

ЖУРНАЛ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Том 2
2008
№1

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор —

А. М. Глезер (проф., д. ф.-м. н.)

Зам. главного редактора —

Б. Б. Страумал (проф., д. ф.-м. н.)

Ответственный секретарь —

А. В. Шалимова (к. ф.-м. н.)

Состав редколлегии

Р. А. Андриевский, В. Д. Бланк, Б. С. Божштейн,
Г. С. Бурханов, Р. З. Валиев, А. А. Викарчук,
Ю. И. Головин, А. Б. Грановский, С. В. Добаткин,
А. Е. Ермаков, Р. С. Исхаков, Б. А. Калинин,
М. А. Ковалевский, Ю. Р. Колобов,
В. И. Ладьянов, А. Г. Ланин, А. И. Лотков,
С. Б. Масленков, С. А. Никулин, В. С. Плотников,
С. Д. Прокошкин, В. Г. Пушин, А. И. Разов,
И. Л. Светлов, В. В. Соколов,
Б. В. Фармаковский, В. М. Чернов,
Е. Н. Шефтель

Австралия: И. Белова

Белоруссия: П. А. Витязь, В. Рубаник

Венгрия: Г. Каптай

Германия: Н. Абросимов, В. Авиллов,
С. Дивинский, И. Коняшин,
Д. Молодов, В. Ю. Новиков

Израиль: Е. Э. Гликман, Э. Гутманас,
Ю. Кагановский, Л. М. Клинггер,
Е. И. Рабкин, Я. М. Соифер

Испания: А. Жуков

Казахстан: А. Шейх-Али

Канада: В. Браилковский, В. Герцман

Латвия: Ф. Муктепавела

Нидерланды: А. Коденцов

Польша: Э. Лунарска, Э. Пакела

США: В. Витек, Е. Пекарская,
А. Л. Ройтбурд, Б. Я. Фарбер

Турция: В. Димитров

Украина: М. Васильев, А. Гусак, Ю. Мильман

Франция: М. В. Инденбом

Чехия: В. Пайдар, М. Шоб

Эстония: Л. Коммель, И. Угасте

Япония: А. Виноградов

СОДЕРЖАНИЕ

Новогоднее поздравление

- * От редколлегии 2
- * Как написать по-настоящему занудную и совершенно бесполезную физическую статью (Ю. И. Головин) 3

Бурханов Г. С., Бурханов Ю. С. Современные подходы к созданию функциональных металлических материалов. Ч. I (082.08) 4

Страумал Б. Б., Мятиев А. А., Страумал П. Б., Мазилкин А. А. Зернограницные фазы в нанокристаллических проводящих оксидах (083.08) 14

Жилев А. П., Конкустелл А., Сорт Х., Гимазов А., Суриньяк С., Баро М. Д. Композит на основе титана, деформированный кручением под высоким давлением (084.08) 21

Берестов С. Н., Красильников В. В. Компьютерная модель диффузионно-ограниченной агрегации наносистем (085.07) 30

Гёкен Ю., Майнкранц-Валентин М., Штайнхофф К., Павлова Т. С., Ивлева Т. В., Головин И. С. Формирование функционально-ориентированной структуры вала из стали 50CrV4 методом термомеханической обработки (086.08) 34

Толковый словарь ФМ

Функциональные материалы (А. М. Глезер) 39

При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна. За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.

Адрес издательства: 107076, Москва,
Стромынский пер., 4/1

E-mail: sokol@nait.ru http://www.nait.ru
Тел./факс (495) 269-52-97

© ООО «Наука и технологии», 2008

Зернограничные фазы в нанокристаллических проводящих оксидах

Б. Б. Страумал^{1, 2}, А. А. Мятнев¹, П. Б. Страумал¹, А. А. Мазилкин²

¹ФГОУ ВПО ГТУ «Московский институт стали и сплавов» (МИСиС);

²Институт физики твердого тела (ИФТТ) РАН, г. Черноголовка

Нанокристаллические проводящие оксиды являются весьма перспективными материалами для таких применений, как варисторы (легированный оксид цинка), электролиты для топливных элементов на твердых оксидах (оксиды церия, циркония, иттрия), полупроницаемые мембраны и сенсоры (оксиды с перовскитной структурой). Зернограничные фазы существенно влияют на свойства нанокристаллических оксидов. В проводящих оксидах происходят разнообразные фазовые превращения на границах зерен (смачивание, предсмачивание, псевдосмачивание). В результате на традиционных объемных фазовых диаграммах появляются новые линии зернограничных фазовых переходов. Эти превращения можно использовать для управления свойствами нанокристаллических проводящих оксидов, в частности используя принципиально новый метод синтеза — так называемый метод жидкой керамики.

Введение

Проводящие оксиды в настоящее время широко применяются в целом ряде технологий, например: оксид цинка используется для производства варисторов [1, 2]; рутенаты используются в качестве сопротивлений на основе пленочных покрытий [3]; оксиды с флюоритной структурой (оксиды церия, циркония, иттрия) — в качестве электролитов для топливных элементов на твердых оксидах и датчиков кислорода [4]; оксиды с перовскитной структурой (BaTiO_3 , SrTiO_3 , LaAlO_3 , LaCrO_3 , и т. д.) — как электролиты и электроды для топливных элементов, а также в качестве полупроводящих мембран и сенсоров [5]. Другие области применения полупроводящих оксидов простираются от разнообразных электронных приборов, таких как нагревательные элементы, устройства для цветных телевизоров, испарители топлива, до оборудования для кондиционирования воздуха [6].

Электрические свойства таких оксидов, в особенности если размер зерен этих материалов составляет от нескольких единиц до сотен нанометров, существенно определяются структурой и химическими свойствами границ зерен. Это может быть связано как с образованием обычных слоев зернограничной сегрегации с содержанием второго (третьего, четвертого и т. д.) компонента менее одного монослоя; так и с тонким в несколько им толщиной непрерывным слоем зернограничной фазы,

который можно также рассматривать как многослойную сегрегацию, либо с толстыми (в несколько микрон и более) слоями твердой, жидкой или аморфной смачивающей фазы. Такие прослойки на границах зерен с точки зрения термодинамики могут быть устойчивыми, метастабильными или неустойчивыми. Поэтому для применения нанокристаллических оксидов критически важно иметь в своем распоряжении фазовые диаграммы, которые содержат линии как объемных, так и зернограничных фазовых превращений. Такие диаграммы позволяют целенаправленно управлять синтезом нанокристаллических оксидов, контролируя их микроструктуру. Это позволяет производить приборы со стабильными свойствами и большим временем жизни.

Зернограничные фазовые превращения и фазовые диаграммы

Рассмотрим схематическую двухкомпонентную эвтектическую фазовую диаграмму, которая описывает условия термодинамического равновесия всех трех упомянутых выше случаев. Термодинамически устойчивые слои фаз на границах зерен образуются в результате так называемых зернограничных фазовых переходов. Наиболее важным случаем таких превращений являются зернограничные фазовые переходы смачивания [7, 8]. Линии зернограничных фазовых переходов смачивания недавно были включены в традиционные объемные фазовые диаграммы целого ряда систем. Рассмотрим контакт-

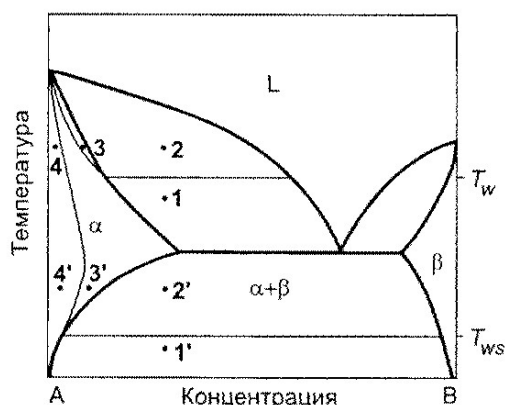


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма с линиями зернограничных фазовых превращений. T_W — температура зернограничного фазового превращения смачивания (происходит между точками 1 и 2). T_{WS} — температура зернограничного фазового превращения смачивания твердой фазы (происходит между точками 1' и 2'). Между точками 3 и 4 происходит зернограничное фазовое превращение предплавления. Между точками 3 и 4 происходит зернограничное фазовое превращение предсмачивания. В точках 3 и 3' на границе зерен наблюдается равновесный слой жидкоподобной или β -подобной фазы, неустойчивой в объеме

ный угол Θ между бикристаллом, содержащим единичную границу, и жидкой фазой (расплавом). Если σ_{GB} меньше, чем $2\sigma_{SL}$ (где σ_{SL} — энергия межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз), то граница зерен не смачивается расплавом и $\Theta > 0$ (точка 1 на рис. 1). Однако если $\sigma_{GB} \geq 2\sigma_{SL}$, то граница зерен полностью смочена жидкой фазой, и контактный угол $\Theta = 0$ (точка 2). $2\sigma_{SL}$ быстрее падает с ростом температуры, чем σ_{GB} . Если кривые, описывающие температурные зависимости $2\sigma_{SL}$ и σ_{GB} , пересекаются, то при нагреве произойдет зернограничный фазовый переход смачивания при температуре T_W пересечения этих зависимостей. При $T \geq T_W$ контактный угол $\Theta = 0$. Рассмотрим, что произойдет при пересечении линии объемного солидуса, если двигаться из точки 2 в точку 3. При этом мы окажемся в однофазной области фазовой диаграммы, где в равновесии находится только твердый раствор, а жидкая фаза становится метастабильной. Если жидкая фаза все-таки появляется в системе, то это приводит к энергетическим потерям Δg . Выше температуры фазового перехода смачивания T_W выигрыш в энергии ($\sigma_{GB} - 2\sigma_{SL}$), связанный с заменой границы зерен на две границы раздела твердое–жидкое, может стабилизировать жидкоподобную прослойку на границах зерен. Такая жидкоподобная прослойка будет иметь определенную толщину l , которая определяется соотношением энергетического выигрыша ($\sigma_{GB} - 2\sigma_{SL}$) из-за смачивания и энерги-

ческого проигрыша Δg из-за образования метастабильной фазы. При движении из точки 3 в точку 4 энергетический проигрыш Δg растет, а зернограничная жидкоподобная фаза исчезает, как только проигрыш станет равен выигрышу. Это происходит на линии зернограничного солидуса. Таким образом, на границе зерен в области фазовой диаграммы между линиями объемного и зернограничного солидуса (точка 3) может существовать устойчивый слой жидкоподобной фазы (то есть фазы, неустойчивой в объеме) [9, 10]. Такие же рассуждения справедливы, если вторая фаза не жидкая, а твердая. Так, например, в точке 2' фазовой диаграммы граница зерен в α -фазе может быть заменена на слой β -фазы и две межфазные границы α/β . В точке 3' граница зерен будет содержать равновесный слой β -подобной фазы, которая неустойчива в объеме. В точках 4 и 4' граница зерен не содержит каких-либо прослоек и на ней наблюдается только обычный сегрегационный слой компонента B. Таким образом:

а) на границах зерен наблюдается обычная зернограничная сегрегация с содержанием второго (третьего, четвертого и т. д.) компонента менее одного монослоя в областях фазовой диаграммы, обозначенных точками 4 и 4';

б) в областях фазовой диаграммы, отмеченных точками 3 и 3', на границах зерен существует непрерывный тонкий (несколько нанометров) слой зернограничной фазы и

в) в областях фазовой диаграммы, обозначенных точками 2 и 2', на границах зерен существует непрерывный слой смачивающей фазы (жидкой или твердой), толщина которого составляет несколько микрон и более.

Эта простая схема позволяет понять целый ряд явлений во многих проводящих оксидах. Очень часто эти оксиды производятся с помощью жидкофазного спекания, когда все границы зерен в материале смочены жидкой фазой (то есть они находятся в области 2 схематической фазовой диаграммы, показанной на рис. 1). При последующем охлаждении слой расплава, находящийся на границах зерен, затвердевает и может превратиться в набор капель, или в аморфный зернограничный слой, или в слой твердой смачивающей фазы, или в слой обычной зернограничной сегрегации мощностью менее одного монослоя. Таким образом, зернограничные фазы и структуры границ зерен в проводящих оксидах, которые определяют их время жизни и эксплуатационные свойства, сильно зависят от состава материала и его термической обработки.

Зернограничные фазы в оксиде цинка

Оксид цинка широко применяется для изготовления варисторов. Варисторы имеют сильно нелинейную вольтамперную характеристику с высоким сопротивлением ниже некоторого порогового значения приложенного поля. При превышении этого по-

рогового значения поля варисторы становятся проводящими, что позволяет их использовать в разнообразных защитных устройствах [11]. Для описания необычных электрических свойств варисторов, изготовленных из оксида цинка, обычно используют модель «кирпичной стенки». В этой модели ZnO-варисторы описываются как набор хорошо проводящих зерен (кирпичей), отделенных друг от друга границами зерен, которые представляют собой двойные барьеры Шоттки [12–14]. Поликристаллический оксид цинка содержит небольшие добавки легирующих примесей, в основном оксида висмута. После жидкофазного спекания такой материал состоит из зерен оксида цинка, разделенных зернограничными слоями, богатыми Bi_2O_3 . Границы раздела между зернами оксида цинка контролируют нелинейные свойства вольтамперной характеристики. Хотя сопротивление варистора, зависящее от напряжения, контролируется в основном барьерами Шоттки на границах ZnO, зернограничная фаза, богатая висмутом, также вносит свой вклад в величину общего сопротивления.

Зернограничная фаза в поликристаллическом оксиде висмута появляется в результате жидкофазного спекания. Условия жидкофазного спекания изменяют свойства варисторов на основе оксида цинка [13]. Повышение температуры спекания обычно приводит к снижению нелинейности вольтамперной кривой. В работе [15] показано, что увеличение температуры спекания снижает высоту барьера Шоттки, а испарение оксида висмута при спекании приводит к потере неомических свойств варисторов [16]. Анализ работ, в которых исследовалась структура варисторов на основе оксида цинка, позволяет нам построить зернограничные линии фазовых превращений на объемной фазовой диаграмме ZnO– Bi_2O_3 (рис. 2) [1, 17–25]. Первый вариант объемной фазовой диаграммы ZnO– Bi_2O_3 был экспериментально построен Сафроновым с сотр. [26]. В недавнее время в работе [27] была найдена новая $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -фаза и построена уточненная фазовая диаграмма ZnO– Bi_2O_3 (рис. 2).

Жидкофазное спекание смеси ZnO + Bi_2O_3 происходит в двухфазной области «ZnO + расплав» объемной фазовой диаграммы ZnO– Bi_2O_3 , то есть выше эвтектической температуры $T_e = 738^\circ\text{C}$ [1]. В процессе жидкофазного спекания все границы зерен ZnO/ZnO полностью смочены толстым слоем расплава. Толщина расплавленного слоя на границах определяется только размером зерен и количеством жидкой фазы (то есть содержанием Bi_2O_3). При 850°C жидкая фаза полностью смачивает не только границы зерен, но и свободную поверхность частиц [17]. Ряд фактов свидетельствует о том, что в двухфазной области «ZnO + расплав» вблизи от

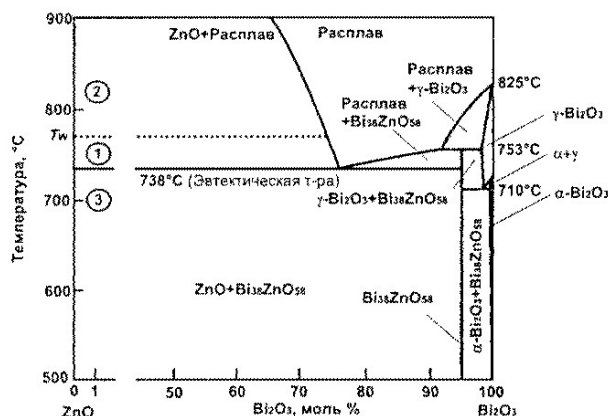


Рис. 2. Фазовая диаграмма ZnO– Bi_2O_3 (сплошные линии) [27]. На объемной фазовой диаграмме изображена конода зернограничного фазового перехода смачивания при температуре T_W чуть выше эвтектической температуры T_e (пунктирная линия). В области (1) между T и T_W расплав частично смачивает границы зерен в оксиде цинка [1]. В области (2) выше T_W расплав полностью смачивает границы зерен в оксиде цинка [1]. В области (3) ниже T_e тройные стыки границ зерен оксида цинка содержат частицы кристаллического Bi_2O_3 , а границы зерен в оксиде цинка содержат слой аморфной фазы, богатой висмутом, с концентрацией висмута 25–30 моль. % (см. схему на рис. 3, б) [1, 17]

эвтектической температуры T_e полное зернограничное смачивание трансформируется в частичное зернограничное смачивание с контактными углами больше нуля [1]. Иными словами, чуть выше эвтектической температуры T_e на объемной фазовой диаграмме ZnO– Bi_2O_3 проходит конода зернограничного фазового перехода смачивания (рис. 2).

Если образцы после жидкофазного смачивания закалить от температуры 850°C , то на границах зерен останется толстый слой зернограничной фазы. Медленное охлаждение при температурах ниже T_e приводит, наоборот, к разрушению смачивающего слоя на границах зерен ZnO/ZnO за счет кристаллизации Bi_2O_3 [18, 19, 21]. Поскольку оптимизация свойств варисторов требует медленного охлаждения или дополнительного отжига при низких температурах, во многих работах изучалась структура границ зерен в варисторах [20, 21, 22]. В начале этих исследований предполагалось, что все границы зерен содержат тонкую зернограничную фазу, богатую висмутом. Затем Кларк показал, что большинство границ зерен в ZnO в коммерческих варисторах не содержат прослоек второй фазы, а на границах зерен наблюдается четкий контакт решетки одного зерна с решеткой другого, без каких-либо промежуточных прослоек [28]. В более поздней работе Олссона с сотр. было, однако, обнаружено, что непрерывные богатые висмутом прослойки существуют в большинстве границ зерен ZnO/ZnO, и только

небольшая доля границ была атомно упорядочена и лишена таких прослоек [23, 24]. Было также обнаружено, что обработка при высоком гидростатическом давлении 1 ГПа приводит к исчезновению сегрегации висмута на границах зерен ZnO/ZnO (десегрегация) [25]. Во время десегрегации богатая висмутом зернограничная фаза исчезает за счет зернограничной диффузии висмута к частицам оксида, находящимся в тройных стыках границ зерен.

Вэнг и Чианг изучали оксид цинка, содержащий 0,23 моль. % оксида висмута при 700 °С. Образцы приводились в равновесие при этой температуре из трех исходных точек: (а) после жидкофазного смачивания при 850 °С и последующего отжига при 700 °С (в течение 24 ч) и медленного охлаждения до комнатной температуры; (б) после спекания непосредственно при температуре 700 °С (то есть ниже температуры эвтектики T_e) в отсутствие какой-либо жидкой фазы (в течение 2 часов при давлении 1 ГПа)

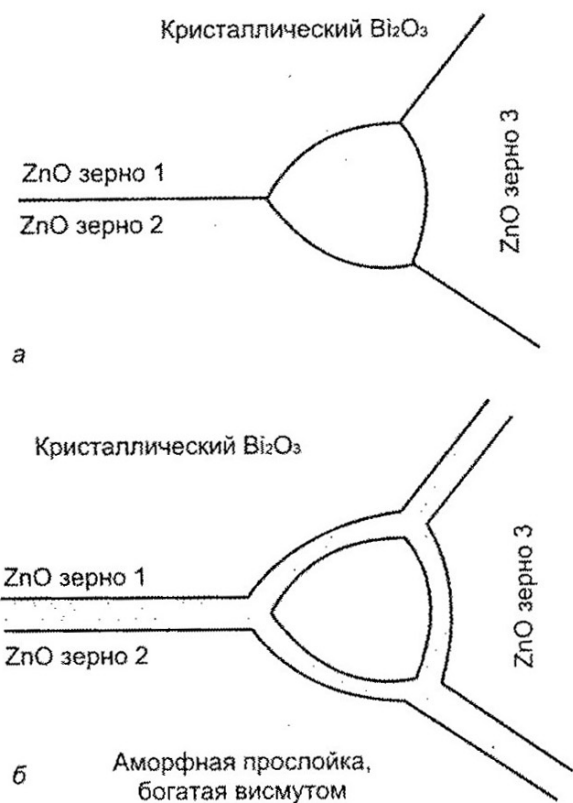


Рис. 3. Схема границ зерен и зернограничных тройных стыков в легированной керамике ZnO-Bi₂O₃ при 700 °С [1]:

а — структура после десегрегации под высоким давлением при 1 ГПа. Тройной стык границ зерен содержит чечевицеобразную частицу кристаллической фазы Bi₂O₃. На границах зерен нет пленок, богатых висмутом. б — структура после дополнительного отжига при атмосферном давлении. Границы зерен содержат аморфные пленки, богатые Bi₂O₃, толщиной 1–2 нм, содержащие примерно 25–30 моль. % Bi. Такая же пленка находится между зернами оксида цинка и чечевицеобразными частицами фазы Bi₂O₃ в тройных стыках границ зерен ZnO

и последующего отжига при 700 °С и атмосферном давлении; (в) равновесная сегрегация при 700 °С достигалась из десегрегированного состояния при высоком давлении. Вэнг и Чианг обнаружили, что во всех трех случаях равновесным зернограничным состоянием при 700 °С является граница зерен с аморфной зернограничной прослойкой толщиной 1,0–1,5 нм. Иными словами граница зерен с тонкой зернограничной прослойкой имеет более низкую свободную энергию по сравнению с чистой границей зерен кристалл-кристалл. Термодинамические условия существования таких зернограничных прослоек были подробно изучены Кларком [29]. После десегрегации при высокой температуре (рис. 3, а), границы зерен свободны от прослоек (толстых или тонких), богатых висмутом. Кристаллические частицы оксида висмута присутствуют только в тройных стыках границ. Однако после дополнительного отжига при той же температуре 700 °С, но при атмосферном давлении, висмут диффундирует из тройных стыков обратно в границы зерен, образуя аморфные зернограничные пленки толщиной 1,0–1,5 нм (рис. 3, б). Другими словами, аморфные зернограничные пленки образуются не из переохлажденной жидкости, а в равновесии с твердой фазой, как результат зернограничной диффузии висмута. Более того, тонкие аморфные пленки покрывают не только границы зерен ZnO/ZnO, но и межфазные границы между зернами оксида цинка и частицами оксида висмута, которые находятся в тройных стыках границ зерен ZnO/ZnO (рис. 3, б).

Это поведение можно объяснить так называемым псевдосмачиванием [17, 30]. При определенных термодинамических условиях жидкая капля образует с твердой подложкой (или границей зерен) ненулевой контактный угол, однако остальная часть поверхности подложки (или границы зерен) не сухая, а покрыта тонкой пленкой толщиной в несколько нанометров. Так, например, жидкие наноклапты фазы, богатой висмутом (размером 5–15 нм) с контактным углом около 40°, наблюдались поверх аморфной пленки толщиной 1,95 нм на поверхности фазеток кристаллов ZnO [17].

Проводящие оксиды с флюоритной структурой

Проводящие оксиды с флюоритной структурой благодаря своей ионной проводимости привлекли в последние годы большое внимание. Они интересны для таких приложений, как электролиты в твердофазных оксидных топливных элементах и как датчики (сенсоры) кислорода. Оксид циркония, стабилизированный иттрием, в настоящее время шире всего используется как твердый электролит для технологических применений. Этот материал наиболее интересен как твердый электролит благодаря своей высокой химической устойчивости в окислительных или восстановительных условиях, а также благодаря своей совместимости с широким

кругом электродных материалов. В настоящее время он используется при рабочих температурах выше 600 °С. Другие оксиды, такие как оксид кальция или скандия, тоже можно использовать для стабилизации оксида циркония. Хотя стабилизированный оксид циркония обладает хорошей проводимостью при высоких температурах, существует большой интерес к поиску новых материалов, проводящих кислород, для оксидных твердофазных топливных элементов, поэтому интерес исследователей в настоящее время сместился к легированному оксиду церия [31], который обладает хорошей проводимостью при более низких температурах. Обычно оксид церия легируют ионами Gd^{3+} , Sm^{3+} и Y^{3+} . Замена катионов Ce^{4+} в решетке приводит к образованию вакансий и повышает ионную проводимость.

Фазы, смачивающие границы зерен

Было обнаружено, что максимальная ионная проводимость оксида циркония, стабилизированного иттрием, наблюдается при концентрации около 9,4 моль. % [32]. Измерения проводимости и диффузии ионов кислорода подтвердили, что оксид циркония, стабилизированный иттрием, является ионным проводником вплоть до температур 200 °С [33]. Для применения при низкой температуре критическими являются свойства внутренних границ раздела в оксиде циркония, стабилизированном иттрием. В этом материале на границах зерен и в тройных стыках границ часто наблюдается аморфная фаза. Так, например, в работе [34] было синтезировано два образца оксида циркония, стабилизированного иттрием (обозначенные как Z_C и Z_F). Они были синтезированы из порошков по двум разным технологическим путям. В образцах Z_C аморфная фаза смачивает все границы зерен и тройные стыки границ. Аморфная фаза в тройных стыках имеет форму «звезд» с нулевыми контактными углами на примыкающих границах. «Лучи» этих звезд продолжают вдоль границ зерен как смачивающие зернограничные прослойки. В образцах Z_F аморфные выделения фазы на тройных стыках имеют форму чечевицы, а в объеме зерен наблюдаются обильные сферические частицы такой же аморфной фазы. В то же время никаких аморфных прослоек по границам не образуется. В результате зернограничная проводимость поликристаллов Z_F , в которых наблюдаются границы зерен, лишённые аморфных прослоек, примерно на три порядка величины выше, чем у материала Z_C (рис. 4). Эти результаты согласуются с механизмом переноса ионов кислорода по границам зерен, предложенным в работе [35]. В соответствии с этой моделью в керамиках Z_F проводимость осуществляется без каких-либо ограничений для пути перемещения зарядов, в то время как в керамиках Z_C проводимость ограничивается

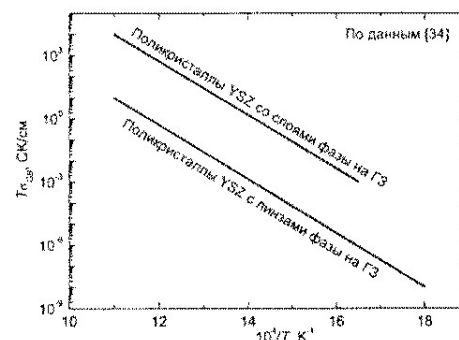


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости поликристаллов оксида циркония, легированного иттрием, содержащих и не содержащих зернограничную аморфную фазу, по данным [34]

переносом заряда по несмоченным границам зерен. Таким образом, если зернограничное смачивание невыгодно для использования материала, можно изменить состав материала так, чтобы условия зернограничного смачивания не выполнялись. В этом случае сетка прослоек зернограничной фазы, приводящая к ухудшению свойств материала, будет разорвана, и свойства материала улучшатся. Следовательно, изменяя условия зернограничного смачивания с помощью микролегирования, можно улучшить свойства проводящих оксидов.

Однослойная зернограничная сегрегация

Даже в отсутствие зернограничных прослоек смачивающей фазы свойства проводящих оксидов могут контролироваться обычной сегрегацией на границах зерен (то есть сегрегацией с концентрацией одного компонента менее 1 монослоя). В оксиде циркония, полученном традиционными методами спекания, почти всегда присутствует небольшое количество кремния, который появляется из загрязненных исходных материалов. Кремний ухудшает проводимость топливных элементов на оксиде циркония [36]. Этот эффект объясняется тем, что в стабилизированном оксиде циркония кремний оказывается на границах зерен и образует непрерывную сетку в поликристалле. Фаза, содержащая кремний, имеет форму чечевиц на границах зерен; эта фаза не смачивает границы. Однако, если концентрация кремния в границах зерен достигает примерно половины монослоя, проводимость границ зерен резко падает и более не меняется при дальнейшем росте концентрации кремния [36]. Было обнаружено, что если размер зерен в оксиде циркония уменьшить с нескольких микрометров до нескольких десятков нанометров, то присутствующего в материале кремния уже недостаточно, чтобы загрязнить все границы зерен. В результате удельная зернограничная проводимость в нанокристаллическом оксиде циркония, стабилизированном оксидом кальция, возрастает примерно в 5 раз по

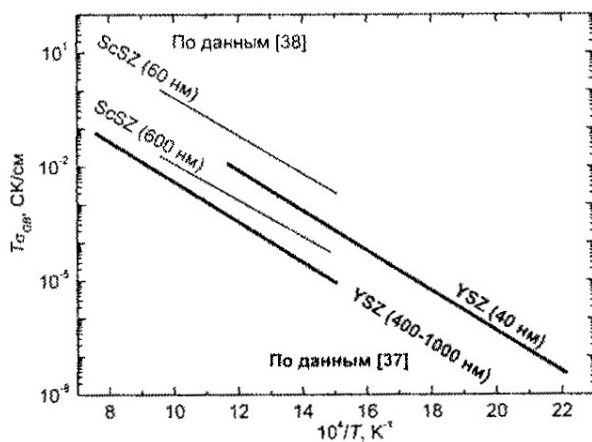


Рис. 5. Температурная зависимость удельной зернограничной проводимости в поликристаллах оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия или скандия, с нанометровыми и микронными зёрнами. Удельная зернограничная проводимость возрастает с уменьшением размера зёрен. Жирными линиями обозначены данные для оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия [37]. Тонкими линиями обозначены данные для оксида циркония, стабилизированного оксидом скандия [38]

сравнению с микрокристаллическим оксидом [36]. Удельная зернограничная проводимость нанокристаллических образцов оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (размер зёрен 40 нм) на 1–2 порядка величины выше, чем в микрокристаллических образцах (размер зёрен 400–1000 нм) (рис. 5) [37]. В результате уменьшения размера зёрен негативное влияние загрязнений кремнием исчезает, а свойства нанокристаллического оксида циркония улучшаются. Подобное влияние размера зёрен наблюдалось и в оксиде циркония, стабилизированном скандием [38]. Удельная проводимость границ, измеренная с помощью импедансной спектроскопии, повышается почти на два порядка величины при снижении размера зёрен с 6000 до 60 нм (рис. 5).

Мы увидели важный пример, как изменение свойств, структуры и состава границ зёрен может помочь контролировать свойства поликристалла в целом, например, улучшить свойства нанокристаллических оксидов для топливных элементов. Следовательно, уменьшая размер границ зёрен, можно понизить концентрацию вредных элементов на границах зёрен до безопасного уровня и, таким образом, улучшить свойства проводящих оксидов.

Геттеры для зернограничных примесей

Другим способом для того, чтобы компенсировать негативное влияние примесей кремния и улучшить зернограничную проводимость в оксидах циркония и церия, является использование так называемых геттеров. Уже в 1982 г. было показано, что небольшие добавки оксида алюминия существенно улучшают ионную проводимость оксида цирко-

ния, стабилизированного иттрием [39]. Позже было показано, что оксид алюминия является наиболее эффективной легирующей добавкой для повышения зернограничной проводимости твердых электролитов на базе оксида циркония [40–43]. Батлер и Дреннан предположили, что оксид алюминия действует как «геттер» для оксида кремния, поскольку сродство Al_2O_3 к SiO_2 выше, чем к оксиду циркония [39]. Как следствие, частицы оксида алюминия, присутствующие в керамике, «вычищают» кремний с границ зёрен оксида циркония. В результате, как и при уменьшении размера зёрен, границы зёрен очищаются от вредных примесей. Наилучшим геттером для электролитов на базе оксида церия является оксид железа [44].

Список литературы

1. Wang H., Chiang Y.-M. Thermodynamic stability of intergranular amorphous films in bismuth-doped zinc oxide // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1998. V. 81 P. 89–96.
2. Luo J., Wang H., Chiang Y.-M. Origin of solid-state activated sintering in Bi_2O_3 -doped ZnO // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. P. 916–920.
3. Chiang Y.-M., Silverman L. A., French R. H., Cannon R. M. Thin glass film between ultrafine conductor particles in thick-film resistors // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. P. 1143–1152.
4. Duncan H., Lasia A. Influence of the electrode nature on conductivity measurements of gadolinia-doped ceria // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 1429–1437.
5. Park M.-B., Cho N.-H. Chemical and structural features of the grain boundaries in semiconducting BaTiO_3 ceramics prepared from surface-coated powders // *Solid State Ionics.* 2002. V. 154–155. P. 407–412.
6. Park J. Y., Choi G. M. Electrical conductivity of Sr and Mg doped LaAlO_3 // *Solid State Ionics.* 2002. V. 154–155. P. 535–540.
7. Chang L.-S., Rabkin E., Straumal B. B., Baretzky B., Gust W. Thermodynamic aspects of the grain boundary segregation in Cu(Bi) alloys // *Acta mater.* 1999. V. 47. P. 4041–4046.
8. Straumal B., Rabkin E., Lojowski W., Gust W., Shvindlerman L. S. Pressure influence on the grain boundary wetting phase transition in Fe–Si alloys // *Acta mater.* 1997. V. 45. P. 1931–1940.
9. Divinski S. V., Lohmann M., Herzig Chr., Straumal B., Baretzky B., Gust W. Grain boundary melting phase transition in the Cu–Bi system // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. Pap. 1041041.
10. Schöllhammer J., Baretzky B., Gust W., Mittemeijer E., Straumal B. Grain boundary grooving as an indicator of grain boundary phase transformations // *Interface Sci.* 2001. V. 9. P. 43–53.
11. Matsuoka M. Nonohmic properties of zinc oxide resistors // *Jap. J. Appl. Phys.* 1971. V. 10. P. 736–738.
12. Levinson L. M., Philipp H. R. Zinc-oxide varistors — a review // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1986. V. 65. P. 639–646.

13. Gupta T. K. Application of zinc oxide varistors // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 1817–1840.
14. Greuter F., Blatter G. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. P. 111–137.
15. Bhushan B., Kashyap S. C., Chopra K. L. Electrical and dielectric behaviour of a zinc-oxide composite // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 2932–2936.
16. Wong J. Sintering and varistor characteristics of ZnO–Bi₂O₃ ceramics // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 4453–4459.
17. Luo J., Chiang Y.-M., Cannon R. M. Nanometer-thick surficial films in oxides as a case of prewetting // Langmuir. 2005. V. 21. P. 7358–7365.
18. Wong J. Nature of intergranular phase in nonohmic ZnO ceramics containing 0.5 mol % Bi₂O₃ // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. P. 357–359.
19. Wong J., Morris W. G. Microstructure and phases in nonohmic ZnO–Bi₂O₃ ceramics // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1974. V. 53. P. 816–820.
20. Greuter F. Electrically active interfaces in ZnO varistor // Solid State Ionics 1995. V. 75. P. 67–78.
21. Gambino J. P., Kingery W. D., Pike G. E., Philipp H. R. Effect of heat treatments on the wetting behavior of bismuth rich intergranular phases in ZnO:Bi:Co varistors // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 642–645.
22. Kingery W. D., van der Sande J. B., Mitamura T. A scanning transmission electron microscopy investigation of grain boundary segregation in a ZnO–Bi₂O₃ varistor // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. V. 62. P. 221–222.
23. Olsson E., Falk L. K. L., Dunlop G. L. The microstructure of a ZnO varistor material // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 4091–4098.
24. Olsson E., Dunlop G. L. Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 3666–3675.
25. Lee J.-R., Chiang Y.-M., Ceder G. Pressure-thermodynamic study of grain boundaries: Bi segregation in ZnO // Acta mater. 1997. V. 45. P. 1247–1257.
26. Сафронов М. А., Батор В. Н., Степанюк Т. В., Федоров П. М. Равновесная диаграмма системы оксид цинка–оксид висмута // Ж. Неорг. Хим. 1971. Т. 16. С. 460–466.
27. Guha J. P., Kunej S., Suvorov D. Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃–ZnO // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 911–918.
28. Clarke D. R. The microstructural location of the intergranular metal oxide phase in a zinc oxide varistor // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 2407–2411.
29. Clarke D. R. On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 70. P. 15–22.
30. Brochard-Wyart F., di Meglio J.-M., Quéré D., de Gennes P. G. Spreading of nonvolatile liquids in a continuum picture // Langmuir. 1991. V. 7. P. 335–338.
31. Tuller H. L., Nowick A. S. Doped ceria as a solid oxide electrolyte // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 255–259.
32. Filal M., Petot C., Mokchah M., Chateau C., Charpentier J. L. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the «composite effect» // Solid State Ionics. 1995. V. 80. P. 27–35.
33. Petot-Ervas G., Petot C. Experimental procedure for the determination of diffusion coefficients in ionic compounds — Application to yttrium-doped zirconia // Solid State Ionics. 1999. V. 117. P. 27–39.
34. Rizea A., Chirlesan D., Petot C., Petot-Ervas G. The influence of alumina on the microstructure and grain boundary conductivity of yttria-doped zirconia // Solid State Ionics. 2002. V. 146. P. 341–353.
35. Badwal S. P. S. Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities // Solid State Ionics. 1995. V. 76. P. 67–80.
36. Aoki M., Chiang Y., Kosacki I., Lee L. J., Tuller H., Liu Y. Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 1169–1180.
37. Mondal P., Klein A., Jaegermann W., Hahn H. Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y₂O₃-stabilized zirconia // Solid State Ionics. 1999. V. 118. P. 331–339.
38. Xu G., Zhang Y. W., Liao C. S., Yan C. H. Grain size-dependent electrical conductivity in scandia-stabilized zirconia prepared by a mild urea-based hydrothermal method // Solid State Ionics. 2004. V. 166. P. 391–396.
39. Butler E. P., Drennan J. Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al₂O₃ additives // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. V. 65. P. 474–478.
40. Godickemier M., Michel B., Orlinka, A., Bohac P., Sasaki K., Gauckler L., Henrich H., Schwander P., Kostorz G., Hofmann H., Frei O. Effect of intergranular glass films on the electrical conductivity of 3Y-TZP // J. Mater. Res. 1994. V. 9. P. 1228–1240.
41. Feighery A. J., Irvine J. T. S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia // Solid State Ionics. 1999. V. 121. P. 209–216.
42. Yuzaki A., Kishimoto A. Effects of alumina dispersion on ionic conduction of toughened zirconia base composite // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 47–51.
43. Guo X., Tang C. Q., Yuan R. Z. Grain boundary ionic conduction in zirconia-based solid electrolyte with alumina addition // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. P. 25–32.
44. Zhang T. S., Ma J., Kong L. B., Chan S. H., Hing P., Kilner J. A. Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes // Solid State Ionics. 2004. V. 167. P. 203–207.

(Окончание следует)

ЖУРНАЛ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Том 2
2008
№2

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор —

А. М. Глезер (проф., д. ф.-м. н.)

Зам. главного редактора —

Б. Б. Страумал (проф., д. ф.-м. н.)

Ответственный секретарь —

А. В. Шалимова (к. ф.-м. н.)

Состав редколлегии

Р. А. Андриевский, В. Д. Бланк, Б. С. Бокштейн,
Г. С. Бурханов, Р. З. Валиев, А. А. Викарчук,
Ю. И. Головин, А. Б. Грановский, С. В. Добаткин,
А. Е. Ермаков, Р. С. Исхаков, Б. А. Калинин,
М. А. Ковалевский, Ю. Р. Колобов,
В. И. Ладьянов, А. Г. Ланин, А. И. Лотков,
С. Б. Масленков, С. А. Никулин, В. С. Плотников,
С. Д. Прокошкин, В. Г. Пушин, А. И. Разов,
В. В. Соколов, И. Л. Светлов, Б. В. Фармаковский,
В. М. Чернов, Е. Н. Шефтель

Австралия: И. Белова

Белоруссия: П. А. Витязь, В. Рубаник

Венгрия: Г. Каптай

Германия: Н. Абросимов, В. Авилов,

С. Дивинский, И. Коняшин,

Д. Молодов, В. Ю. Новиков

Израиль: Е. Э. Гликман, Э. Гутманас,

Ю. Кагановский, Л. М. Клиггер,

Е. И. Рабкин, Я. М. Соيفер

Испания: А. Жуков

Казахстан: А. Шейх-Али

Канада: В. Браиловский, В. Герцман

Латвия: Ф. Муктепавела

Нидерланды: А. Коденцов

Польша: Э. Лунарска, З. Пакела

США: В. Витек, Е. Пекарская,

А. Л. Ройтбурд, Б. Я. Фарбер

Турция: В. Димитров

Украина: М. Васильев, А. Гусак, Ю. Мильман

Франция: М. В. Инденбом

Чехия: В. Пайдар, М. Шоб

Эстония: Л. Коммель, И. Угасте

Япония: А. Виноградов

СОДЕРЖАНИЕ

Цивилицин В. Ю., Мильман Ю. В., Бондар И. Б. Современные магнитотвердые сплавы на основе редкоземельных металлов (обзор) (087.08) 42

Бурханов Г. С., Бурханов Ю. С. Современные подходы к созданию функциональных металлических материалов. Ч. II (088.08) 47

Страумал Б. Б., Мятиев А. А., Страумал П. Б., Мазилкин А. А. Зернограничные фазы в нанокристаллических проводящих оксидах. Ч. II (089.08) 56

Рыклина Е. П., Прокошкин С. Д., Чернавина А. А., Перевощикова Н. Н. Исследование параметров ЭПФ и ОЭПФ, наведенных термомеханической тренировкой в сплаве Ti-Ni (090.08) 60

Князева А. Г. Эффективные коэффициенты диффузии для материалов, содержащих внутренние поверхности (091.08) 66

Симпозиумы, конференции, семинары

Международный симпозиум «Объемные наноструктурные материалы: от науки к инновациям» (Валиев Р. З.) 77

Толковый словарь ФМ

Композиционные материалы (Ланин А. Г.) 79

При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна. За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.

Адрес издательства: 107076, Москва, Стромынский пер., 4/1

E-mail: sokol@nail.ru http://www.nail.ru

Тел./факс (495) 269-52-97

© ООО «Наука и технологии», 2008

Возвращаясь к наноматериалам, нельзя не отметить и ряд возникающих проблем, которые необходимо решать. Разработка наноструктурированных материалов потребует искать подходы к повышению их стабильности. Условия эксплуатации наноматериалов могут оказаться более жесткими, чем условия их получения. Нельзя забывать и об экологической проблеме и экономической эффективности.

Авторы выражают благодарность Н. Е. Ключевой за помощь при подготовке статьи к изданию.

Список литературы

22. Девярых Г. Г., Бурханов Г. С. Высококачественные тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1998. С. 223.
23. Бурханов Г. С., Шишкин В. М., Кузьмищев В. А., Сергеев Н. Н., Шныров Г. Д. Плазменное выращивание тугоплавких монокристаллов. М.: Metallurgia, 1981. С. 194.
24. Бурханов Г. С., Кольчугина Н. Б. // Горный информационно-аналитический бюллетень. Тематическое приложение «Функциональные материалы». 2005. С. 13–81.
25. Прохоров А. М., Лякишев Н. П., Бурханов Г. С., Лаченков С. А. // Техническая физика. РАН. 1998. Т. 361. № 3. С. 337–339.
26. Prokhorov A. M., Burkhanov G. S., Lachenkov S. A. // Res. Innovat. 2001. V. 5. P. 15–20.
27. Бурханов Г. С., Лаченков С. А., Кузьмичева Г. М., Ковнеристый Ю. К., Хлыбов Е. П., Костылева Н. Е., Томилин Н. А. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 6. С. 1–6.
28. Бурханов Г. С., Лаченков С. А., Хлыбов Е. П., Залески А., Лепешкин Ю. Д., Иващенко А. В., Костылева Н. Е., Кореновский Н. Л., Фомичева Л. Н. // Перспективные материалы. 2007. № 2. С. 5–12.

УДК 537.9

Статья № 089.08

Зернограничные фазы в нанокристаллических проводящих оксидах. Ч. II*

Б. Б. Страумал^{1, 2}, А. А. Мятеев¹, П. Б. Страумал¹, А. А. Мазилкин²

¹ФГОУ ВПО ГТУ «Московский институт стали и сплавов» (МИСиС);

²Институт физики твердого тела (ИФТТ) РАН, г. Черноголовка

Нанокристаллические проводящие оксиды являются весьма перспективными материалами для таких применений, как варисторы (легированный оксид цинка), электролиты для топливных элементов на твердых оксидах (оксиды церия, циркония, иттрия), полупроницаемые мембраны и сенсоры (оксиды с перовскитной структурой). Зернограничные фазы существенно влияют на свойства нанокристаллических оксидов. В проводящих оксидах происходят разнообразные фазовые превращения на границах зерен (смачивание, предсмачивание, псевдосмачивание). В результате на традиционных объемных фазовых диаграммах появляются новые линии зернограничных фазовых переходов. Эти превращения можно использовать для управления свойствами нанокристаллических проводящих оксидов, в частности используя принципиально новый метод синтеза — так называемый метод жидкой керамики.

Высокие концентрации легирующих добавок

Чтобы улучшить состав границ зерен и, таким образом, повысить проводимость оксидов, можно добавить легирующие примеси с высокой концентрацией. Оксид церия является ионно-электронным проводником и обладает высокой ионной проводимостью при легировании катионами с более низ-

кой, чем у церия, валентностью (акцепторами). Твердые электролиты на основе оксида церия вызывают повышенный интерес своим потенциалом для применений в топливных элементах на твердых оксидах или как мембраны для кислорода за счет того, что подвижность вакансий в них даже выше, чем в кубическом оксиде циркония — другом многообещающем ионном проводнике с флюоритной структурой. В работе [45] микрокристаллический оксид церия легировался примесями иттрия, лан-

* Часть I опубликована в "Журнале функциональных материалов", 2008. Т. 2. № 1. Статья 083.08. С. 14–19.

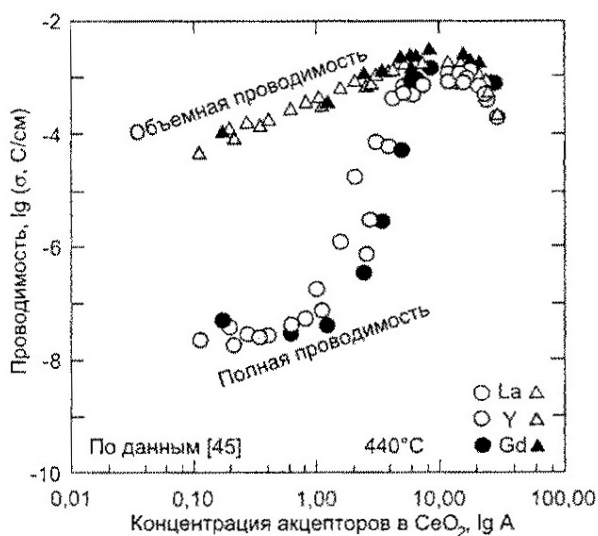


Рис. 6. Полная (кружки) электропроводность и электропроводность объема (треугольники) микрокристаллического оксида церия, легированного лантаном, иттрием и гадолинием, при $T = 440^\circ\text{C}$, как функция концентрации легирующего элемента по данным [45]

тана и гадолиния в широком интервале концентраций от 0,1 до 27 ат. %. Вклад границ зерен, который вычислялся как разность между полной проводимостью и проводимостью объема, быстро снижался с ростом концентрации акцепторных примесей. Проводимость границ зерен повышается при концентрациях акцептора от 2 до 10 ат. % (рис. 6). Простые оценки показывают, что зернограничная проводимость достигает объемного значения, если все границы зерен оказываются покрытыми монослоем акцепторной примеси (в оксиде церия этот размер зерен составляет примерно 1 мкм).

Зернограничные явления в перовскитах

Оксиды с перовскитной структурой (BaTiO_3 , SrTiO_3 , LaAlO_3 , LaCrO_3 и др.) привлекли в последнее время внимание исследователей как перспективные материалы для применения в высокотемпературных электрохимических устройствах, например, как электролиты и электроды в топливных ячейках на твердых оксидах, как мембраны, проницаемые для кислорода, датчики и др. Некоторые перовскиты обладают удивительно высокой ионной проводимостью — даже выше ионной проводимости хорошо известных материалов на основе оксида циркония. Импедансная спектроскопия позволяет разделить вклад объема и границ зерен в полную проводимость. Во многих случаях полная проводимость в перовскитах определяется сопротивлением границ зерен, так, например, в LaAlO_3 , легированном стронцием и магнием, ниже 550°C [6]. Однако зернограничный вклад в полную проводимость постепенно снижается при повышении тем-

пературы. Границы зерен в перовскитах в основном содержат обычный слой зернограничной сегрегации. Только в некоторых случаях (как, например, в титанате бария BaTiO_3 , спеченном из порошка, каждая частица которого покрыта слоем марганца) наблюдается аморфный слой на границах зерен толщиной примерно 1 нм [5]. Толщина границ в таких поликристаллах примерно в 5 раз больше, чем в титанате бария, спеченном из порошков без покрытия марганцем. При повышении концентрации марганца, покрывающего порошок, от 0 до 1,0 ат. % электростатический потенциальный барьер в керамиках BaTiO_3 возрастает с 0,18 до 0,24 эВ из-за роста толщины отрицательно заряженного слоя на границах с 70 до 120 нм. Систематическое изменение свойств границ зерен при изменении концентрации легирующего материала, покрывающего частицы порошка, демонстрирует возможность такого метода для тонкого контроля химического состава и электрических свойств полупроводящих керамик на основе титаната бария.

Влияние способа синтеза на свойства нанокристаллических материалов

Уникальные свойства нанокристаллических материалов (в том числе проводящих оксидов) играют важную роль в целом ряде многообещающих приложений. Однако многие факты свидетельствуют, что физические свойства одного и того же материала с одним и тем же размером зерен (в интервале от единиц до сотен нанометров) сильно зависят от метода изготовления такого материала.

Хорошо известно, что при изготовлении нанокристаллических материалов может происходить их аморфизация, могут появляться пересыщенные твердые растворы и метастабильные фазы [46]. Физические свойства одного и того же материала с одним и тем же размером зерен могут зависеть от технологии его изготовления. Наиболее надежные данные об образовании метастабильных фаз в нанокристаллических материалах были получены в экспериментах по смальванию в шаровых мельницах. Так, например, размол в шаровых мельницах стальных образцов надежно ведет к растворению цементита или образованию аморфного твердого раствора в сталях [47—50]. Имплантация ионов углерода в железо тоже приводит к образованию сильно неравновесной структуры поверхностных слоев [51]. Иными словами, смальвание в шаровых мельницах (которое также называют механическим легированием) можно сравнить со своего рода механической имплантацией одного материала в другой. Кручение под высоким давлением (КВД, называемое также сдвигом со сжатием) или глубокая вытяжка материала принципиально отличаются от смальвания в шаровых мельницах. Изучение структуры сплавов на основе алюминия после кручения под высоким дав-

лением [52, 53] показало, что кручение под высоким давлением или глубокая вытяжка одновременно приводят к образованию неравновесной зеренной структуры с очень мелкими зернами в нанометровом интервале размеров, а также к исчезновению неравновесных фаз и образованию фаз, которые находятся в равновесии при температуре и давлении, при которых проходит интенсивная пластическая деформация. Подробный анализ предыдущих публикаций по интенсивной пластической деформации показывает, что кручение под высоким давлением приводит к измельчению зерен, но не может привести к исчезновению равновесных фаз или образованию неравновесных фаз. Это — наиболее важное различие между интенсивной пластической деформацией и механическим смальванием как двумя технологиями производства нанокристаллических материалов. Таким образом, применение разнообразных новых методов изготовления нанокристаллических проводящих оксидов позволит достичь крупных успехов в синтезе этих материалов, в особенности за счет синтеза новых устойчивых зернограницных фаз.

Синтез нанокристаллических оксидов с помощью метода жидкой керамики

В настоящее время большинство проводящих оксидов производится с помощью спекания оксидных порошков. Добавка оксидов с низкой температурой плавления для ускорения спекания используется при так называемом жидкофазном спекании. Спекание имеет ряд недостатков, в частности для него требуется высокотемпературная обработка при синтезе. Оно легко ведет к загрязнению спеченных оксидов (в особенности кремнием). Новые процессы синтеза расширяют спектр синтезируемых оксидов и позволят создать соединения с весьма перспективными свойствами для топливных ячеек и компонентов топливных приборов.

Недавно была разработана новая технология нанесения многокомпонентных оксидных пленок из

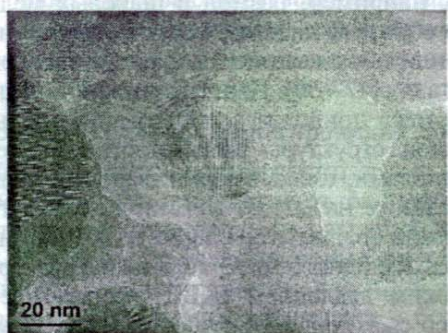


Рис. 7. Светлопольная электронная микрофотография высокого разрешения нанокристаллической тонкой пленки ZnO, нанесенной с помощью метода жидкой керамики

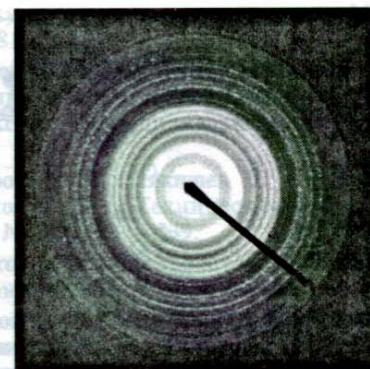


Рис. 8. Электронная микродифракция от пленки, показанной на рис. 7. Видно, что пленка — нетекстурированная

органических растворов (так называемый метод жидкой керамики) [54].

Такие пленки можно наносить на разнообразные подложки. На рис. 7–10 показана структура пленок оксида цинка, оксида иттрия и сложного оксида церия–гадолиния–никеля. Все эти пленки плотные, не содержат пор, размер зерен находится в нанометровом диапазоне, они однородны и не имеют текстуры. Размер зерен в пленках от 5 до 100 нм. Элементы во многокомпонентных пленках распределены однородно. Технология жидкой керамики является очень гибкой. Она позволяет синтезировать оксиды с различным составом, а также изменять состав оксидов в очень широком диапазоне. Возможность легирования оксидов широким спектром элементов позволяет создавать новые перспективные материалы для топливных элементов и получать эксплуатационные параметры, которые прежде были недостижимы для топливных элементов. Метод жидкой керамики позволяет изменять размер зерен и влиять на форму зерен (так например, изменять форму зерен от равноосной, рис. 9, до блинообразной, рис. 10).

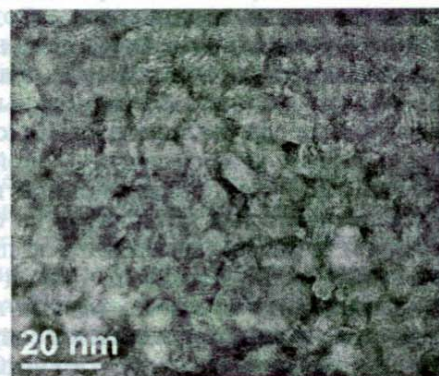


Рис. 9. Светлопольная электронная микрофотография высокого разрешения нанокристаллического сложного оксида Ce–Gd–Ni, нанесенного с помощью метода жидкой керамики

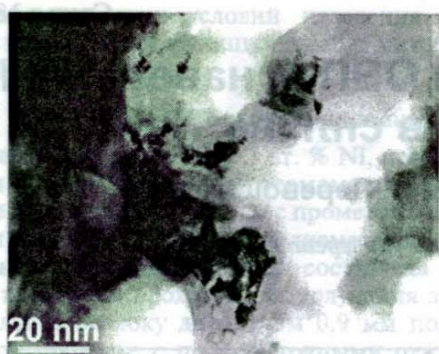


Рис. 10. Светлопольная электронная микрофотография высокого разрешения нанокристаллической тонкой пленки Y_2O_3 , нанесенной с помощью метода жидкой керамики

Метод жидкой керамики позволяет легировать материал, в том числе нанокристаллические оксиды, содержащие большое количество границ зерен. Другое преимущество этого метода по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии для синтеза оксидов состоит в том, что исключаются технологические этапы, в процессе которых очень мелкие частицы материала имеют развитую внешнюю поверхность, которая может аккумулировать различные загрязнения. Нанесение нанокристаллических оксидов из органических растворов (метод жидкой керамики) исключает неконтролируемое загрязнение материала. Метод жидкой керамики позволяет, с одной стороны, избежать внесения вредной примеси и, с другой стороны, — вводить необходимые полезные легирующие компоненты, что позволит улучшить свойства нанокристаллических проводящих оксидов для топливных элементов. Оксиды, полученные методом жидкой керамики, можно использовать и для других применений, например для газовых сенсоров, полупроводниковых приборов (таких как варисторы), а также для изготовления медикаментов или косметических продуктов.

Заключение

Наноструктурные проводящие оксиды являются многообещающими материалами для различных применений в электронике и устройствах, позволяющих экономить энергию, а именно — варисторах, электролитах для топливных элементов на твердых оксидах, полупроводниковых мембранах и сенсорах. Зернограничные фазы определяют свойства многих наноструктурных оксидов, полученных методом спекания порошков. Зернограничные фазовые превращения (такие как смачивание, предсмачивание, псевдосмачивание и др.), проис-

ходящие в проводящих оксидах во время спекания и последующей термической обработки, сильно влияют на их свойства. Новые зернограничные линии, которые появляются на традиционных объемных фазовых диаграммах, позволяют целенаправленно изменять свойства границ зерен и — в результате — свойства нанокристаллических проводящих оксидов в целом. Особо важную роль играют новые методы синтеза проводящих оксидов, такие как метод жидкой керамики.

Список литературы

45. Tschöpe A., Kilassonia S., Birringer R. The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide // *Solid State Ionics*. 2004. V. 173. P. 57–61.
46. Yavari A. R., Desré P. J., Benameur T. Mechanically driven alloying of immiscible elements // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 2235–2238.
47. Xu Y., Umemoto M., Tsuchiya K. Comparison of the characteristics of nanocrystalline ferrite in Fe–0.89C steels with pearlite and spheroidite structure produced by ball milling // *Mater. Trans.* 2002. V. 9. P. 2205–2212.
48. Ohsaki S., Hono K., Hidaka H., Takaki S. Characterization of nanocrystalline ferrite produced by mechanical milling of pearlitic steel // *Scripta Mater.* 2005. V. 52. P. 271–276.
49. Wang G. M., Campbell S. J., Calka A., Caczmarek W. F. Comparison of the characteristics of nanocrystalline ferrite in Fe–0.89C steels with pearlite and spheroidite structure produced by ball milling // *NanoStruc. Mater.* 1995. V. 6. P. 389–392.
50. Campbell S. J., Wang G. M., Calka A., Caczmarek W. F. Ball milling of $Fe_{75}C_{25}$: formation of Fe_3C and Fe_7C_3 // *Mater. Sci. Eng. A*. 1997. V. 226–228. P. 75–79.
51. Ramos S. M. M., Amarai L., Behar M., Marest G., Vasques A., Zawislak F. C. Dissolution and reprecipitation of carbonitride precipitates in a low-carbon steel by an irradiation // *Radiat. Eff. Def. Sol.* 1989. V. 110. P. 355–365.
52. Straumal B. B., Baretzky B., Mazilkin A. A., Phillipp F., Kogtenkova O. A., Volkov M. N., Valiev R. Z. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al–Zn and Al–Mg // *Acta Mater.* 2004. V. 52. P. 4469–4478.
53. Mazilkin A. A., Straumal B. B., Rabkin E., Baretzky B., Enders S., Protasova S. G., Kogtenkova O. A., Valiev R. Z. Softening of nanostructured Al–Zn and Al–Mg alloys after severe plastic deformation // *Acta mater.* 2006. V. 54. P. 3933–3939.
54. Мятнев А. А., Дьяченко Н. И., Помадчик А. Л., Страумал П. Б. Синтез нанокристаллических оксидов $Ce_{1-x}Bi_xO_y$ // *Нано- Микросистем. Технол.* 2005. Т. 3. С. 19–25.