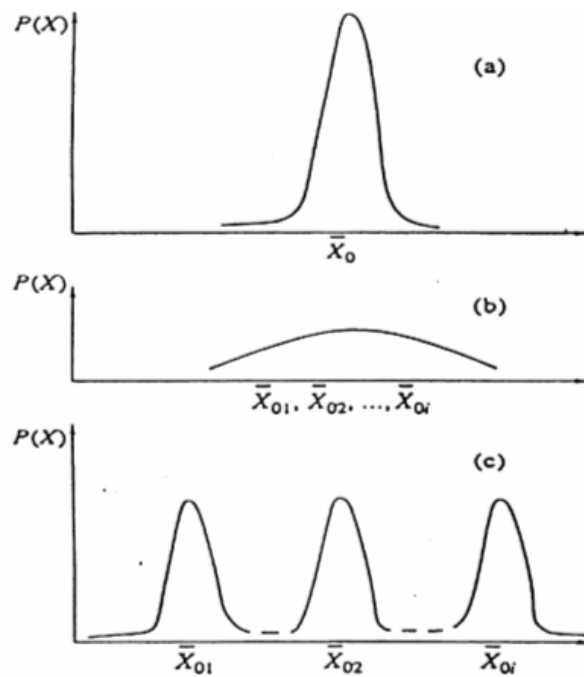
В применении к реальным системам рассмотренное поведение может быть обусловлено тем, что локальные нелинейные процессы (например, автокаталитическая реакция в малом объеме пространства или образование новой твердой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки) сосуществуют в них с транспортными



а.



б.



в.

Рис.19. Бифуркационное поведение сложной системы: (а) возникновение бифуркации, (б) аллегорическое представление бифуркации, (в) интерпретация бифуркационного поведения в терминах флуктуаций.

процессами (диффузия), которые осуществляют связь между соседними локальными элементами объема. Если в последних протекают процессы химического типа, то они будут стремиться отклонить систему от пространственной однородности. Напротив, процессы диффузионного типа – максимально ее повысить. Очевидно, что отсутствие связи между локальными элементами объема (диффузия затруднена или отсутствует) приведет к случайному набору комбинаций локальных состояний. В случае же существования бесконечно быстрой диффузии («мгновенная» связь между ячейками) флуктуации моментально «рассасываются» и уничтожаются. При этом в обоих рассмотренных предельных случаях пространственное упорядочение не возникает. Вместе с тем как диффузия, так и локальные химические взаимодействия, собственно, и являются теми существенно нелинейными по своей природе процессами, которые обуславливают нелинейное поведение системы в целом. При значительном отклонении от равновесия может сложиться ситуация, когда эти различные по своей природе процессы будут иметь близкие характерные времена. В этом случае будет велика как частота возникновения флуктуаций, так и вероятность их передачи соседним элементам объема, то есть «захвата» единственной возобладавшей флуктуацией макроскопических объемов системы.

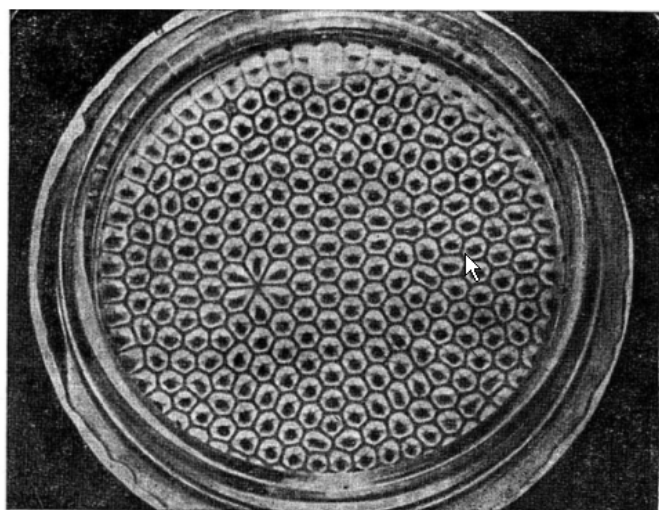
Среди разнообразных диссипативных структур (Рис.20), в первую очередь, можно выделить пространственно неоднородные структуры; периодические во времени структуры (автоколебания); пространственно-временные периодические структуры (волны); структуры со скейлинговыми свойствами (пространственное самоподобие – фракталы); динамические структуры с хаотическим поведением. Классическим примером диссипативной самоорганизации может служить образование ячеек Бенара (Рис.20, а). При увеличении градиента температуры ($\Delta T = T_2 - T_1$) между горизонтальными поверхностями, содержащими жидкость, процесс теплопереноса в начале осуществляется путем конвекции (беспорядочное, броуновское движение молекул). По достижении критического состояния конвекция сменяется строго коррелированным движением молекул, совершаемым в микроячейках жидкости согласованно, начиная с вращения по часовой (R) или против часовой (L) стрелки (Рис.20, в).

При этом возникновение одной из двух возможных последовательностей «роликов», происходит случайно, в результате выбора, совершаемого самой системой. При дальнейшем увеличении ΔT ячеистая структура разрушается, сменяясь «биениями» и затем - турбулентным хаосом (Рис.20, г). На примере ячеек Бенара можно утверждать, что процессы диффузии, вязкого течения и теплопроводности, уничтожающие порядок в простых линейных системах, могут стать «архитекторами упорядоченности» в нелинейных условиях.

Самым известным и всесторонне исследованным примером самоорганизации в гомогенных химических системах, несомненно, является колебательная реакция Белоусова – Жаботинского, которая основана на процессе окисления лимонной (или малоновой) кислоты броматом калия в присутствии катализаторов - сульфата церия (III) или железа (в кислой среде, в присутствии индикаторов). Она демонстрирует все типичные свойства диссипативных структур. Реакция Белоусова – Жаботинского исключительно сложна, она включает более двадцати стадий, хотя внешне воспринимается как простой колебательный процесс изменения окраски раствора. При детальном анализе можно сделать вывод, что все элементарные стадии делятся на три группы. Любой раствор бромата BrO_3^- содержит в виде примеси небольшое количество ингибитора реакции, в качестве которого выступает ион Br^- . В первой группе реакций расходуются ионы Br^- , BrO_3^- и малоновая кислота $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ и образуются в основном H_2O и броммалоновая кислота $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$. Эти реакции имеют медленную кинетику и не требуют присутствия ионов церия, основной же промежуточный продукт в этой группе реакций – HBrO_2 . После индукционного периода, связанного с накоплением достаточного количества HBrO_2 , становится возможным осуществление более быстрого и эффективного процесса образования броммалоновой кислоты. При этом через несколько элементарных стадий из BrO_3^- , малоновой кислоты, HBrO_2 и Ce^{3+} образуются Ce^{4+} , H_2O и броммалоновая кислота. Первая и вторая группа элементарных стадий находятся в конкурентных отношениях. После образования ионов Ce^{4+} включается третья группа (необратимых) реакций, в которой исходными компонентами являются броммалоновая кислота, малоновая кислота и окислитель – Ce^{4+} , а конечными продуктами – CO_2 , удаляющийся из зоны реакции, Br^- и восстановленные ионы Ce^{3+} . Эта группа реакций вновь приводит к образованию Ce^{3+} и Br^- , после чего начинается следующий цикл превращений.

В реакции Белоусова-Жаботинского временные структуры (автоколебания) по прошествии некоторого времени могут превращаться в пространственно-временные (Рис.20, б). При проведении реакции в тонком слое и при наличии в нем случайных или искусственно введенных «дефектов» (частиц пыли, пузырьков, микронеоднородностей и пр.) возникает сложная система взаимодействующих друг с другом источников волн («ведущих центров» или пейсмейкеров). Фактически такое осуществление реакции Белоусова-Жаботинского приводит к появлению «возбудимой» или переключающейся «триггерной» среды, на основе которой потенциально возможно создание аналогового компьютера.

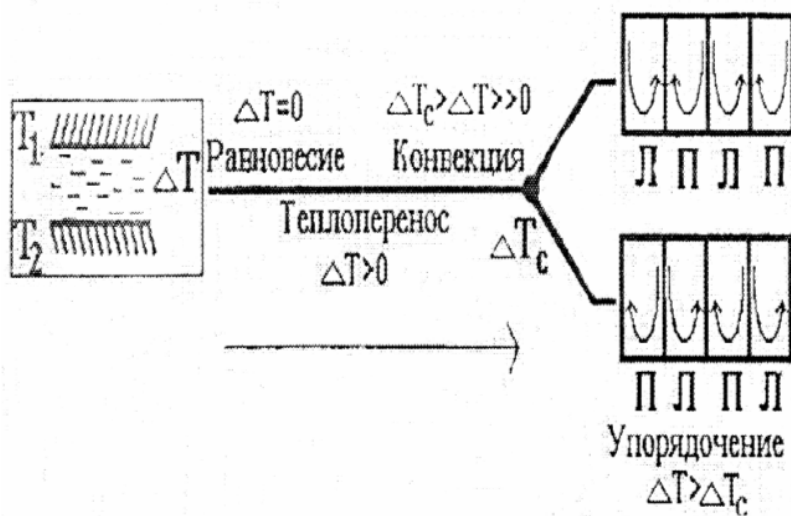
Многие важнейшие явления, связанные с деформацией твердых тел, также невозможно удовлетворительно описать на основе равновесных представлений. Разрушение материала под действием механической нагрузки обычно сопровождается предварительным упорядочением дислокаций в области предстоящего разрушения материала.



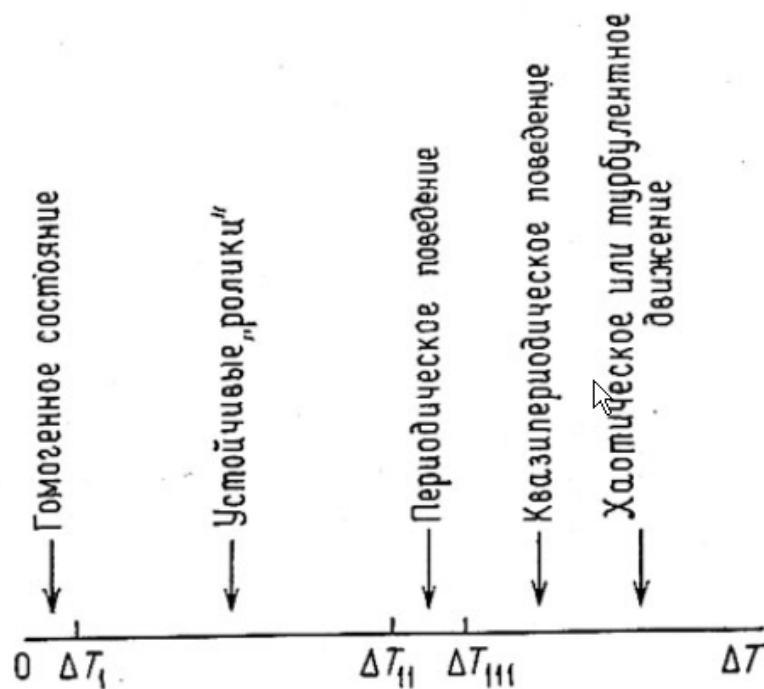
а.



б.



в.



г.

Рис.20. Наиболее известные примеры образования диссипативных структур: (а.) симметрия системы ячеек Бенара (вид сверху), (б) автоволны в реакции Белоусова-Жаботинского (в слое жидкости, вид сверху), (в.) внутренняя структура ячеек Бенара, (г.) типы структур, возникающих в слое жидкости между двумя пластинами, температура которых отличается на величину ΔT .

При превышении критических величин механического напряжения, например, для металлического стержня, образуются расположенные в определенном порядке полосы сдвига, видимые визуально. При растяжении многих полимеров образуются «тяжи» - чередующиеся области с «кристаллическим» строением (параллельно расположенные цепочки полимера) и аморфные участки. Само механическое разрушение материала может рассматриваться как следствие перехода из режима упругой в режим пластической деформации при достижении определенной, достаточно большой величины внешней нагрузки. Указанные три примера возникновения диссипативных структур (ячейки Бенара, реакция Белоусова-Жаботинского и возникновение периодических структур при механической деформации) – наиболее яркие, но далеко не единственные, примеры диссипативных структур, имеющих достаточно близкое отношение к материаловедению (известны также примеры возникновения клеточных структур вибропрессованных порошков и псевдомонокристаллов, полученных из движущихся суспензий).

Теория диссипативных структур исходит из случайного поведения системы в точках бифуркации, т.е. постулирует случайность морфологических характеристик вновь возникающих структур. При этом имеется единственное ограничение – общее снижение симметрии, которое может быть предсказано на основе универсального принципа «симметрии-дисимметрии» Кюри, включающего в себя:

- 1) симметричные условия сосуществования среды и происходящих в ней явлений (явление может существовать в среде с его характеристической симметрией или симметрией одной из надгрупп или подгрупп последней);
- 2) необходимость наличия дисимметрии (“дисимметрия творит явление”);
- 3) правило суперпозиции элементов симметрии и дисимметрии среды и явления (для следствия сохраняются лишь общие для среды и явления элементы – принцип дисимметризации);
- 4) сохраняемость элементов симметрии и дисимметрии причин в порождаемых ими следствиях (элементы симметрии причин обнаруживаются в произведенных следствиях, дисимметрия следствия должна обнаруживаться в породивших его причинах – принцип симметризации).

Основой принципа Кюри является сохраняемость у явления лишь общих элементов симметрии породивших его причин (принцип дисимметризации). Напротив, присутствие в явлении каких-либо элементов симметрии, не свойственных одной из порождающих причин (принцип симметризации), сопряжено с существованием особых условий. Принципы

симметризации и диссимметризации в своей природной реализации резко различаются в отношении распространенности. Первый реализуется лишь в особых, специфических условиях, второй проявляется буквально повсеместно.

В приложении к диссипативным структурам, когда хаос при определенных условиях вдали от равновесия порождает пространственные и/или временные периодические неоднородности, в целом снижающие симметрию среды, наибольшую роль играет принцип диссимметризации. Согласно нему, симметрия возникающих в неравновесном процессе диссипативных структур не случайна: она не может быть ниже, чем та, которая определяется общими элементами симметрии среды и процесса как причин, порождающих явление в виде новых структурных элементов. Таким образом, степень упорядоченности (сложности) возникающих диссипативных структур должна ограничиваться “снизу”, то есть эволюция представляет собой фактически последовательность переходов в иерархии структур возрастающей сложности, причем в каждом конкретном акте эволюции происходит понижение симметрии (возрастание порядка), хотя в неравновесном процессе не могут возникать структуры сколь угодно большой сложности.

В случае выбора системой в точке бифуркации катастрофического пути структура вновь возникающего хаоса характеризуется не сколь угодно большим, а строго определенным возрастанием симметрии (снижением упорядоченности, возрастанием энтропии). Это возрастание определяется принципом симметризации как одной из сторон принципа Кюри. Инволюция в данном случае не абсолютна; степень структурной деградации системы полностью определена суммой элементов симметрии среды и процесса, породивших явление. Здесь принцип Кюри ограничивает “сверху” меру структурного упрощения системы.

Таким образом, мы приходим к выводу, что принцип Кюри управляет морфологией возникающих в неравновесных условиях диссипативных структур, т.е. степенью упорядоченности объектов эволюции. Это дает возможность предсказывать в общем случае морфологические характеристики продуктов эволюции в неживой природе, а также в биологических и социальных системах на основе полного описания симметричных характеристик среды и происходящих в ней процессов, то есть прогнозировать пути эволюции. Принцип симметрии Кюри дает возможность понять механизм наследования системой после прохождения ею точки бифуркации основных элементов своего предыдущего состояния. Наследование, преемственность основных черт в череде эволюционных изменений системы относится к числу постоянно наблюдаемых закономерностей.

Центральной проблемой термодинамики необратимых процессов является вычисление скорости производства энтропии неравновесных систем. Если система подвергается воздействию различных сил, то в ней возникают различные потоки и каждый такой поток до некоторой степени зависит от всех других сил. Наоборот, каждая сила влияет на все потоки, появляющиеся в системе. При малых отклонениях системы от термодинамического равновесия потоки могут быть представлены в виде линейных функций обобщенных термодинамических сил $J_i = \sum_l \frac{\partial J_i}{\partial X_l} X_l = \sum_l L_{il} X_l$. Коэффициенты пропорциональности L_{il} называют феноменологическими коэффициентами. Последние отражают тот факт, что сила «l» генерирует поток «i». Известные законы теплопроводности Фурье и закон диффузии Фика описываются именно такими уравнениями; в общем случае феноменологические линейные уравнения могут быть применены к любым потокам и обобщенным силам. Специфическая природа происходящих явлений при этом выражается через феноменологические коэффициенты L .

Количество независимых феноменологических коэффициентов, которые необходимо знать в действительности (определить экспериментально), может быть сокращено на основе соображений симметрии (например, принципа Кюри), а также на основе известных соотношений взаимности Онсагера, которые устанавливают, что

коэффициент L_{li} , связывающий поток «l» с силой «i», равен коэффициенту L_{ij} , связывающему поток «i» с силой «j».

Эти соотношения в конечном итоге основаны на молекулярной теории строения вещества и позволяют существенно упростить математическое описание экспериментальных задач термодинамики линейных необратимых процессов. В частности, в реальных материалах часто наблюдается кросс-корреляция различных физических эффектов, наиболее известными примерами которой служат материалы с пьезоэлектрическими, термоэлектрическими, магнитокалорическими и магнеторезистивными свойствами (Рис.21).

В области фундаментального материаловедения процессы самоорганизации играют наибольшую роль при создании пространственно - упорядоченных структур (Рис.22, 23), однако, по всей видимости, далеко не все типы упорядоченных структур (Табл.4) можно безоговорочно отнести к результатам проявления самоорганизации. С другой стороны, диссипативные структуры являющиеся, собственно, «визитной карточкой» самоорганизации, как правило, не имеют прямого отношения к современным типам материалов. В связи с этим, следует терминологически правильно использовать понятия «самосборка», самоорганизация и упорядочение при введении в систему тех или иных типов «шаблонов» (Рис.22).

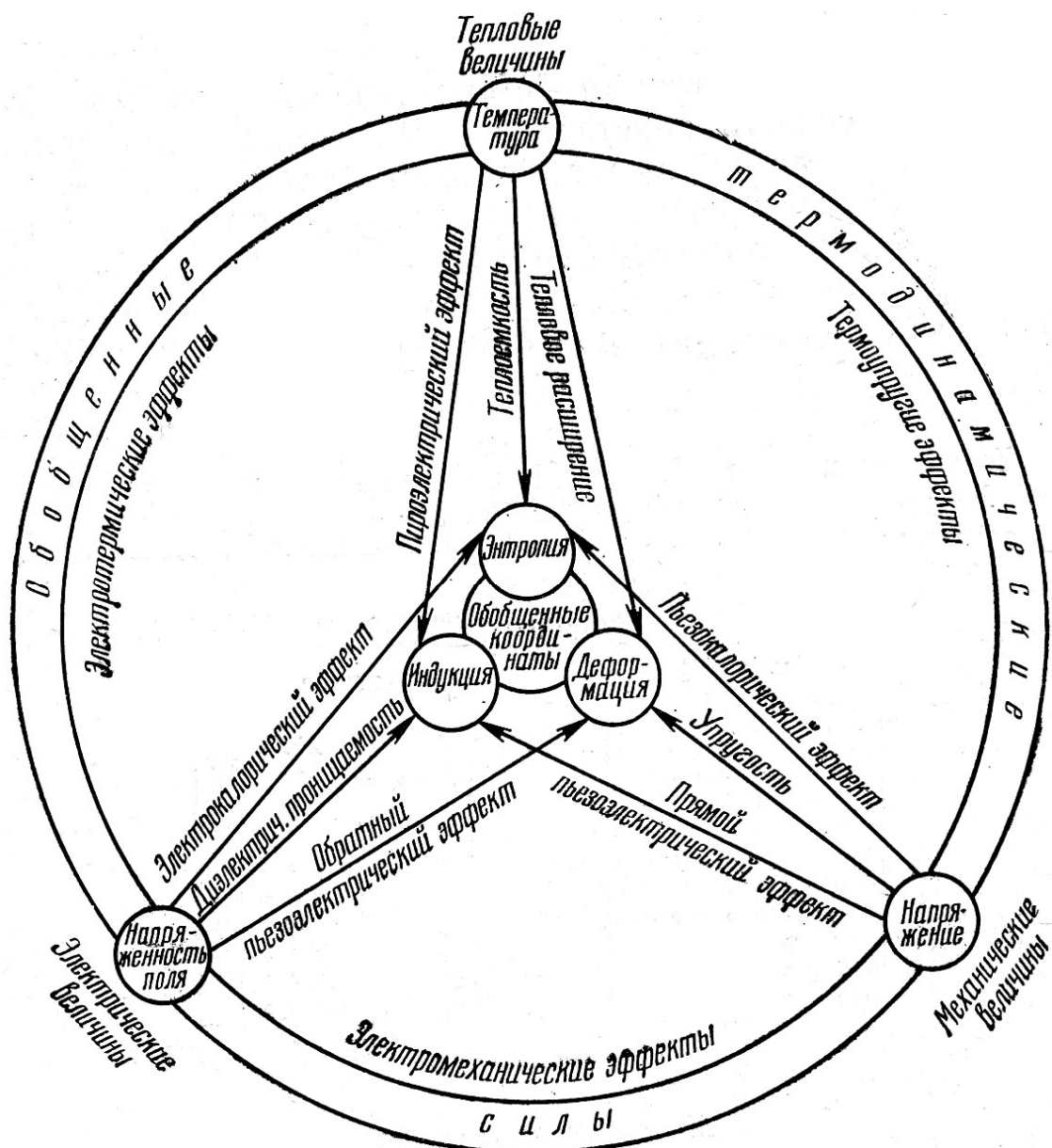


Рис.21. Кросс-корреляция различных физических эффектов в материалах.

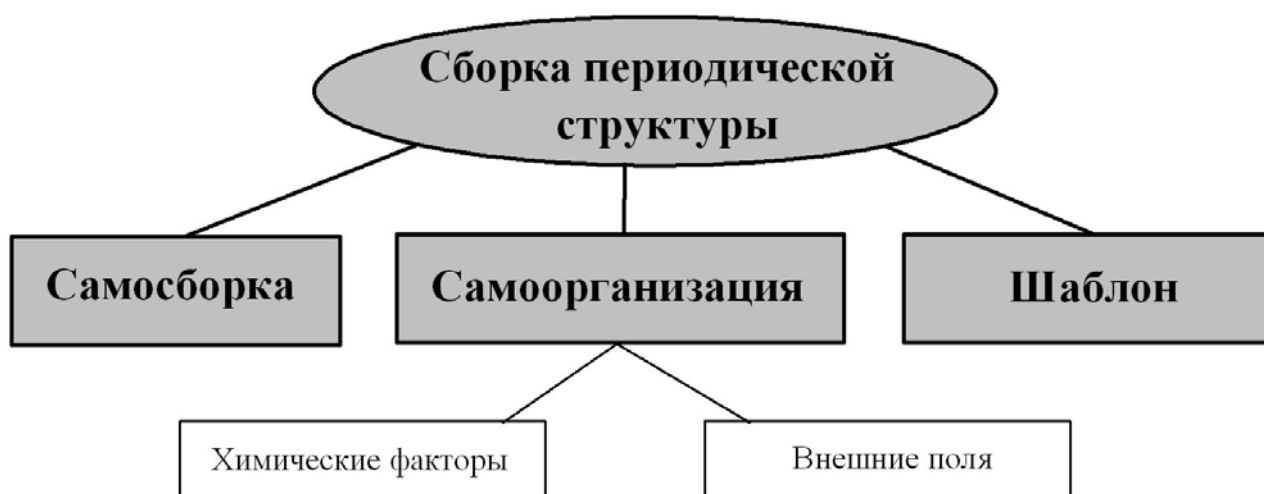


Рис.22. Процессы образования периодических структур

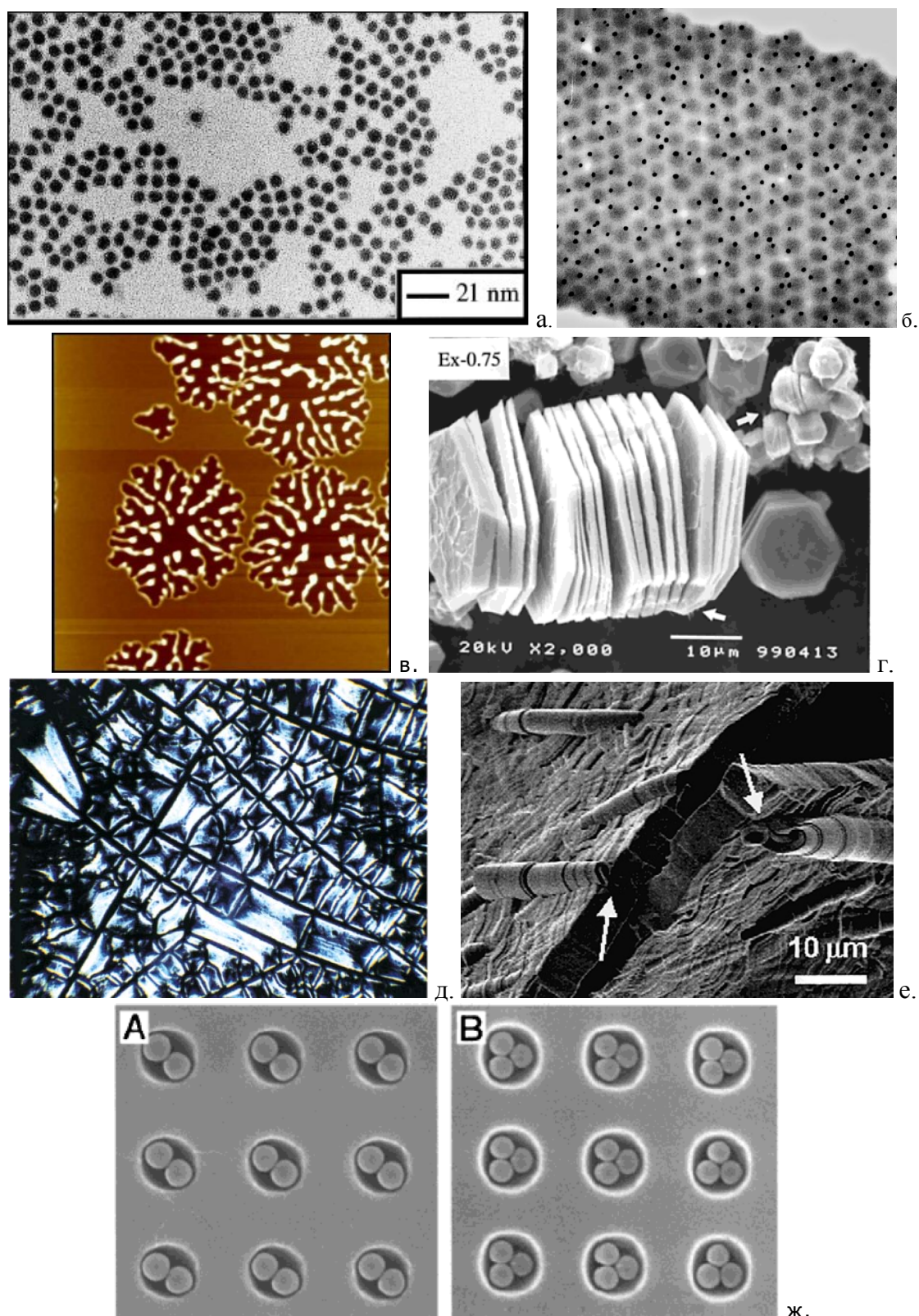


Рис.23. Типичные примеры «самообразующихся» упорядоченных структур материалов: (а). спотанная самосборка (агрегация) гексагонально-упорядоченного монослоя наночастиц кобальта, (б.) самоупорядочивающиеся мицеллы блоксополимера стирола и винилпиридина, содержащие наночастицы золота, (в.) атомно-силовая микроскопия ($20 \times 20 \text{ мкм}^2$) тонкой (5 нм) пленки полистирола на несмачивающейся подложке; пленка становится нестабильной и «сползает» с подложки, образуя фрактальные капли, (г.) деламинирование монокристалла Li_2MnO_3 с образованием пачки периодически расположенных пластин в результате релаксации механических напряжений при деинтеркаляции лития и изменения параметров решетки фазы, (д.) микроструктура гибридного ксерогеля $\text{O}_{1.5}\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-SiO}_{1.5}$, (е.) пленка гидратированного диоксида кремния, образовавшего пленку с включениями свернувшихся в «рулон» лент на границе «подложка-вода» при $\text{pH}=0$, (ж.) полигональные агрегаты («димеры» и «тримеры») полимерных микросфер различного диаметра (1 и 0.8 мкм) в сферических лунках («темплатах»), полученных фотолитографией на кремниевой подложке.

Таблица 4. Примеры упорядоченных структур, возникающих в результате различных взаимодействий в сложных системах.

Упорядоченная среда	Свойства	Описание
Монокристалл, эпитаксиальные тонкие пленки, кристаллическое состояние полимеров	Равновесные длины химических связей между однородными структурными единицами - атомами, молекулами или ионами	Периодическое трехмерное расположение фрагментов на атомно-молекулярном уровне
Жидкие кристаллы, самособирающиеся слои, пленки Ленгмюра-Блоджет	Невалентные (или даже «стерические») взаимодействия в квазирегулярно-упорядоченном слое (блоке)	Квазипериодическое двумерное расположение слабозадействующих «соприкасающихся» фрагментов на уровне молекул или их ассоциатов
Нанотрубки, наноленты, дендримеры, катенаны ротаксаны, первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белка	Химические взаимодействия различного типа для различных типов фрагментов	Сложноорганизованные молекулы, полимеры или их надмолекулярные (иерархически структурированные) ассоциаты
Квазирегулярные наноплюктуации состава, расслаивание твердых растворов, стекол и блоксополимеров	Преобладание гомоатомных взаимодействий над гетероатомными или стремление отдельных фрагментов к специфической структуре (длинам связей, конформациям, координационным числам)	Квазирегулярное расположение полиатомных ассоциатов с взаимно различающимся составом и диффузными границами
Мезопористые структуры	Темплатный синтез на основе упорядоченных матриц	Квазирегулярное расположение полостей (пор) нано- или мезоразмера
Фотонные (коллоидные) кристаллы, фононные (акустические) кристаллы	Упорядочение или агрегация под действием электростатических зарядов или некомпенсированных химических связей на поверхности, силы тяжести, в области движущегося мениска или на границе раздела жидкой и газообразных фаз	Плотная упаковка механически соприкасающихся микросфер или других одинаковых элементов
Дендриты, ячеистая и зональные структуры в кристаллах	Потеря устойчивости плоским фронтом кристаллизации	Неоднородное распределение примесей и флюктуации скоростей роста
Мартенситная структура, двойники	Минимизация механических напряжений при фазовом переходе	Квазипериодическая микроструктура – взаимноориентированное расположение монокристаллических областей в матрице
Периодическая система микротрещин, «тяжи» в пленках полимеров	Минимизация механических напряжений при механической деформации анизотропной среды	Квазипериодическая микроструктура – взаимноориентированное расположение дефектов в

		матрице
Графоэпитаксиальные структуры, структуры жидкостной самосборки	Воздействие капиллярных, электростатических и других сил	Взаимная ориентация относительно элементов искусственного рельефа
Ячейки Бенара	Взаимосвязь эффектов конвекции, теплопереноса и вязкого течения	Диссипативная структура
Автоволны в реакции Белоусова-Жаботинского	Взаимосвязь эффектов автоколебательной реакции и диффузии	Диссипативная структура

Организация (возникновение упорядочения) при самосборке контролируется, главным образом, конкуренцией различных сил взаимодействия, часто молекулярной природы, наподобие гидрофильных – гидрофобных взаимодействий, сил гравитации, Ван-дер-Ваальсовых или кулоновских взаимодействий.

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.

Например, рост совершенных монокристаллов и образование коллоидных (фотонных) кристаллов (то, что иногда называют «консервативной самоорганизацией») следует считать процессами самосборки, поскольку такие системы стремятся и фактически достигают равновесного, неизменного и воспроизводимого состояния, которое достаточно легко можно предсказать на основе аддитивности взаимодействия отдельных составляющих частей исходной системы – атомов (молекул, ионов) или коллоидных микосфер. С другой стороны, возникновение ячеистой структуры граней кристалла или формирование дендритов при неравновесной кристаллизации гомогенного расплава, образование сложных структур в жидких кристаллах под действием электрического поля, сложная доменная структура ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, мартенситный переход при постоянном охлаждении

системы с образованием специфической микроструктуры, двойникование кристаллов ферроэластика – ВТСП $YBa_2Cu_3O_z$ при окислении, формирование периодических полос скольжения металлов и тяжей в полимерах при механической деформации – все эти явления приводят к возникновению в неравновесных условиях неравновесных же микроструктур, не вполне точно пространственно воспроизводимых от эксперимента к эксперименту и значительно более сложных морфологически, чем те, которые можно было бы ожидать при простом взаимодействии компонент. В этом случае можно говорить о самоорганизации и не следует считать такие структуры следствием самосборки. Явления образования упорядоченных структур и диссипативной самоорганизации происходят обычно как естественный отклик сложной системы на сильное внешнее воздействие.

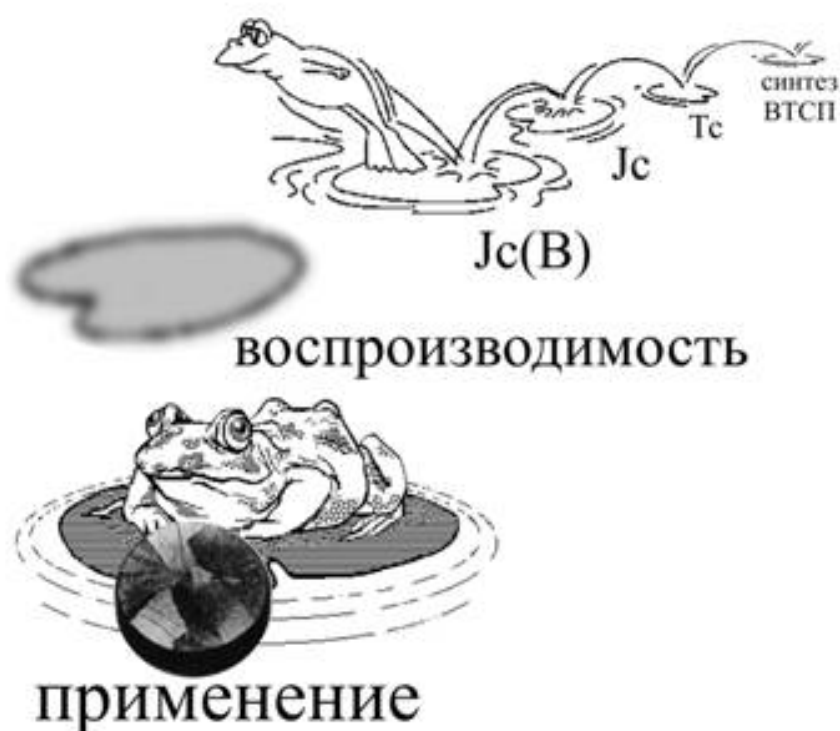


Рис.24. Путь получения материалов

Таким образом, становится очевидным, что при получении высококачественного материала с рекордными свойствами необходимо преодолеть не одну, как при получении фазы, а несколько ступенек (Рис.24), причем перешагнуть или перепрыгнуть их не удастся. На первом этапе необходимо получить исходное вещество с заданными фундаментальными характеристиками (T_c) для дальнейшего получения материала. Далее, этому веществу должна быть придана определенная микроструктура, что обеспечивает требуемые функциональные свойства материала (J_c , $h_c(B)$), это предмет НИОКР (научно-исследовательская и опытно-конструкторская работы). Следующий этап – оптимизация процессов получения материалов с целью достижения воспроизводимости и

снижения стоимости технологии их получения. С этого момента начинаются маркетинговые исследования и происходит оптимизация процесса по экономическим показателям с целью практического применения полученных материалов и реально действующих устройств на их основе.

Вопросы

1. Какие вы знаете типы материалов, максимально приближенных к равновесному состоянию? Какие вы знаете типы материалов, находящихся в неравновесном (метастабильном) состоянии?
2. Почему свойства многих материалах зависят от способа их получения?
3. Чем отличаются по способу построения и содержащейся информации равновесные фазовые диаграммы и диаграммы типа ТТТ и ССТ?
4. Для каких систем наиболее часто используют ТТТ – диаграммы?
5. Что такое отжиги первого и второго рода?
6. Что такое диаграммы изотермического превращения аустенита? Что такое мартенситное превращение? Как микроструктура стали зависит от способа ее термообработки?
7. Что такие открытые системы и диссипативные структуры? В каких системах и при каких условиях могут образовываться диссипативные структуры? Какую роль диссипативные структуры оказывают на развитие наук о материалах? Приведите примеры диссипативных структур.
8. Что такое флуктуация? Что такое бифуркация?
9. Что такое временная, пространственная и пространственно-временная типы самоорганизации?
10. Как образуются ячейки Беннара?
11. К какому классу реакций относится реакция Белоусова-Жаботинского?
12. Сформулируйте и объясните принцип Кюри.
13. Объясните, какую роль могут играть соотношения Онсагера в материаловедении.
14. Объясните различие между «самосборкой» сложной структуры и «самоорганизацией» сложной системы с образованием упорядоченной структуры. Приведите примеры самообразующихся упорядоченных структур и сопутствующих процессов, имеющих отношение к материалам.
15. Какие существуют основные стадии создания материалов и устройств на их основе?

Литература

1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.

2. Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
3. В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин, А.А.Оксогоев. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994.
4. Г.Николис, И.Пригожин, Познание сложного, М.:Мир, 1990, 341 с.
5. А.Баблянец, Молекулы, динамика и жизнь, М.:Мир, 1990, 373 с.

1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Принципы, положенные в основу современных классификаций материалов, весьма разнообразны и, естественно, зависят от того, с какой целью создается та или иная классификационная схема. Обычно материалы классифицируют по составу, формам существования, структуре, функциональным свойствам, а также областям применения (Рис.25). Последний вариант классификации является, по-видимому, наименее фундаментальным и наименее внутренне строгим и логичным, поскольку применение материалов, особенно полифункциональных, весьма многообразно и часто один и тот же материал может несколько раз встречаться в такой схеме. В то же время, существование такой классификации отражает практическую направленность даже фундаментальных материаловедческих исследований: материалы и наука о материалах представляют собой своеобразный «буфер», переходный слой, своеобразную «плаценту», между естественными науками и технологическим (промышленным) производством, позволяющим на практике реализовать фундаментальные естественно-научные идеи в различных отраслях деятельности человека.

Наиболее общая классификация материалов (Рис.25) включает их условное разделение на функциональные и конструкционные материалы. *Конструкционные* материалы используются для создания разнообразных конструкций, включая высотные дома, пролеты мостов, трубопроводы, химические реакторы большой единичной мощности, машины, авиалайнеры, баллистические ракеты и т.д. С этой точки зрения наиболее важными являются механические и термические свойства конструкционных материалов, такие, как механическая и термическая прочность, износостойкость, упругость, коэффициент термического расширения и т.д. Отличительной особенностью многих конструкционных материалов является крупнотоннажность их производства и взаимозаменяемость, наглядно иллюстрируемая в историческом аспекте заменой специальных сортов стали в авиационной и автомобильной промышленности алюминиевыми, титановыми, магниевыми сплавами, стеклопластиковыми и т.д. К *конструкционным материалам* электронной техники предъявляются аналогичные требования по их временной, температурной стабильности, механической прочности, стойкости к термоударам. Применение этих материалов обусловлено их конкретным назначением и свойствами.

Функциональные материалы – это материалы преимущественно с нелинейными физическими свойствами, такими как электрические, магнитные, оптические, «биологические», «квантовые», а также с самыми разнообразными комбинациями этих свойств (Рис.21).



Рис.25. Общая классификация материалов

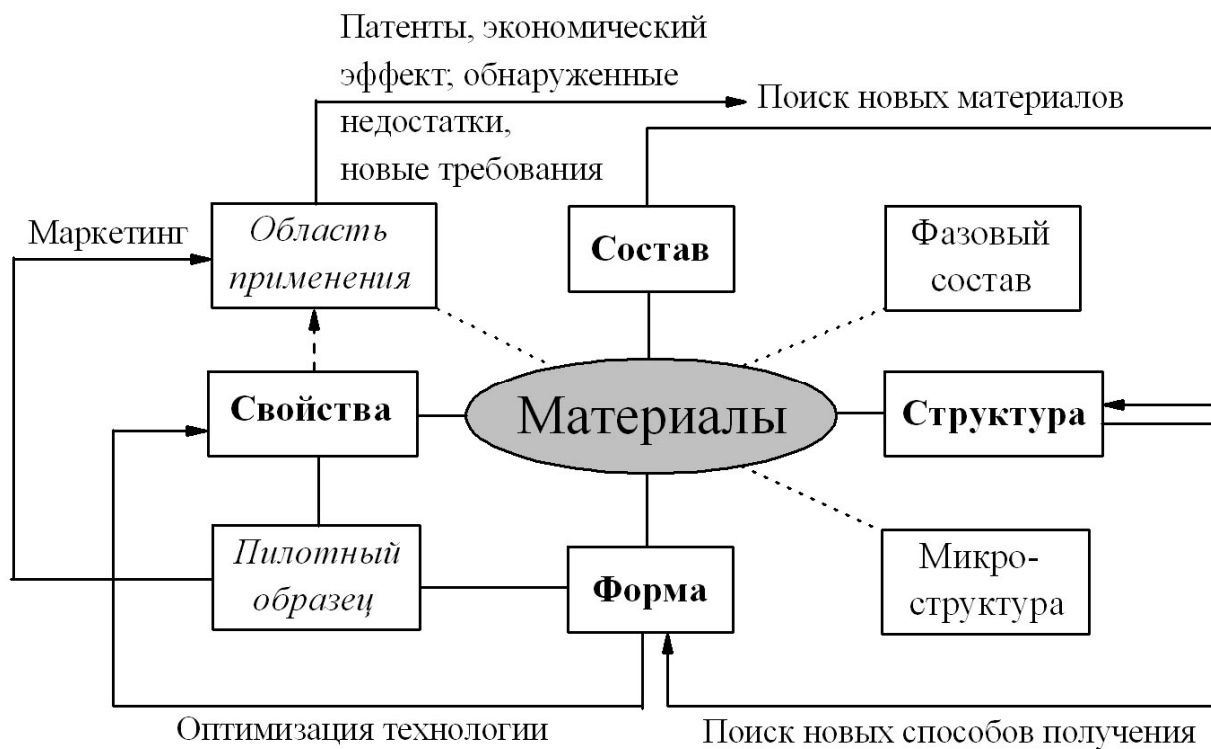


Рис.26. Основные принципы классификации материалов

Естественно, что механические свойства – это часть функциональных свойств (причем вполне нелинейных), однако такие материалы, как только что обсуждалось, обычно относят к конструкционным; в этом и заключается условность классификации.

Особый случай с точки зрения классификации представляют собой биоматериалы. Их биоактивность, биорезорбируемость (или наоборот, биопассивность, биоинертность) можно считать «биологической функцией». Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что биоматериалы – имплантанты, костезаменители, цементы и пр. – по своей сути гораздо ближе к конструкционным материалам, чем к остальным функциональным материалам. Тем не менее, «конструкции человека» не предполагают (по крайней мере, пока) крупнотоннажного производства. Кроме того, сложность поведения любых материалов в «живой среде», в организме человека, исключительно велика, поэтому подходы по экспериментальному и теоретическому исследованию биоматериалов отличаются от таковых для конструкционных материалов. В этом смысле целесообразно все же рассматривать биоматериалы, как класс функциональных материалов, к которым они ближе по своей «наукоемкости».

Наноматериалы – достаточно обширный и «неспециализированный» (универсальный) класс материалов, объединяющий различные семейства материалов с любыми свойствами, лишь бы вещество находилось в особом, «наноразмерном», состоянии. Более того, почти любую фазу, составляющую функциональный материал, можно получить в виде наночастиц (и далеко не всегда, скажем, в виде стекла или монокристаллов). Естественно поэтому, что такие материалы стоит рассматривать как «функциональные», однако их следует выделять в особый класс «наноматериалов» из-за того, что функциональные свойства в существенной степени могут трансформироваться из-за «размерного фактора» и огромного вклада поверхностной энергии.

Ниже (Рис.28-30) приведены четыре альтернативные и, с другой стороны, все же взаимодополняющие друг друга, схемы классификации материалов по составу, структуре, форме существования и функциональным свойствам. Кстати, именно такая последовательность – отражение обычно реализующегося алгоритма создания новых материалов (Рис.26). Предпосылки для успешного поиска новых материалов заключаются в правильном выборе химической системы и далее – диапазона составов будущего материала, для которых наблюдаются желаемые функциональные свойства. Затем для выбранного диапазона составов проводится синтез вещества с определенной структурой или (для кристаллических веществ) в виде определенной полиморфной модификации заданного состава. Тем самым определяется наилучший фазовый состав будущего материала.



Рис.27. Классификация материалов по составу

На следующей стадии стремятся получить исследуемую фазу в определенной форме, в таком искусственно созданном состоянии – в виде стекла, пленки, кристалла или керамики – которые могли бы в наилучшей степени обеспечить проявление обнаруженных функциональных свойств. Обычно это достигается за счет контроля микроструктуры материала и непосредственно связанной с этим проблемой разработки новых методик синтеза. Следующая стадия является оптимизационно – технологической и именно она обычно приводит к достижению рекордных характеристик - наилучших реально достигаемых функциональных свойств материала. Тем самым для пилотного образца происходит проверка идей, воплощенных на всех более ранних стадиях разработки, и – главное - потенциальных возможностей практического использования материала. В дальнейшем маркетинговые исследования и правильно выбранная область коммерческого применения позволяют за счет патентования и экономического эффекта от использования материала в конкретных устройствах окупить высокзатратный цикл исследований по его

получению. Кроме того, именно практическая эксплуатация материала в устройствах выявляет его основные преимущества и недостатки и позволяет создать новые поколения материалов для данной области практического использования.

По *составу* современные твердофазные материалы исключительно разнообразны (Рис.27), поскольку при их создании используют практически все элементы периодической системы им. Д.И.Менделеева. В первую очередь, их можно разделить на материалы органической и неорганической природы, а также на металлические, неметаллические и композиционные материалы. Сочетание обоих типов компонентов – органических и неорганических - дает гибридные многофункциональные материалы (если они состоят из одной фазы) или композитные материалы (состоящие из нескольких фаз). Особый по составу класс нестехиометрических материалов составляют клатраты или интеркаляты, например, на основе графита, глины, голландита, супрамолекулярных соединений.

Неорганические материалы, как правило, многокомпонентны, нестехиометричны и часто тоже состоят из нескольких фаз, образуя композиты. Даже если материал содержит один «макрокомпонент», то для улучшения свойств в него часто вводятся многочисленные легирующие добавки, количество которых может достигать нескольких десятков. Из простых веществ в качестве конструкционных, каталитически активных и электропроводящих материалов используют металлы (алюминий, медь, титан, никель, ртуть, свинец, серебро, золото, тантал, молибден, платиновые металлы). Особую роль играют материалы на основе железа (стали, чугуны). Металлические материалы, как правило, обладают высокой тепло - и электропроводностью, механической прочностью, вязкостью, упругостью и хорошей пластичностью в сочетании с технологичностью обработки (ковкость, свариваемость, обрабатываемость режущими инструментами, возможность создания материалов с заданными свойствами путем термомеханической обработки). Практически все переходные металлы и лантаниды, а также многие непереходные металлы выступают в качестве компонентов сплавов. На втором месте по объемам производства (но не по значению) стоят «столпы» полупроводниковой техники – кремний и германий; ограниченное применение имеют аморфные полупроводники типа селена. Углеродные материалы весьма разнообразны по форме существования и функциональному назначению. Уран и плутоний – примеры расщепляющихся (радиоактивных) материалов.

Материалы на основе двухкомпонентных (бинарных) соединений образуют более многочисленную группу, включающую в себя оксиды, фториды, карбиды, бориды, силициды и нитриды переходных металлов, полупроводники типа халькогенидов цинка, кадмия и ртути, сплавы и интерметаллиды – например, кобальта с лантанидами, обладающие высокой магнитной энергией, сверхпроводящие сплавы ниобия с оловом, цирконием или титаном, а

также сплавы с памятью формы в системе Ti-Ni («нитинолы»). Намного более распространены сложные по составу материалы, содержащие более двух образующих их элементов, например, соли (карбонаты, фосфаты) и сплавы. Встречаются и «смешанные» по составу материалы, типичным представителем которых являются многочисленные сложные оксиды, галогениды, карбоксилаты, сиалоны, смешанные фосфаты, алюмосиликаты и др.

С классификацией по составу непосредственно связана классификация материала по структуре. Для кристаллических материалов это - классификация по типу их элементарной ячейки, для некристаллических материалов – по характеру ближнего порядка, строению и типу сочленения элементарных единиц (металл-кислородные полиэдры, полимерные цепи и пр.), из которых состоит стекло, гель или полимер. Кристаллические структуры в виду их многообразия часто разделяют по семействам, родоначальником которых обычно выступает широко распространенный или, может быть, экзотический, но исторически известный минерал, имеющий внеклассификационное тривиальное название. Например, многие материалы основаны на фазах, имеющих структуру каменной соли, перовскита, шпинели, алмазоподобную решетку, структуру глины или талька (см. Приложение «Основные кристаллические структуры»). В то же время, систематическая классификация материалов по структуре должна включать либо их рассмотрение в терминах шаровой упаковки, либо полиэдрическое описание.

Любая кристаллическая структура состоит из периодически расположенных в пространстве «элементарных строительных единиц» (атомов, анионов, металл-кислородных полиэдров и т.д.), связанных друг с другом тем или иным типом химической связи.

Между этими основными строительными единицами может находиться другая подрешетка, взаимодействующая с основным каркасом электростатически, ковалентно, за счет водородных связей или ван-дер-ваальсовых сил. Очевидно поэтому, что при таком рассмотрении наиболее эффективен и интуитивно понятен анализ структуры в рамках топологии основного каркаса, включая мерность этого каркаса (цепи, слои, трехмерный каркас), порядок расположения слоев полиморфов, наличие гомологов, структур срастания и т.д. Так, общим объединяющим моментом для всех сложных оксидов выступает их строение. Переходные металлы в структуре сложных оксидов координируют кислородные полиэдры различной конфигурации (обычно тетраэдрической или октаэдрической). Сама структура формируется путем различного сочетания между собой полиэдров, которые в разных комбинациях могут соединяться между собой вершинами, ребрами или гранями. В пустотах, образованных фрагментами цепей полиэдров, размещаются более крупные катионы щелочных металлов, ЩЗЭ, РЗЭ и т.д.



Рис.28. Классификация материалов по структуре



Рис.29. Классификация материалов по формам существования

Для материалов с разупорядоченной структурой (наиболее часто они встречаются среди клатратов, интеркалятов, композитных кристаллических структур, супрамолекулярных соединений и твердых растворов) действуют те же классификационные принципы, что и для обычных кристаллических материалов с той лишь разницей, что разупорядочение кристаллической решетки приводит к локальным искажениям структуры и обычно сопровождается повышением ее симметрии (уменьшением количества независимых трансляционных элементов), а сверхструктурное упорядочение, возникающее, например, при превышении концентрации определенных дефектов или степени легирования, – к понижению симметрии.

Обе схемы классификации – по составу и структуре – по сути связаны с рассмотрением материала лишь как определенного вещества или фазы, обладающей своим составом и строением. Уровень надструктурной организации вещества или фазы представляет собой определенную форму существования материала и описывается собственной схемой классификации (Рис.29). Рассмотрение материалов с подобных позиций необходимо, поскольку позволяет либо получить определенную фазу в чистом, совершенном виде (монокристаллы), либо существенно усилить интегральные свойства ансамбля кристаллитов (текстурированная керамика и покрытия), либо, наоборот, использовать различные эффекты, проявляющиеся на границах раздела фаз (туннелирование на границах зерен, композиты, тонкопленочные гетероструктуры).

В наиболее упрощенном виде рассматриваемая схема представляет собой детализированные способы разделения материалов на «кристаллические» и «некристаллические». Первые характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул, а вторые – отсутствием дальнего упорядочения структурных элементов при наличии ближнего порядка (первые несколько координационных сфер). Таким образом, к аморфным материалам можно отнести стекло, золи, гели. Полимеры (как правило, с длинными «одномерными» цепями, которые могут содержать различного рода сшивки) также обычно относят к некристаллическим материалам, поскольку их фазовые диаграммы и физико-химическое поведение в определенной степени напоминает поведение стеклообразных систем. В то же время, при определенных условиях или после определенных воздействий полимеры могут существовать и в кристаллическом состоянии. Для завершения картины следует также добавить класс композитных материалов и класс «нульмерных» наноматериалов, представляющих собой фактически обособленные кластеры атомов, то есть своеобразные «точки» по сравнению с кристаллической решеткой монокристаллов, протяженной в трех измерениях. Наноматериалы, как объяснялось выше, – особое состояние вещества, которое с трудом можно отнести и к аморфным, и к кристаллическим фазам. В

любом случае, они являются рентгеноаморфными, хотя в соответствии с другой точкой зрения – это мельчайшие кристаллики, не содержащие протяженных дефектов (их единственный дефект - поверхность).

Композитные материалы являются симбиозом нескольких взаимодействующих фаз (фаз в строгом термодинамическом определении, а не одну единственную фазу, как, например, в случае гибридных материалов).

К кристаллическим материалам, которые составляют большинство материалов, можно отнести монокристаллы, керамику, металлы, покрытия и пленки. Объемные («трехмерные») монокристаллы отличаются от керамики и металлов тем, что в последних присутствуют границы зерен, то есть эти материалы являются поликристаллическими. Особенно интересны нитевидные кристаллы, которые часто называют вискерами, неорганическими волокнами или «усами». Такие кристаллы, как правило, имеют минимум протяженных дефектов типа дислокаций и поэтому проявляют рекордные механические свойства и наиболее явно демонстрируют анизотропию физических и физико-химических свойств объемных кристаллов, оправдывая их определение как «сплошной анизотропной среды». В то же время, несмотря на большой форм-фактор (соотношение длины к толщине), вискеры все же представляют собой одну из форм именно объемных кристаллов. В противном случае, когда толщина кристаллов находится на уровне нанометров, говорят об одномерных наноматериалах («нанопроволоках» и пр.), а не о кристаллах. Часто такие системы наноразмерных нитевидных образований получают во взаимно - ориентированном виде, в этом случае можно говорить о наноструктурированной системе.

Когда нитевидные кристаллы составляют часть поликристаллического материала, следует говорить о кристаллитах, а не о кристаллах.

Уникальность тонких пленок заключается в том, что они имеют планарную геометрию («двумерные» материалы), а если они при этом «эпитаксиальны» и содержат минимальное количество разориентированных областей, то в смысле «совершенства» они оказываются близки к монокристаллам. С другой стороны, тонкие пленки – самый настоящий «нерасторжимый», симбиотический композит, поскольку подложка сама по себе представляет интерес только в сочетании с нанесенной на нее тонкой пленкой, которая, в свою очередь, сама по себе существовать не может, но и испытывает сильнейшее физико-химическое влияние подложки. Во многих случаях это влияние является тем инструментом, который позволяет создать на основе пленочных структур и многослойных тонкопленочных гетероструктур необходимые устройства электроники, микроэлектроники и оптики. Иногда тонкие пленки относят к разряду наноматериалов, особенно если они являются не сплошными, но имеют определенную структуру (колонки, островки и пр.).



Рис.30. Классификация материалов по функциональным свойствам

Покрyтия (или толстые пленки) по своим свойствам значительно отличаются от тонких пленок, поскольку при толщине, превышающей некоторое критическое значение, влияние подложки становится уже несущественным и тем самым исключаются многие специфические эффекты, присущие собственно тонким пленкам. Таким образом, покpытия – двумерный аналог керамических материалов с определенным балансом абсолютных (интегральных) характеристик слоя и его удельных, отнесенных к единице поперечного сечения, свойств.

Отдельный вопрос может быть связан с различиями, которые существуют между металлами и керамикой. Обычно металлы получают путем плавления и кристаллизации отливок, а керамику – спеканием порошкообразных прессовок. Однако в ряде случаев керамику также можно и нужно получать плавлением и кристаллизацией оксидов; именно так, например, стандартно поступают для получения крупнокристаллической текстурированной ВТСП-керамики. С другой стороны, исключительно важное значение приобрела *порошковая металлургия*, в основе которой положено производство

металлических порошков и спеченных изделий из них, например, из наиболее тугоплавких материалов (вольфрама, тантала и пр.). В современной порошковой металлургии можно выделить два основных направления: 1) создание материалов и изделий с такими характеристиками (состав, структура, свойства), которые в настоящее время невозможно достичь известными методами плавки; 2) изготовление традиционных материалов и изделий при более выгодных технико-экономических показателях. Таким образом, методы получения не могут быть тем единственным критерием, который определяет различия между керамикой и металлами.

Электронная проводимость, типичная для металлов, далеко не всегда уникально характеризует материал как состоящий из отдельных металлов или их сплавов. Достаточно хорошая электронная проводимость характерна и для некоторых типов электрокерамики. Например, керамика на основе частично восстановленного при горячем прессовании диоксида титана, отвечающая составу Ti_4O_7 , с успехом используются для изготовления электродов в процессах электрохлорирования, электролитического получения металлов, в топливных элементах и электростатических фильтрах. Спеченные нагревательные элементы из карбида кремния, силицида молибдена или хромита лантана широко используются в электронагревательных печах. Сверхпроводящая керамика на основе купратов вообще не обладает электрическим сопротивлением при температуре жидкого азота.

В качестве дифференцирующего критерия не могут рассматриваться и микроструктурные особенности металлов и керамики. В принципе, и то, и другое – поликристаллические материалы. Обычно металлы содержат меньше «фазы пустоты» (пор), которая по определению присутствует в керамике, полученной спеканием, однако в металле поры могут образовываться при выделении растворенных газов в процессе термомеханической обработки. В то же время, спеканием можно получить даже прозрачную керамику с плотностью до 99% от теоретической. В случае получения стеклокерамики изначально достигается 100% плотность. Наконец, многие керамические и металлические материалы достаточно легко совместимы, образуя керметы. Таким образом, керамика отличается от металлов по единственному формальному признаку – керамика образована неметаллическими веществами.

Последние из рассмотренных примеров – керметы и стеклокерамика – представляют собой удачные композитные материалы с уникальными свойствами. На Рис. 29 приведены другие примеры композитных материалов – наноструктурированные системы (металл-содержащие мезопористые структуры на основе диоксида кремния, оксида алюминия, слоистых двойных гидроксидов), тонкопленочные гетероструктуры, стеклопластики, дисперсионно-упрочненная керамика. Все эти материалы обладают улучшенными

механическими и функциональными характеристиками, отличными от свойств материалов - «родителей».

Наиболее сложна классификация материалов по их функциональной принадлежности (Рис.30), поскольку функциональные свойства материалов весьма разнообразны и часто взаимно коррелируют друг с другом. Биоматериалы и наноматериалы, как говорилось выше, – примеры собственных обширных подклассов материалов. Среди материалов с интересными механическими и микроструктурными характеристиками наиболее интересны различные конструкционные и пористые материалы, в особый класс при этом часто выделяют углеродные материалы. Специфическим классом «аналитических» материалов, функционирование которых основано на разнообразнейших физических и физико-химических эффектах, являются сенсорные материалы, реагирующие на изменение магнитных, электрических полей, присутствие излучения, изменение температуры, а также химических свойств окружающей конденсированной или газовой среды.

В большинстве случаев (Рис.30) материалы характеризуются только одним ярко выраженным свойством, превалирующим над остальными. При подобном подходе обычно выделяют свойства, которые связаны с наиболее изученными формами энергиями (или различными точками на единой шкале энергий) – движением электронов или других носителей заряда (ионов), магнитными взаимодействиями, электромагнитным излучением и термическими эффектами. Соответственно, существуют материалы с электрическими, магнитными, теплофизическими функциями, супериониками и оптические материалы. В связи с развитием атомной энергетики рассматриваемую схему можно было бы дополнить также материалами с ядерными функциями (ядерное горючее, защита от ионизирующих излучений, замедлители нейтронов, хранение радиоактивных отходов).

Материалы с *электрическими функциями* исключительно многообразны по свойствам, но среди последних в первую очередь выделяют электропроводность, обусловленную движением электронов и обнаруживаемую, когда вещество находится в контакте с другими электронными проводниками. Диапазон изменения электропроводности материалов исключительно велик. Так, проводимость серебра отличается от проводимости кварца примерно на 20 порядков. Известно, что в металлах проводимость обусловлена движением свободных электронов, число которых соизмеримо с суммарным числом атомов в кристаллической решетке. Идеальная решетка не создает препятствий движению электронов и такие препятствия при комнатной и более высоких температурах возникают благодаря тепловым колебаниям атомов. В полупроводниках возникает запрещенная зона, что позволяет реализовать управление потоком электронов за счет контролирующего потенциала, изменяющего ширину этой зоны (транзистор), падающих фотонов

(фотоэффект), магнитного поля (магнитные полупроводники), температуры (терморезисторы) и т.д. В *суперионных проводниках* реализуется перемещение заряда не под действием (или не только под действием) электронов, а с участием других носителей заряда - катионов или анионов. В ряде случаев суперионики можно считать подклассом диэлектриков, если в них отсутствует смешанная электрон-ионная проводимость. Материалы с *магнитными свойствами* концентрируют магнитное поле (например, постоянные магниты) или служат для записи импульсов магнитного поля; в этом случае используется нелинейный эффект спонтанной намагниченности и разбиения материала на магнитные домены.

Таблица 5. Примеры функциональных материалов

МАТЕРИАЛ	УСТРОЙСТВО
Материалы с электрическими функциями (полупроводники, диэлектрики, пьезо- и сегнетоэлектрики, электролиты, сверхпроводники).	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$; BaTiO_3 , SrTiO_3 ; $\text{CoO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{O}_2$	Терморезисторы, (с положительным и отрицательным температурным коэффициентом).
Оксиды переходных металлов (Mn, Co, Ni, Fe, Cr)	Терморезисторы, термометры сопротивления
LaCrO_3 , SiC, BN, MoSi_2 , ZrO_2 (Y_2O_3)	Нагревательные элементы
ZnO , CdS, CdSe	Варисторы
Al_2O_3 , BeO, SiC, BN, Si_3N_4	Подложки интегральных схем, изоляторы.
$\text{PbZrO}_3 \cdot \text{PbTiO}_3$; BaTiO_3 , CaTiO_3 , TiO_2 , SiO_2	Конденсаторы, линии задержки, фильтры, вибраторы, генераторы, зуммеры
$\text{BaTiO}_3 \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$	Магнитострикционные пьезопреобразователи.
Вольфрамовые и ванадиевые бронзы, BaO- $\text{SrO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	Электрохимические устройства радио и электротехнического назначения
LiTaO_3 , ZnSe	Тепловые и ИК-датчики
$\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, AgI, Na-b Al_2O_3 ; RbAg_4I_5 ; LaCrO_3 , YCrO_3 , $\text{LaCoO}_3 \cdot \text{SrO}$, BaCeO_3	Твердотельные химические источники тока, электролизеры, системы вентиляции, электроды для высокотемпературного электролиза
$\text{MgCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiO}_2$, SnO, TiO_2 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , BaTiO_3 , AgI, Ag_2S , $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, Me-b Al_2O_3	Датчики состава газов, жидких металлов, системы регистрации утечки газов, таймеры, увлажнители, средства технологической диагностики.
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, LiTi_2O_4 , LiTi_2S_4 , $\text{Pb}_3\text{Mo}_6\text{S}_8$, SrTiO_3 , $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_3$	Сверхпроводная передача энергии
Материалы с оптическими функциями (оптически прозрачные, люминесцентные, электрохромные или светочувствительные)	
$\text{PbZrO}_3 \cdot \text{PbTiO}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$; LiNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	Оптические устройства записи информации, видеодисплеи, фотопреобразователи, переключатели

SiO ₂ :Ge, волокна Al ₂ O ₃ , муллит, халькогенидные системы, образующие стекла	Волноводы, линии оптической связи, оболочки ламп накаливания, ИК-прозрачные стекла.
Al ₂ O ₃ :Cr; Y ₂ Al ₅ O ₁₅ , CaWO ₄ , оксиды редкоземельных элементов	Оптические квантовые генераторы
LiNbO ₃ , LiTaO ₃ ; PbZrO ₃ -PbTiO ₃ -La ₂ O ₃	Электрооптические модуляторы света
ZnS:CuCl; Zn ₂ SiO ₄ :Mn; CsJ:Na, WO ₃ ; Nb ₂ O ₅ :AgJ, Y ₂ O ₃ S:Eu	Индукционные устройства, оптические устройства отражения
GaAs _{1-x} P _x GaP:N; ZnS:Pb, Cu и другие халькогениды	Устройства дистанционного управления, фототиристоры, детекторы света
Материалы с магнитными функциями (магнитомягкие, магнитожесткие и аморфные магнитные)	
Mn-Zn-ферриты, γ-Fe ₂ O ₃ , CrO ₂	Головки и ленты для звуко- и видеозаписи.
Mn-Zn- и Ni-Zn-ферриты	Детали трансформаторов
Li-Mn-ферриты, R ₃ Fe ₅ O ₁₂	Элементы памяти ЭВМ
Ni-Zn-ферриты	Магнитострикционные фильтры и вибраторы
(Mn _{1-x} Zn _x)Fe ₂ O ₄	Магнитопроводы
Y ₂ Fe ₅ O ₁₂ , Li-Zn-Ti-ферриты	Антенны дальней связи (СВЧ)
BaFe ₁₂ O ₁₉ , SrFe ₁₂ O ₁₉	Радиопоглощающие покрытия, постоянные магниты для статоров
Конструкционные материалы (термостойкие, механостойкие, износостойкие)	
Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ , ThO ₂ , ,сиалоны, керамические пены и волокна из Al ₂ O ₃ , K ₂ O·TiO ₂ , CaO·SiO ₂ и др.	Лопатки турбин, ракетные сопла, керамические двигатели, теплообменники, теплоизоляторы высокотемпературных печей.
Al ₂ O ₃ , TiC, TiN, B ₄ C	Режущий инструмент, подшипники, резьбовые соединения, полировальные и шлифовальные круги, абразивы.
Материалы с биологическими функциями (устойчивые в физиологических средах)	
Al ₂ O ₃ , Гидроксоапатитовые и фосфатные стекла	Искусственные зубы, кости, суставы, имплантируемые микроэлектронные устройства, сердечные клапаны

Оптические материалы связаны с генерацией излучения (различные виды люминесценции и полупроводниковые лазеры), его трансформацией, обработкой и записью (оптика и нелинейная оптика), а также с передачей сигналов на большие расстояния. Для *теплофизических* материалов реализуются теплоизоляционные и барьерные свойства, или, напротив, они способны служить теплогенерирующими (нагревательными) элементами.

В большинстве случаев следует говорить о полифункциональных материалах, материалах с несколькими комбинированными свойствами или новыми гибридными свойствами, возникшими из-за взаимодействия различного рода потоков и физических эффектов в веществе. К слову сказать, именно к такого сорта материалам относятся наиболее перспективные современные семейства материалов, и именно они оказываются наиболее

интересными, поскольку позволяют управлять одной из требуемых характеристик материала за счет прецизионного изменения другой. Так, сверхпроводники являются одновременно материалами с нулевым электрическим сопротивлением и идеальными диамагнетиками. Материалы с колоссальным магнетосопротивлением демонстрируют существенную зависимость электрического сопротивления от приложенного магнитного поля (в большинстве случаев они являются магнитными полупроводниками). Материалы с электрохромным эффектом демонстрируют зависимость экстинкции (или прозрачности) от приложенного электрического поля. Электрооптические и магнитооптические пленки изменяют поляризацию света в зависимости от электрического или магнитного поля, соответственно. Термоэлектрики (материалы с электрокалорическим эффектом) и магнитокалорические материалы охлаждаются под действием электрического или магнитного поля. Полупроводниковые материалы «солнечных элементов» демонстрируют трансформацию энергии фотонов в разность потенциалов (возникновение электродвижущей силы). Наоборот, в полупроводниковых лазерах возможно превращение электрической энергии в излучение. Нелинейные диэлектрики имеют целую гамму практически полезных свойств – пьезоэлектрических, пьезоэлектрических и др. «Умные» сегнетоэлектрические и ферромагнитные материалы разбиваются на домены под действием электрического или магнитного поля, а пьезоэлектрические и магнитострикционные материалы демонстрируют взаимодействие электрического потенциала или напряженности магнитного поля и деформации. Особенно многообещающими являются гибридные материалы, которые могут демонстрировать даже «тройственную» взаимосвязь эффектов, например, проявлять магнитофотоэлектрические свойства.

Типичные представители описанных классов материалов приведены в Табл.5 и обсуждаются в соответствующих главах данного учебного пособия.

Вопросы

1. На каких принципах основаны современные схемы классификации материалов? В чем заключаются достоинства и недостатки этих схем?
2. В чем разница между функциональными, конструкционными, биологическими, интеллектуальными, градиентными и наноматериалами?
3. Назовите химические соединения (1-2 формулы), являющиеся типичными представителями наноматериалов, катализаторов, стекол, диэлектриков, полупроводников, сверхпроводников, супериоников, магнитных материалов, биоматериалов, сенсоров, пьезоэлектриков, гибридных материалов.
4. С чем связано существование материалов со «смешанными» функциями?

5. Каков наиболее распространенный алгоритм создания новых материалов?

Литература

1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
2. Ч.Н.Р.Рао, Дж.Гополакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990.
3. О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
4. У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.
5. Ю.Д.Третьяков. Твердофазные реакции.М.: Химия, 1978.
6. Химия новых материалов. Тематический выпуск. Журнал ВХО им.Д.И.Менделеева, т.36, №6, 1991.
7. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, В.А.Кузнецов, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев. Современная кристаллография. Т.1-4. М.: Наука, 1980.
8. Дж.Блейкмор. Физика тв.тела. Мир, Москва, 1988, С.325 [J.S.Blakemore. Solid State Physics. Cambridge University Press, England, 1985]
9. Третьяков Ю.Д., Лепис У. Химия и технология твердофазных материалов. - М.: Изд-во МГУ, 1985. - 256с.

1.5. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Можно представить себе два крайних подхода успешного поиска новых материалов. Один из них – комбинаторный, заключающийся в механическом переборе большого числа возможных по химическому составу и микроструктуре материалов. Такой метод больше известен под названием «метода проб и ошибок» и в настоящее время в связи с развитием мощности, экспрессности и степени автоматизированности химического синтеза новых веществ нашел свое отражение в возникновении так называемой «комбинаторной химии». Очевидно, однако, что теоретически возможное количество материалов с различным химическим составом и реальной структурой будет необычайно велико, даже если принять в расчет только число реально существующих комбинаций элементов, образующих химические соединения, а также лишь число основных форм, в которых эти соединения существуют. В связи с этим комбинаторный подход на самом деле может быть использован (и действительно успешно используется в области биотехнологий и фармацевтики) для модифицирования уже найденных веществ и материалов с целью направленной оптимизации функциональных свойств. Второй, принципиально иной, подход – это открытие материалов теоретически, «на кончике пера», например, методами численного моделирования. К сожалению, этот универсальный подход существенно ограничен качеством и детализацией наших теоретических знаний, что выражается как в упрощенности используемых математических моделей и расчетных алгоритмов (программного обеспечения), так и в недостаточной мощности используемых вычислительных систем. Золотая середина состоит в следовании на практике нескольким важным полуэмпирическим принципам, основанным на известных принципах неорганической, физической химии и физики твердого тела.

Таблица 6. Основные принципы создания функциональных 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-бариевых 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 подобия	Предсказание свойств неизвестных материалов «по аналогии» с их известными	Твердые растворы замещения, феррошпинели, модификация свойств

	представителями или «экстраполяцией свойств» в ряду аналогичных материалов.	суперионных проводников, гомологи ВТСП-фаз, полимеры
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)	твёрдофазный 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 SiO_2 при легировании 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

Принцип периодичности - один из важнейших и наиболее известных универсальных принципов, который повсеместно используется для контролируемого дизайна материалов. Периодический закон Д.И.Менделеева определяет химические свойства элементов, тип,

направленность химической связи, радиусы и координационные числа атомов и ионов, магнитные, электрические и оптические характеристики. Соответственно, знание этого принципа позволяет, в первую очередь, выделить большие группы элементов, которые преимущественно образуют диэлектрические, полупроводниковые, металлические, ферромагнитные, сверхпроводящие и другие материалы.

Достаточно монотонное изменение ионных радиусов в подгруппах, особенно в случае лантанидов (и актинидов), для которых характерен эффект «лантанидного сжатия», позволяет гибко «подстраивать» абсолютные значения функциональных параметров при тождественности типа химической связи, равенстве наиболее стабильных степеней окисления и близости топологии координационных полиэдров, то есть при полном сохранении структурного типа фазы, образующей материал. Одним из ярких примеров такого влияния служат сверхпроводящие РЗЭ-бариевые купраты, температура перитектического распада, сверхпроводящие и другие свойства которых весьма закономерно (и весьма заметно) изменяются в зависимости от типа РЗЭ, входящего в их состав. Очевидно, и в этом случае могут быть исключения, например, «геометрический фактор» (радиус ионов) может вызвать структурный фазовый переход, а вторичная периодичность приводит к наличию аномальных свойств, например, для церия, празеодима и тербия в семействе лантанидов. Особо ценно использование принципа периодичности при создании материалов на основе переходных элементов, например, феррошпинелей, для которых электронная конфигурация d или f-электронной подболочки, а также возможность легкого изменения степени окисления фактически предопределяют магнитные, электрические свойствами материала и его структурные искажения, как в случае Ян-Теллеровских ионов.

Концепция структурного дизайна теснейшим образом связана с принципом периодичности и приобретает все большее значение в виду значительного усложнения кристаллических структур современных материалов. Так, например, данный принцип эффективен при получении структур срастания для поиска новых оксидных, супрамолекулярных, гибридных материалов, соединений внедрения в графит. Этот подход наиболее ярко показал себя при создании высокотемпературных сверхпроводников на основе сложных оксидов меди. Последние имеют структуры, производные от перовскита – ABO_3 , или содержат перовскитоподобный фрагмент в качестве одного из основных структурных блоков. В какой-то степени дизайн структур срастания ВТСП в определенной степени аналогичен синтезу органических соединений, однако для его осуществления необходимо рассматривать бесконечные двумерные слои, объединенные в структурные блоки, а не изолированные группы атомов, как в структурах органических молекул. Условием образования подобных структур является геометрическая соразмерность фрагментов. Варьирование катионного

состава блоков и формальной степени окисления меди позволяет изменять геометрические размеры блоков и, при выборе соответствующего метода синтеза, получать необходимые соединения. Необходимо также принимать во внимание кристаллохимические особенности катионов, их химическое подобие и электронейтральность элементарной ячейки в целом. Принципиально новым подходом является эпитаксиальная стабилизация неустойчивых оксидных фаз в виде тонких пленок. Эпитаксиальная стабилизация может быть с успехом использована в технологии тонкопленочных материалов микроэлектроники.

Принципы подобия являются одними из древнейших концептуальных принципов, принципов «сродства», который знали еще алхимики («подобное растворяется в подобном»). Его часто используют в органической химии для варьирования свойств соединений путем введения различных радикалов - заместителей, а также в кристаллохимии – при «конструировании» фаз из единых структурных элементов - полиэдров, являющихся фактически отражением кристаллохимических свойств центрального атома. В химическом материаловедении принцип подобия может пониматься и в более широком смысле – существование материалов определенного класса подразумевает наличие материалов с похожими свойствами, но другого химического состава при соблюдении ряда ограничений, например, при условии близости химических свойств составляющих их элементов, а также термодинамических свойств или особенностей строения фаз, из которых образованы материалы.

Противоположностью принципа подобия является так называемый принцип антиподобия, который связан с существованием «чужеродных» материалов и систем, в которых отсутствует стремление к взаимной модификации. Например, при выращивании монокристаллов можно использовать флюсы, компоненты которых в силу структурных, химических или термодинамических причин нерастворимы в кристаллической матрице; при этом удастся избежать загрязнений кристалла посторонними примесями.

Принципы непрерывности и соответствия составляют фундамент физико-химического анализа, в основу которого положены работы Н.С.Курнакова и его школы, а принцип совместимости сводится к утверждению, что любой набор компонентов может составить физико-химическую систему. Этот принцип, выражающий важное и достаточно очевидное суждение об отсутствии индифферентности химически различных веществ, практически реализован в процессах сварки разнородных материалов, включая керамические.

Принцип ограничения степеней свободы в равновесной термодинамической системе выражается фундаментальным правилом фаз Гиббса (1876 г.). Правило фаз, основанное на равенстве химических потенциалов компонентов в равновесных фазах, утверждает, из что

множества параметров состояния лишь немногие независимы и их число (число степеней свободы F , показывающее, значения скольких переменных можно изменять *независимо*, не нарушая *фазового состава* системы) определяется соотношением

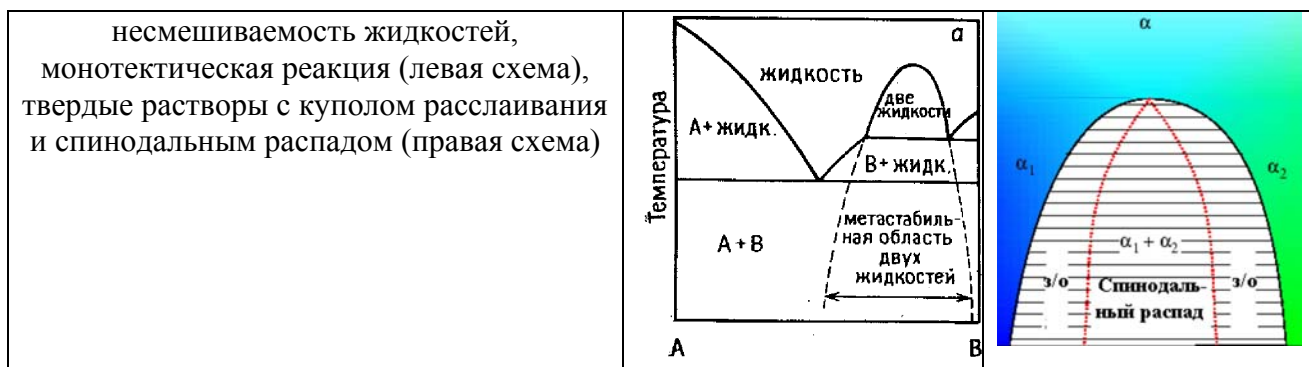
$$F = C - P + 2 - \alpha,$$

где C - число компонентов; P - число сосуществующих фаз, 2 – «поля» (обычно давление и температура, другие поля - магнитное, электрическое и пр. – влияющие на фазовые равновесия, увеличивают это число), α - число дополнительных условий, приводящих к возникновению взаимосвязи между параметрами. Чем больше компонентов в системе, тем больше степеней свободы; с другой стороны, чем больше фаз («связывающих» в себе компоненты системы), тем меньше переменных необходимо определить для полного описания системы. Для любой системы число фаз максимально, когда $F=0$, например, в случае двухкомпонентной системы в равновесии не могут находиться более 4-х фаз. Правило фаз является основой для осуществления любых высокотемпературных процессов получения материалов, в частности, содержащих переходные металлы, которые способны сравнительно легко изменять степень окисления, а также для получения монокристаллов и пленок со строго контролируемым катионным составом.

В современном материаловедении, использующем сложные многокомпонентные и многофазные материалы иногда бывает важно наглядно отразить существующие в данной системе химические взаимодействия. Для этой цели широко используют методы графического представления фазовых равновесий. Мы не будем рассматривать здесь фазовые диаграммы однокомпонентных систем, которые обычно детально обсуждаются в курсах общей химии и общей физики, а сосредоточимся на двухкомпонентных системах. Смысл фазовой диаграммы состоит в том, что каждая ее точка представляет состояние системы, в котором значения выбранных переменных описания соответствуют координатам этой точки. В случае двухкомпонентной системы имеем три переменных: p , T и мольная доля любого из компонентов (состав системы, x). Изображение такой диаграммы требует трехмерной системы координат p - T - x . На практике из соображения удобства используют проекции или сечения трехмерной фазовой диаграммы. Наиболее распространены проекции на плоскость p - T для описания равновесий между твердыми и газовыми фазами, а также политермические T - x сечения при $p=\text{const}$, которые служат для описания равновесий между твердыми и жидкими фазами. Дополнительное условие $p=\text{const}$ и предположение о нелетучести компонентов («отсутствие» газовой фазы) позволяют изменить формулу для расчета степеней свободы как $F = C - (P-1) + (2-1) - \alpha = F = C - P^* + 1 - \alpha = 3 - P^* - \alpha$, где P^* - количество только твердых и жидких фаз в равновесии.

Таблица 7. Простейшие типы фазовых диаграмм в двухкомпонентных системах с участием твердых фаз

Диаграмма и ее основные свойства	Схема	
<p>неограниченная растворимость в твердой и жидкой фазах (левая схема), образование твердого раствора с экстремумом на кривых солидуса и ликвидуса (правая схема)</p>		
<p>простой эвтектический тип с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (левая схема), наличие химического соединения, плавящегося без разложения, ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии (правая схема)</p>		
<p>простой перитектический тип (левая схема), наличие инконгруэнтно плавящегося соединения, ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии (правая схема)</p>		
<p>эвтектоидное превращение (левая схема), перитектоидное превращение (правая схема)</p>		
<p>эвтектическая система с полиморфизмом компонентов (левая схема), образование твердых растворов и полиморфизм компонентов (правая схема)</p>		



Если оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состоянии и не образуют химических соединений, то диаграмма имеет характерный вид с чечевицеобразной двухфазной областью, ограничивающей состояния с сосуществующими расплавом и твердым раствором (Табл.7). Внутри этой области и на ее границах $P=2$, $F=1$. Характерной особенностью данного типа диаграмм является *отсутствие трехфазных равновесий*, которым в случае двухкомпонентной системы соответствует число степеней свободы $F=0$ (инвариантное равновесие). В случае, если оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограничено растворимы в твердом состоянии, но не образуют химических соединений, в системе в инвариантном равновесии могут находиться две твердых и одна жидкая фаза. Это означает, что на фазовой диаграмме на одной горизонтальной прямой (*линии инвариантного равновесия*), ордината которой отвечает температуре равновесия, находятся три точки с абсциссами, соответствующими составам равновесных фаз. В зависимости от соотношения составов сосуществующих при инвариантном равновесии твердых фаз и расплава различают два вида диаграмм.

Для диаграмм *эвтектического типа* состав расплава является промежуточным по отношению к составу сосуществующих с ним твердых фаз. При охлаждении эвтектического расплава ниже температуры *эвтектического равновесия* одновременно кристаллизуются две твердых фазы в виде тонкодисперсной смеси кристаллов, называемой *эвтектикой*: $L \rightarrow \alpha + \beta$. Следует помнить, что даже если растворимость α в β и β в α мала, она все равно существует, поэтому состав как твердых растворов, так и расплава (выше точки эвтектики) определяется температурой и именно этот параметр (химический состав), а не массовое соотношение фаз (положение фигуративной точки по отношению к оси состава), следует принимать во внимание при расчете степеней свободы по правилу фаз Гиббса. Для понимания взаимосвязи эвтектических диаграмм с химическими соединениями с более простыми типами диаграмм полезно представить, что их часто можно получить «сшиванием» двух простых диаграмм типа вдоль вертикальной оси, при этом в центре образуется нестехиометрическое соединение с присущей ему областью гомогенности.

Для диаграмм *перитектического типа* состав расплава обогащен легкоплавким компонентом по сравнению с составами сосуществующих твердых фаз, иными словами выше температуры *перитектического равновесия* происходит инконгруэнтный распад фазы со смещением состава расплава относительно состава плавящейся фазы за счет образования второй твердой («проперитектической») фазы: $L + \beta \rightarrow \alpha$. При этом можно считать, что существует гипотетическая температура конгруэнтного распада, в которой составы расплава и твердой фазы совпадают, но которая расположена выше температуры перитектики и реально никогда не достигается. Особенно наглядно эту ситуацию можно представить для структурно и химически сложных фаз, которые образуют большинство функциональных материалов: сложная фаза при нагревании распадается на более простые «обломки», а легкоплавкие компоненты образуют расплав. Иными словами, перитектический распад – это плавление, сопряженное с химической реакцией. Следствием этого является то, что материалы, полученные кристаллизацией перитектического расплава, являются по сути композитами, так как часто содержат включения непрореагировавших частиц высокотемпературной фазы.

В химии материалов огромное значение играют превращения в области температур, где отсутствует расплав (субсолидусная область, твердофазное состояние). Так, в ряде случаев разложение химического соединения наступает при температурах ниже плавления самого соединения или какого-либо из компонентов системы. Если при охлаждении твердого соединения АВ происходит его распад на два твердых вещества А и В: $AB_{(ТВ)} \rightarrow A_{(ТВ)} + B_{(ТВ)}$, такой процесс называют эвтектоидным («подобным эвтектическому») распадом. Эвтектоидный распад соединения подразумевает, что соединение устойчиво лишь выше некоторой температуры. Возможность протекания эвтектоидного превращения может быть обусловлена *энтропийным фактором* и очень малой величиной теплового эффекта твердофазной реакции. В силу этого, должны существовать серьезные *структурные предпосылки* для протекания такого превращения, как, например, в случае вюстита, имеющего значительную концентрацию точечных дефектов и ассоциатов дефектов. Напротив, если соединение устойчиво ниже некоторой температуры, при нагревании может произойти его *перитектоидное превращение*, заключающееся в распаде на два твердых вещества: $AB_{(ТВ)} \rightarrow A_{(ТВ)} + B_{(ТВ)}$. Поскольку энтропия твердофазной реакции обычно невелика, перитектоидный распад соединения может потребовать высокой температуры. При этом ни само соединение, ни продукты реакции еще не достигают точек плавления. В реальных системах может образовываться большое число химических соединений и твердых растворов. Их полиморфные превращения приводят к своеобразному делению диаграммы по вертикали (вдоль температурной оси), поскольку каждая

модификация участвует в своих фазовых равновесиях. При этом изменяется микроструктура материала, физические и механические свойства.

По Эренфесту, *порядок* фазового перехода равен наименьшему порядку производной энергии Гиббса, которая претерпевает разрыв при фазовом переходе. При фазовом переходе первого рода разрыв при температуре перехода претерпевают первые частные производные энергии Гиббса, объем и энтропия: $v = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$, $s = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$. Если скачком изменяются частные

производные второго рода, такие как сжимаемость $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -V_m \chi$, коэффициент

термического расширения $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = V_m \alpha$, удельная теплоемкость при постоянном

давлении $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \frac{c_p}{T}$, то фазовый переход является фазовым переходом 2 рода.

Реконструктивные фазовые переходы возникают между соединениями с сильно различающимися кристаллическими структурами. У этих двух фаз нет никаких соотношений по симметрии решетки. Связи между атомами в процессе перехода разрываются и образуются заново. Если при переходе меняется координационное число, то необходимо затратить достаточно большую энергию для осуществления превращения. Скорость перехода низкая. В *заместительном* превращении атомные позиции отличаются друг от друга на небольшое смещение, а связи слегка изменены, но не разорваны. Обычно высокотемпературная фаза обладает решеткой с более высокой симметрией. Скорости перехода обычно высокие. *Дилационный* фазовый переход является особым видом заместительного превращения, в котором изменяется координационное число. Симметрия не обязательно увеличивается при переходе через температуру превращения в сторону больших температур. Такие переходы происходят с высокими скоростями и имеют большие латентные теплоты. Превращение с изменением *типа связи* характеризуется изменением в типе межатомных связей. Эти превращения, как и реконструктивные, обычно протекают с очень небольшой скоростью. Переходы типа *порядок-беспорядок* являются непрерывными превращениями, характеризующимися параметром упорядочения, который меняется непрерывно от 1 при очень низких температурах до 0 при температуре перехода. Заместительные упорядоченные переходы протекают по диффузионному механизму и скорость их крайне невелика; те переходы, в которых происходит вращательное разупорядочение, протекают быстро. *Мартенситные* переходы, рассмотренные выше, характеризуются совместными бездиффузионными сдвиговыми перемещениями в решетке. Для этого перехода не требуется энергии активации, и они появляются в некотором температурном интервале с гистерезисом.

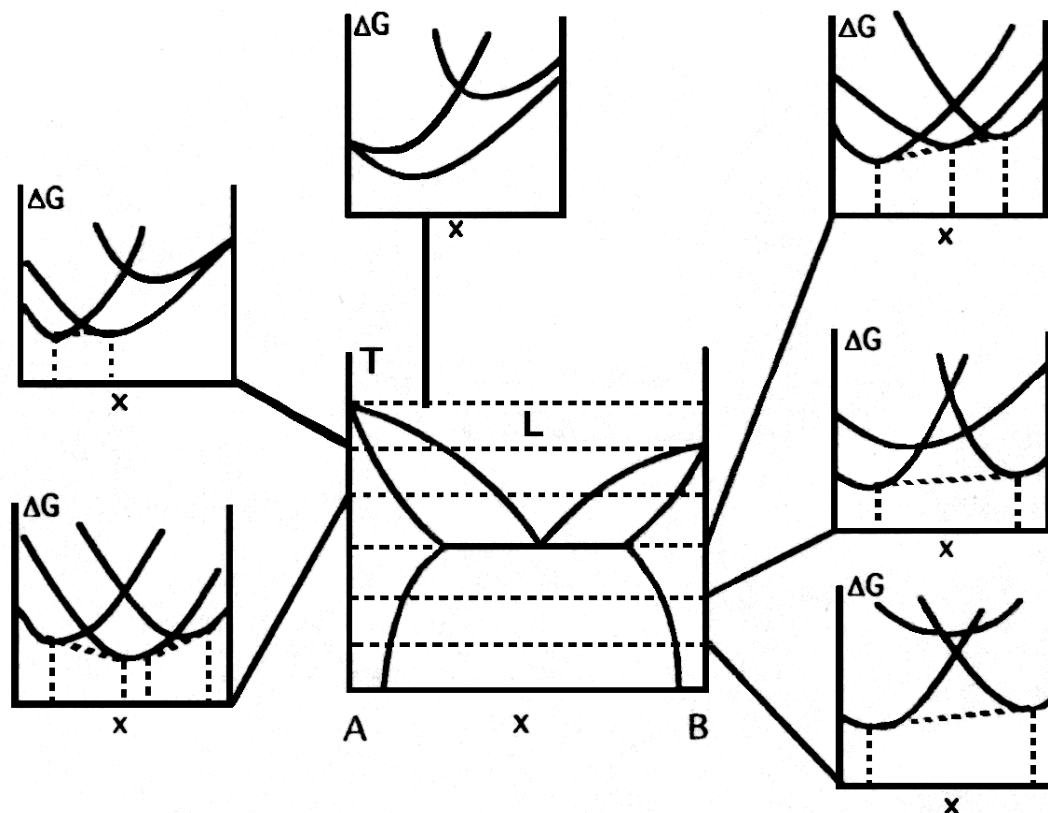


Рис.31. Модельная фазовая диаграмма двух соединений А и В, которые не смешиваются, но ограниченно растворяются друг в друге. Соответствующие графики $\Delta G/x$ приведены для шести разных температур. Три кривые на каждом из шести графиков отвечают фазам А, В, а также жидкой фазе.

Расслаивание расплава или твердого раствора (спинодальный распад) часто приводит к созданию материала со значительно улучшенными свойствами, например, при получении стекла марки пирекс и РЗЭ-бариевых купратов с эффективными центрами пиннинга.

Таким образом, фазовые диаграммы являются суммой большого количества систематических данных; они определяют равновесные условия (парциальные давления и температуры), при которых индивидуальные фазы термодинамически стабильны, а также то, какие фазы сосуществуют для заданных фигуративных точек состава. В то же время, диаграммы не всегда полностью отражают специфику той или иной системы, поскольку не могут (и не должны по определению) учитывать метастабильные соединения, образующиеся в системе (которые, тем не менее, все же часто изображают на фазовых диаграммах). В настоящее время термодинамические данные достаточно надежны для того, чтобы осуществить расчет фазовых диаграмм. Все эти расчеты основаны на определении энергий Гиббса соединений в зависимости от состава и температуры (Рис.31). С графической точки зрения, равновесие двух фаз, возникающее при определенном (одном и том же!) химическом потенциале компонентов, означает существование общей касательной к

кривым энергии Гиббса, поскольку химический потенциал равен тангенсу углу наклона прямой, и он будет совпадать для обеих кривых энергии Гиббса в точках, определяемых общей касательной.

Принцип структурного разупорядочения и непостоянства состава является важнейшим при анализе функциональных свойств материалов. Идеальный атомный или ионный порядок в кристаллической решетке твердого тела возможен лишь при 0 К (постулат Планка). При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, неизбежно разупорядочение решетки, т. е. появление в кристалле точечных дефектов. Закону постоянства состава, применимому в химии для соединений с молекулярным типом связи, противостоит принцип непостоянства состава любых твердофазных соединений, что связано во многом с существованием дефектов в твердом теле. Наличие того или иного уровня дефектов, того или иного отклонения от идеального состава - неотъемлемые черты любого материала, которые предопределяют его свойства и отличают понятие «материал» от термина «фаза», «химическое соединение», что подробно рассматривалось выше. В частности, данные о нестехиометрии и стабильности оксидов при высоких температурах могут быть получены из диаграмм Элингхема, изображающих зависимость энергии Гиббса для реакции $xM + O_2 \leftrightarrow M_xO_2$. Наиболее распространенные диаграммы Элингхема показывают, какое парциальное давление кислорода находится в равновесии со смесью металла и его оксида при определенной температуре.

Химическое модифицирование (в частности, легирование), как прием химического усложнения системы, широко используется для разнообразной «подстройки» физико-химических и функциональных характеристик материалов. Наиболее известным примером могут служить полупроводниковые материалы, где за счет гетеровалентного легирования на основе одной и той же кристаллической матрицы удается создать полупроводники с контролируемым типом и концентрацией примесных носителей заряда. При создании сердечников для лазеров на основе рубина или гранатов часто вводят примесные атомы, которые выступают в качестве активных центров, генерирующих излучение. При спекании керамики часто вводят легкоплавкие добавки – флюсы, которые способствуют существенному повышению плотности и контролируют размер зерен керамики. При создании ВТСП с эффективными центрами пиннинга иногда вместо «легких» РЗЭ (Nd, Sm, Eu и др.) вводят смесь двух или трех РЗЭ, а в ряде случаев - так называемый «бразильский коктейль» - естественную (природную) смесь РЗЭ с преобладанием «легких РЗЭ», которая значительно дешевле чистых оксидов РЗЭ, так как не требует разделения на составляющие ее элементы. Полищелочной эффект в стеклах – пример того, как при легировании

несколькими легирующими добавками (модификаторами на основе оксидов щелочных металлов) стекло приобретает новые, неаддитивные, свойства.

Если следствием легирования является структурный фазовый переход, или образование сверхструктуры при упорядочении дефектов, это может привести к структурному усложнению системы, которое, в свою очередь, может вызвать возникновение новых, нелинейно-физических, свойств. Так, при «потере» рядом фаз центра инверсии может возникать сегнетоэлектрическое, пьезоэлектрическое, пироэлектрическое состояние. При гетеровалентном легировании ряда перовскитоподобных манганитов у них происходит коллективное упорядочение марганец-кислородных октаэдров, что приводит к изменению сингонии, в которой они кристаллизуются, и возникновению колоссального магнетосопротивления. В случае ВТСП-фаз насыщение образцов непроводящей купратной керамики кислородом приводит к достижению критической концентрации кислородных вакансий и дырочных носителей заряда, к переходу в ромбическую модификацию и возникновению высокотемпературной сверхпроводимости.

Фазовое усложнение состоит в создании материалов, содержащих несколько определенным образом подобранных по химическим, механическим и морфологическим характеристикам фаз, то есть служит основой создания композитных материалов. Так, дисперсионно или трансформационно-упрочненная керамика, стеклокерамика, керметы, дисперсоиды проявляют своеобразный синергизм (взаимное усиление) свойств компонентов (составляющих их фаз), в результате чего функциональные характеристики таких материалов становятся значительно лучше отдельных составляющих. Для ВТСП фаз, как сверхпроводников 2 рода, наличие включений вторичных, несверхпроводящих фаз является благом, так как за счет возникновения новых центров пиннинга вихрей Абрикосова значительно увеличивается плотность критического тока, а также существенно улучшаются механические свойства сверхпроводящей крупнокристаллической керамики. В ряде случаев синергизм, взаимное влияние фаз-составляющих может привести и к возникновению новых свойств (из количества возникнет новое качество).

Получаемый материал должен быть однородным (в широком понимании этого слова) настолько, насколько это требуется для обеспечения комплекса заданных свойств и их воспроизводимости. Очевидно, что для композитов, рассмотренных выше, а также так называемых градиентных материалов требуется отсутствие однородности, точнее, контролируемая, заранее заданная степень неоднородности. Для обеспечения высокой воспроизводимости свойств получаемых материалов, особенно многокомпонентных, характеризующихся малым размером и сложной формой, а также для интенсификации процессов твердофазного взаимодействия и, часто, для улучшения реологических свойств

порошков требуется высокая химическая и гранулометрическая однородность. Обычно чем сложнее материал в химическом и фазовом отношении, тем труднее обеспечить воспроизводимость его свойств и тем острее встает проблема сохранения его однородности в процессе синтеза. Одним из способов решения проблемы являются разнообразные приемы химической гомогенизации, обеспечивающие смешение компонентов практически на молекулярном уровне.

Принцип эквивалентности источников беспорядка заключается в том, что в любой физико-химической системе в равновесных условиях возникает преимущественно тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии. Это могут быть в зависимости от конкретной ситуации и точечные, и протяженные дефекты, и свободная поверхность. В результате, когда вводится один тип дефектов, например, за счет легирования, запускается «спусковой механизм» создания других видов дефектов, которые могут стабилизировать ту или иную кристаллическую модификацию, изменить КТР фазы, привести к интенсификации процессов диффузии (например, облегчить получение прозрачной керамики на основе Y_2O_3 при его легировании ThO_2) и пр.

Принцип одинакового эффекта физико-химических воздействий в какой то степени близок принципу эквивалентности источников беспорядка и практически важен с той точки зрения, что требуемые изменения свойств материалов могут быть альтернативно достигнуты в результате различных физических или химических воздействий, а именно тех из них, которые наиболее эффективны или же наиболее доступны в каждой конкретной ситуации. Так, использование ZrO_2 в качестве широко распространенного суперионного проводника наиболее эффективно, если диоксид циркония находится в кубической модификации, которая для чистого ZrO_2 образуется при переходе из тетрагональной модификации лишь при температуре выше $2370^\circ C$. Вместе с тем, кубическая модификация становится термодинамически стабильной при $1400^\circ C$ и остается кинетически стабильной при более низкой температуре, если ZrO_2 легировать CaO (~15 мол %), оксидом иттрия (YSZ, yttria stabilized zirconia), MgO и пр. Переход тетрагональной модификации ZrO_2 в кубическую может быть осуществлен также при комнатной температуре, например, в результате нейтронного облучения.

Увеличение давления в равновесных условиях смещает температуру фазового превращения в соответствии с уравнением Клаузиуса — Клапейрона: $\Delta T = (T \cdot \Delta V / \Delta H) \Delta p$, где ΔV — разница мольных объемов равновесных кристаллических модификаций, а ΔH — энтальпия превращения. Следовательно, изменение температуры можно компенсировать изменением давления, если известны значения ΔV и ΔH . Этот прием широко используется

для получения соединений с повышенным координационным числом центральных атомов (например, оксидов кремния или германия). Высокие температуры твердофазного взаимодействия с успехом компенсируют механохимической обработкой реакционной смеси. Нетрадиционные физико-химические воздействия, включая лазерное облучение, ионную имплантацию, взрывные волны, высокочастотные электрические поля, вибрацию, плазмо- и криохимические процессы, создают широкий диапазон возможностей в получении необходимого эффекта изменения свойств материалов. Их суммарное воздействие в ряде случаев может приводит к усилению эффектов от отдельных типов обработки, то есть к синергизму таких комбинированных воздействий.

Принцип неравноценности объемных и поверхностных свойств приобретает особую актуальность в связи с возникновением новой области исследований – нанохимии - и подразумевает, что в отличие от общепринятого в физико-химическом анализе изучения зависимостей «состав — свойство», при создании материалов необходимо учитывать зависимости «состав — структура — дисперсность — свойство». Подобные корреляции, очевидно, являются частным случаем проявления корреляций «состав – воздействие - реальная структура - свойство», рассмотренных выше. Принцип неравноценности объемных и поверхностных свойств традиционно широко используется при получении функциональной керамики, для которой исключительно важна межкристаллитные границы раздела — их протяженность и состав, определяемые, в свою очередь, размером и формой кристаллитов, размером, формой и распределением пор и чужеродных включений. Последние успехи порошковой металлургии (в частности, по созданию сверхпластичных материалов) также тесно связаны с осуществлением рассматриваемого принципа. Возникновение квантовых эффектов для наноматериалов – также одно из ярких проявлений данного принципа.

Существование принципа метастабильного многообразия с неизбежностью вытекает из того факта, что материал не может представлять собой равновесную фазу, равновесное состояние вещества (единственное исключение – некоторые монокристаллы), поскольку для них важно наличие определенных дефектов или структур, проявляющих важные с практической точки зрения свойства. В отличие от равновесного состояния системы, которое является единственно возможным для данного набора параметров, характеризующих эту систему, число неравновесных состояний неопределенно велико. Более того, в твердых фазах эти состояния могут быть кинетически достаточно устойчивы. Это создает предпосылки для метастабильного многообразия материалов с одним и тем же химическим составом. Как было показано, это находит отражение в существовании ТТТ-диаграмм, учитывающих фактор времени в формировании материалов. Важным моментом, который

связан с данным принципом, является правило ступеней Оствальда – образование ряда метастабильных фаз с близкой структурой на пути к термодинамически равновесному продукту. Кроме того, следует упомянуть о существовании для материалов так называемого эффекта «топохимической памяти», который означает, что свойства получаемого материала зависят от предыстории его получения. Очевидно, что без существования принципа метастабильного разнообразия и принципа структурного разупорядочения и непостоянства состава трудно было бы себе представить саму возможность проявления эффекта топохимической памяти.

В качестве яркого примера метастабильного многообразия материалов можно назвать формирование различных материалов на основе SiO_2 . Кварцевое стекло - аморфный метастабильный материал, который изотропен, обладает высокой химической стойкостью, прозрачностью для ультрафиолетовых лучей, высокой температурой размягчения, малым КТР. В противовес этой форме существует кристаллический материал того же состава – пьезокварц, который помимо выдающихся пьезоэлектрических свойств обладает совершенно иными по сравнению со стеклом механическими свойствами, кристаллографической анизотропией, а также оптической активностью (хиральной кристаллической структурой). И это далеко не единственная форма кристаллического SiO_2 , многие из которых могут существовать, но являются метастабильными при обычных условиях. Антиструктурные дефекты (например, в феррошпинелях, ВТСП и КМС - материалах), не изменяя общего химического состава материала, приводят к изменению заселенностей кристаллографических позиций в структуре и, как следствие, к существенному изменению функциональных свойств. Кроме существования различного рода полиморфных и метастабильных модификации одного и того же материала, а также различного рода точечных дефектов, принципиально важной демонстрацией принципа метастабильного многообразия, очевидно, может служить существование материалов одного и того же состава, но с различной микроструктурой (форм-фактором и размером частиц).

Таким образом, совокупность основных принципов получения материалов дает возможность определить наиболее эффективные пути решения материаловедческих задач.

Вопросы

1. Какие подходы можно использовать для поиска новых материалов?
2. Какие основные принципы создания материалов можно выделить? Объясните смысл каждого принципа и приведите примеры их практического использования.
3. Какие элементы (элементы каких групп или периодов) наиболее часто используются для создания ферромагнитных, полупроводниковых, суперионных, пьезоэлектрических

материалов и почему? Почему лантаниды обычно дают дополнительную степень свободы в «юстировке» свойств многих материалов?

4. Почему переходные элементы занимают столь уникальное положение при создании современных материалов? Какие особенности строения электронной оболочки обуславливают ценность d-элементов в контроле свойств материалов?

5. В чем состоят причины бурного развития направлений химии, связанных со структурным дизайном материалов? На каких постулатах может быть основан структурный дизайн материалов?

6. Какие известные законы неорганической, физической химии и кристаллохимии могут приводить к существованию «принципа подобия», используемого для получения новых материалов?

7. Выведите правило фаз Гиббса и объясните смысл таких понятий как «фаза», «компонент», «степень свободы», «фигуративная точка состава», «коннода», «триангуляция». Обязательно ли в виде компонентов использовать существующие фазы? Может ли многокомпонентный расплав выступать в качестве компонента какой – либо системы? Может ли массовое соотношение фаз рассматриваться как параметр состояния системы? Может ли электрическое, магнитное поле, дисперсность, дефектность рассматривать как дополнительные «поля»?

8. Почему наличие общей касательной к кривым свободных энергий Гиббса фаз в координатах состав-температура (или давление) связан с равновесием этих фаз? Как определить на основе этого условия равновесный состав фаз?

9. Схематично нарисуйте основные типы возможных фазовых равновесий для двухкомпонентной системы. Какие из этих схем и как могут быть использованы при получении материалов?

10. Какое практическое значение имеют диаграммы Элингхема?

11. Приведите примеры использования легирования для контроля свойств функциональных материалов.

12. Что такое композитные материалы?

13. В каком случае требуется, а в каком случае вредна химическая однородность материала?

14. Чем можно компенсировать воздействие высокой температуры для интенсификации процесса получения трудно синтезируемых фаз?

15. Почему свойства поверхности и объема частиц неравноценны?

16. Приведите примеры термодинамически равновесных и метастабильных форм материалов одного и того же состава.

Литература

1. А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
2. Ч.Н.Р.Рао, Дж.Гополакришнан. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990.
3. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин «Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении», ЖВХО, т.36, н.6, 1991,с.265
4. Ю.Д.Третьяков, Ю.Г.Метлин, «Проблемы и перспективы развития материалов», ЖВХО, т.36, н.6, 1991

Задачи раздела:

1. Используя символику Крегера-Винка, запишите образование следующих точечных дефектов: (а) В шпинели: ион Al^{3+} в узле Mg^{2+} , ион Mg^{2+} в узле Al^{3+} , ион F^- в узле O^{2-} ; (б) В цирконате свинца, перовските $PbZrO_3$: ион Ti^{4+} в узле Zr^{4+} , ион La^{3+} в узле Pb^{2+} , ион Nb^{5+} в узле Zr^{4+} .
2. Как вы считаете, будут ли концентрации следующих дефектов сильно зависеть от температуры? (а) V_{Mn}'' , $V_O^{\bullet\bullet}$, Co_{Mn}^x , Na_{Mn}' и Sc_O^x в MnO и (б) $V_O^{\bullet\bullet}$, V_{Co}'' , Co_{Cr}' и Ti_{Cr}^\bullet в шпинели $CoCr_2O_4$. Условие электронейтральности требует равенства числа положительно заряженных дефектов числу отрицательно заряженных. Дайте возможные дефекты для компенсации заряда приведенных выше дефектов.
3. Запишите уравнения квазихимических реакций растворения: (а) Zn в ZnO ; (б) O_2 в FeO ; O_2 в FeO , допированном Na_2O или Sc_2O_3 ; (в) ZnS в $GaAs$; Zn_3P_2 в $GaAs$; и (г) AlN в Si_3N_4 ; AlN в SiC .
4. Что произойдет с проводимостью полупроводника BP (фосфид бора) при его допировании кремнием?
5. Оксид кальция, допированный оксидом церия не подходит для использования в качестве твердого электролита в сенсоре нернстовского типа как твердый электролит для измерения концентрации кислорода в топливной ячейке. Почему?
6. Назовите несколько материалов для электродов сравнения, используемых в качестве сенсора для водорода, и несколько для кислородных сенсоров.
7. Если в оксиде достаточно широкая запрещенная зона (маленькая K_i), стехиометричный оксид МО (в центре электролитической области) является ионным проводником. Полагая $K_s/K_i=10^6$ и энтальпию образования дефекта по Шоттки равной 2 эВ, вычислите ширину запрещенной зоны в оксиде.
8. Постройте диаграммы $\lg(i)=f(\lg(R))$ для (1) диоксида циркония, легированного оксидом

иттрия (зависимость проводимости и ее типа от pO_2 и температуры), (2) для кристалла A^+X^- , характеризующегося образованием дефектов Шоттки при $K_S < K_i$, $K_S > K_i$ и (3) образованием дефектов Френкеля при $K_F > K_i$, $K_F < K_i$.

9. Образование вакансий в алюминии требует энергии 1 эВ, внедренного атома ~2.5 эВ. Рассчитайте соотношение N_F / N_S при 300 и 700К.

10. Образование вакансий в металле требует 1 эВ, а образование бивакансий начинается при доле (концентрации) вакансий $\sim 10^{-6}$. Рассчитайте, при какой температуре начинается этот процесс.

11. Какой тип распределения катионов по позициям должен реализовываться в шпинелях Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $LiTi_2O_4$? Чем различаются структуры нормальной, обращенной и смешанной шпинелей? Как может это влиять на магнитные свойства шпинели?

12. Почему дефектность твердых тел в общем случае должна возрастать при увеличении температуры? Почему? Верно ли это для точечных дефектов, их ассоциатов, дислокаций и границ зерен, нанофлуктуаций состава?

13. Какие дефекты должны доминировать в $NaCl$, легированном $MnCl_2$, ZrO_2 , легированном Y_2O_3 , UF_3 , легированном LiI , флюорите с примесью YF_3 , кремнии с примесью мышьяка, алюминии, раскатанном в тонкую пластину, алюминии, отожженном вблизи температуры плавления, WO_3 после нагревания в восстановительной атмосфере, WO_3 , легированном натрием.

14. Объясните, является ли в соответствии с Рис. 4, в фаза «орто-II» ($YBa_2Cu_3O_z$), дальтони́дом или бертолли́дом. Обоснуйте свой ответ. Предскажите, как будут изменяться в зависимости от содержания кислорода физические свойства (теплоемкость, сверхпроводимость) этого иттрий – бариевого купрата, полученного путем различных изотермических выдержек.