

УДК 537.312.7+541.4+546.817+546.831+538.9+621.762

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ**

В.М. Погибко¹, В.В. Приседский²

¹Научно-технологический центр «Реактивэлектрон», г. Донецк

²Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

Разработана концепция создания наноструктурных функциональных материалов. На основе анализа литературных данных и экспериментальных исследований установлено, что для пьезокерамики оптимальными размерами являются 30-60 нм для кристаллитов, а для зерен – 1,5-4,5 мкм.

Пьезоэлектрики преобразуют механические напряжения в электрический сигнал – прямой пьезоэлектрический эффект и, наоборот, преобразуют электрический сигнал в механические напряжения – обратный пьезоэлектрический эффект [1].

К настоящему времени исследованы сотни оксидных систем с различными легирующими добавками и нестехиометрией [2] и, по мнению большинства специалистов работающих в этой области, возможности управления их электрофизическими свойствами за счет изменения химического состава, в значительной степени исчерпаны.

Существуют ли иные возможности управления электрофизическими свойствами функциональной керамики, например, микро и наноструктуры?

В исследованиях Холла [3] и Петча [4] была обнаружена зависимость предела текучести – σ и твердости – H в поликристаллических металлах в зависимости от размера зерна – d :

$$\sigma_d = \sigma_0 + K_\sigma d^{-1/2}, \quad H_d = H_0 + K_H d^{-1/2},$$

где σ_0 , H_0 – предел текучести и твердость для поликристаллического материала с критическим размером зерна $d_{кр}$; K_σ , K_H – коэффициенты пропорциональности.

В фундаментальной работе Окадзаки [5, 6] была показана зависимость электрофизических свойств пьезокерамики от микро размеров ее зерен.

В многочисленных исследованиях, например, [6,7] показано, что микроразмерные зерна керамики имеют внутреннюю наноструктуру, которая обнаруживается методом рентгенофазового анализа как области когерентного рассеивания (ОКР) или методом электронной микроскопии высокого разрешения [8]

Современная теория упругости объясняет существование наноразмерных эффектов в поликристаллических компактных материалах двумя механизмами:

1) Возникновение механических напряжений внутри наноразмерного зерна за счет сил Пайерлса – F , обусловленных взаимодействием дислокационных сеток расположенных на поверхностях границы зерен, рис.1.

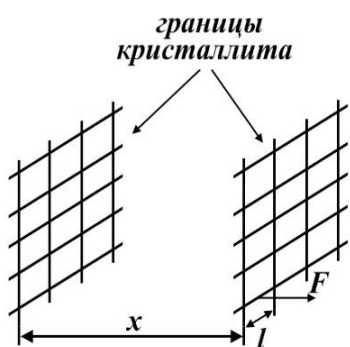


Рис.1. Взаимодействие дислокационных сеток границ нанокристаллитов.

По определению энергия пары дислокаций, разделенных расстоянием $L = b/2\alpha$, где α – параметр ядра дислокации, равна нулю. Энергия взаимодействия противоположных границ кристаллитов, отстоящих на расстоянии x , отлична от нуля. То есть, на кристаллит в целом действуют растягивающие напряжения.

В [9] приведены уравнения для расчета сил и энергии взаимодействия границ кристаллитов:

$$F = \frac{C}{X} \exp(-X),$$

где безразмерная переменная $X=x/l_i$, C/X – радиальная компонента силы взаимодействия между двумя дислокациями, отнесенная к единице длины.

2) В консолидированных наносистемах закономерности подавления сегнетоэлектрических свойств кардинально отличаются от неконденсированных – системы несвязанных осцилляторов (рис.2).

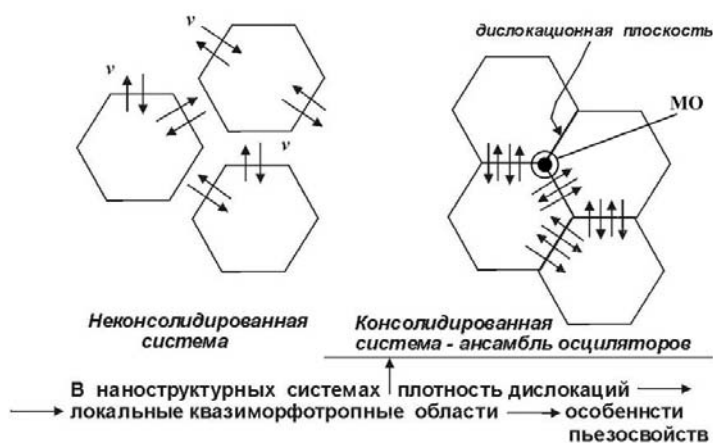


Рис. 2. Схема строения кристаллитов керамики.

В дисклинациях – в стыках нанозерен, возникают растягивающие

напряжения. Результатом действия этих механизмов могут быть фазовые переходы на границах зерен, понижение симметрии кристаллической решетки вблизи дисклинации. В результате возникающих напряжений возможно образование псевдоморфотропной области.

Закономерности влияния напряжений на фазовые переходы ВаTiO₃ достаточно хорошо изучены [10] и описываются уравнением Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_f \Delta V_M}{\Delta H_f},$$

где T_f – температура фазового перехода, в случае пьезоматериалов $T_f = T_c$, ΔV_M – изменение молярного объема при фазовом переходе, ΔH_f – энтальпия фазового перехода.

После разделения переменных и интегрирования получим, что изменение температуры точки Кюри равно:

$$\Delta T_c = T_c \frac{\Delta V_M}{\Delta H_f - \frac{V_M}{V_k} \sum_{i=1}^N n_i E_{si}} P,$$

где V_M – мольный объем пьезоматериала; V_k – объем кристаллита; n_i – количество дислокационных ячеек i -типа на границе кристаллита; N – количество различных типов дислокационных ячеек, T_c – температура Кюри, ΔH_f , ΔV_M – энтальпия и изменение мольного объема при фазовом переходе, P – внешнее давление. Например, для ВаTiO₃ $\Delta V_M = 3,7337 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{моль}$, $\Delta H_f = 196,73 \text{ Дж/моль}$ [11].

Возникновение псевдоморфотропных областей облегчает движение доменных стенок, переориентацию доменов при поляризации и приводит к повышению электрофизических свойств. Мощность дисклинаций и их концентрация имеют принципиальное значение [12]. При больших углах Франка дисклинации, а в общем случае диспирации, за счет значительных отрицательных сил упругого взаимодействия, могут распадаться на аморфизированные области, что резко ухудшает свойства пьезокерамики, если вообще их не нивелирует. Нижний предел $d_k > 15\text{-}20 \text{ нм}$.

Таким образом, электрофизические и физико-механические свойства пьезокерамики зависят от нано – и микроструктуры. Размер кристаллитов зерен не должен превышать 30 – 60 нм, а размер зерен – на уровне 1,5 – 4,5 мкм. Указанные размеры кристаллитов обеспечивают оптимальную мощность дисклинаций [7,13] и энергию взаимодействия границ кристаллитов (силы Пайерлса) представляющих, по сути, дислокационные плоскости [14].

Из указанных механизмов наноэффектов следует, что в наноструктурной керамике должно наблюдаться размытие фазовых перехо-

дов и повышение их температуры - T_c (температура Кюри). Это предположение нашло подтверждение в работах Динга [15].

Можно выделить четыре типа проявления наносостояния:

- 1) $d > 100$ нм – отсутствие наноэффектов;
- 2) $20 < d < 100$ нм – фазовая морфотропность, повышение T_c ;
- 3) $d < 20$ нм – подавление сегнето-электрических свойств;
- 4) $d < 8$ нм – суперпараэлектрическое состояние.

В литературе, например [16], предпринята попытка систематизировать терминологию в отношении того, что следует понимать под терминами «зерно» и «кристаллит». Так, как исторически первой структурной характеристикой поликристаллических материалов было понятие «зерно», а с развитием методов РФА (ОКР) и электронной микроскопии были обнаружены наноструктурные элементы зерна.

Тогда можно выделить три варианта поликристаллической керамики:

1) микроразмерные монокристаллические зерна, предельный случай – монокристалл в котором имеется доменная структура, граница доменов – линейаризованная;

2) наноразмерные монокристаллические зерна, предельный случай – аморфная структура (керамические стекла);

3) микроразмерные зерна и его кристаллитная структура;

Для получения наноструктурной микрозеренной функциональной керамики необходимо сначала синтезировать нанодисперсный материал. Среди химических методов получения нанопорошков сложных оксидов наиболее перспективными на наш взгляд являются: оксалатный, топохимический метод синтеза [17,18]. Созданы пилотные автоматизированные установки для синтеза нанопорошков.

Выводы:

В результате теоретического анализа показано, что влияние наноструктуры пьезокерамики на ее электрофизические свойства объясняются двумя факторами: возникновением механических напряжений внутри наноразмерного зерна за счет сил Пайерлса, обусловленных взаимодействием дислокационных сеток, расположенных на поверхностях границы зерен, и фазовыми переходами в дисклинациях на стыках нанокристаллитов. Оптимальный размер кристаллитов зерен не должен превышать 30 – 60 нм, а размер зерен – на уровне 1,5 – 4,5 мкм.

Библиографический список

1. Приседский В.В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики $A^{II}B^{IV}O_3$. монография / В.В. Приседский– Донецк: Изд-во «Ноулидж», 2011. – 267 с.
2. Веневцев Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов – М.: Химия, 1985. – 266 с.
3. Hall E.O. // Proc. Phys. Soc., 1951, B64, - 747 p.
4. Petch N.J. // J. Iron. Steel. Inst., 1953, 174, - 25 p.

5. Okazaki K. Effects of grain size on the electrical properties of PLZT ceramics / K. Okazaki, H. Igarashi, K. Nagata, A. Hasegawa // *Ferroelectrics*. – 1974. – 7. – P. 153-155.
6. Гусев А.И. Нано- материалы, структуры, технологии / Гусев А.И. – М.: Физмат, 2005. – 410 с.
7. Гуткин М.Ю. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько – Санкт-Петербург: Янус, 2000. – 178 с.
8. Ischenko V. Barium titanate via thermal decomposition of Ba,Ti-precursor complexes: The nature of the intermediate phases / V. Ischenko, E. Pippel, R. Köferstein et al. // *Solid State Sciences*. – 2007. – 9. – P. 21-26.
9. Харт Дж. Теория дислокаций. / Харт Дж., Лоте И. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.
10. Желудев И.С. Физика кристаллических состояний диэлектриков. / Желудев И.С. – М.: Наука, 1968. – 464с.
11. Титанат бария / Под ред. Белова Н. В. – М.: Наука, 1973. – 264с.
12. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский – Киев: Академперіодика, 2001. – 588 с.
13. Погірко В.М. П'єзокераміка в екстремальних умовах: формування наноструктури, електрофізичних властивостей, технологічні аспекти / В.М. Погірко // Сб. Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології. Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень. – Київ, Україна, 2010. – С. 135.
14. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен / Страумал Б.Б. – М.: Наука, 2003. – 327 с.
15. X. Deng. Phase transitions in nano-crystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering / X. Deng, X. Wang, H. Wen, et al. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [3] 10059-1064.
16. Гусев А.И. Нано- материалы, структуры, технологии / Гусев А.И. – М.: Физмат, 2005. – 410 с.
17. Погирко В.М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В.М. Погирко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак // *Вопросы химии и химической технологии*. –2010. –1. –С. 110-115.
18. Погирко В.М. Получение нанопорошков титаната бария методом топохимического синтеза из раствора. / Погирко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л., Спиридонов В.Н. // Сб. научн. статей. Наноструктуры в конденсированных средах. НАН Беларуси. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. 2013, г. Минск., С. 244 – 249.