

На правах рукописи



Выходец Евгения Владимировна

**ДИФФУЗИЯ, ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ПО КИСЛОРОДУ И
СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДАХ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Екатеринбург
2009**

Работа выполнена в лаборатории статики и кинетики процессов Института металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Фишман Анатолий Яковлевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Москвин Александр Сергеевич

доктор химических наук, профессор
Курумчин Эдхем Хурьятбекович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Южно-Уральский
государственный университет»,
г. Челябинск

Защита состоится: 23 октября 2009 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертационной работой можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М.Горького».

Автореферат разослан «_____» сентября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оксиды металлов зарекомендовали себя как перспективные функциональные материалы. Они широко используются в различных химических и электрохимических устройствах (топливных элементах, электролизерах, конвертерах, сенсорах, катализаторах, устройствах для хранения водорода, разделения газовых смесей, изотопов и т.д.), характеристики оксидов во многих важных случаях существенно превосходят свойства ранее применяемых для аналогичных целей металлических материалов. В значительной мере эти преимущества обусловлены формированием структурных вакансий в кислородной подрешетке оксидов при неизоэлектронном легировании их катионной подсистемы. На этой основе были разработаны принципы получения оксидных материалов, характеризующихся широким диапазоном таких свойств, как значения коэффициентов диффузии кислорода, растворимости водорода, кислородной и протонной проводимости и т.д. Однако, на сегодня возможности этого традиционного подхода практически исчерпаны, и достигнутые характеристики оксидов уже не удовлетворяют потребностям техники.

Дальнейший прогресс может быть связан с исследованием и применением нанокристаллических оксидов. При переходе к наноматериалам резко возрастает число атомов со свойствами, отличными от таковых в регулярной решетке, и уменьшается длина диффузионного пути при различных реакциях с их участием. Эти факторы могут обеспечить благоприятные для практики изменения свойств оксидов, когда требуется увеличение количества поглощенного газа, скорости процессов поглощения и выделения, каталитической активности и т.д. Применение нанопорошков позволяет также получать керамики с высокими функциональными характеристиками: механическими свойствами, трещиностойкостью, сопротивлением абразивно-эрозионному воздействию, плотностью, ионной проводимостью и т.д. Все это свидетельствует об актуальности проводимых исследований оксидных наноматериалов и необходимости постановки новых работ, направленных на изучение высокотемпературного кислородного изотопного обмена между оксидными нанопорошками и газообразным кислородом, объемной и зернограничной диффузии кислорода в массивных наноразмерных оксидах, кинетики фазовых превращений в нанопорошках и т.п..

На крупнозернистых образцах оксидов исследования в указанных направлениях проводятся широким фронтом уже в течение нескольких десятилетий. В то же время, для нанопорошков и других нанообъектов имеет место диаметрально противоположная ситуация. Так, кинетика изотопного обмена на порошковых материалах с помощью методик, основанных на измерении изотопного состава твердотельных образцов, вообще не изучалась. Более того, этот вопрос не проработан даже на методическом уровне, хотя можно ожидать, что при проведении таких исследований непосредственно на нанопорошках или массивных нанокристаллических материалах может быть получена информация, специфичная именно для нанообъектов. Это, например, данные о химической активности порошков, их стехиометрии и размерных характеристиках. В литературе также отсутствуют сведения о диффузии кислорода по границам нанозерен в нанокристаллических оксидах. Зернограничная диффузия в оксидах металлов, и вообще в ионных поликристаллах, относится к числу слабо изученных явлений. Во многих работах ставится под сомнение даже сам факт существования ускоренной

диффузии по границам зерен в сравнении с регулярной решеткой. Получение достоверных результатов по зернограницной диффузии в оксидах затруднено из-за того, что в них очень трудно контролировать кислородную стехиометрию даже в объеме кристаллитов, не говоря уже о границах зерен.

Таким образом, задачи теоретического и экспериментального исследования процессов диффузии кислорода и кислородного изотопного обмена в оксидах наноразмерного масштаба являются актуальными. В работе, наряду с этими вопросами, изучались фазовые состояния наноксидов с орбитально вырожденными (ян-теллеровскими) ионами. Присутствие ян-теллеровских (ЯТ) ионов характерно для многих оксидов. Такие объекты являются удобными модельными системами, поскольку для них установлена микроскопическая природа структурных фазовых превращений. Совместное рассмотрение структурных свойств и поведения кислородной подсистемы представлялось важным по нескольким причинам. Главная из них та, что наноматериалы являются термодинамически неравновесными объектами. Фазовые состояния подобных систем в значительной степени определяются кинетическими ограничениями, имеющими место в условиях их получения и использования. Поэтому представляло интерес рассмотреть во взаимосвязи структурное и диффузионное поведение наноразмерных оксидов.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института металлургии УрО РАН. Основная часть работ, включенных в диссертацию, поддерживалась грантами Российского фонда фундаментальных исследований: 06-03-72003, 06-03-32943, 08-03-99077 и Ведущих научных школ - НШ-408.2008.3.

Цели и задачи диссертации. Основными целями исследований, представленных в работе, являются:

- исследование кинетики и механизма кислородного изотопного обмена газообразного кислорода с микро- и нанопорошками оксидов, а также с выделенным фрагментом нанокристаллического оксида – границей между нанозернами;
- исследование зернограницной диффузии в массивном (bulk) нанокристаллическом оксиде;
- исследование фазовых состояний и фазовых превращений в наноразмерных многокомпонентных кристаллических системах с орбитальным вырождением.

В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

1. Разработка методики, основанной на измерении изотопного состава твердотельных образцов, позволяющей проводить исследования кинетики кислородного изотопного обмена непосредственно на оксидных нанопорошках (методика, как и ее аналоги для массивных образцов, должна обеспечивать получение информации о скорости диффузионных процессов и поверхностных реакций, а также данных о размерных характеристиках, стехиометрии и химической активности оксидных микро- и нанопорошков). Апробация методики и получение экспериментальных данных по скорости изотопного обмена в нано- и микропорошках оксидов, характеризующихся как очень высокими, так и очень низкими значениями коэффициентов объемной диффузии кислорода.

2. Разработка модифицированной схемы эксперимента и определение условий получения надежных данных по зернограничной диффузии меченых атомов кислорода в оксидах, включая идентификацию диффузионных кинетических режимов в поликристалле. Апробация методики и получение для нанокристаллического оксида экспериментальных данных по диффузии кислорода по границам нанозерен и изотопному обмену газообразного кислорода с границей между нанозернами.

3. Исследование физико-химических свойств наноразмерных ЯТ систем с фазовыми переходами первого и второго рода из низкотемпературной тетрагональной фазы в высокотемпературную кубическую фазу шпинельной структуры. Определение зависимости температуры, скачка энтропии и скрытой теплоты фазового превращения от размера наночастицы. Интерпретация экспериментальных результатов, полученных при дифракционных исследованиях нанокристаллических оксидов системы Mn-O.

Научная новизна работы заключается в следующем. В работе впервые:

1. Предложена основанная на измерении изотопного состава твердотельных образцов методика исследования скорости поверхностных реакций при кислородном изотопном обмене газообразного кислорода с оксидными микро- и нанопорошками. С помощью этой методики проведено исследование nano- и микропорошков оксидов, характеризующихся как очень высокими, так и очень низкими значениями коэффициентов объемной диффузии кислорода.

2. Получены экспериментальные данные по диффузии меченых атомов кислорода по границам нанозерен в нанокристаллическом оксиде. Достоверность результатов обеспечило использование модифицированной схемы диффузионного эксперимента и применение дополнительных критериев надежности опытных данных.

3. Проведено исследование кинетики кислородного изотопного обмена газообразного кислорода с выделенным фрагментом оксида - границей между нанозернами в массивном нанокристалле.

4. Исследованы в рамках микроскопической модели возможные типы фазовых состояний рассматриваемых нанокристаллических систем, температура и теплота фазовых превращений. Установлены зависимости этих характеристик от интенсивности случайных кристаллических полей, распределения размеров нанокристаллических зерен и распределения ЯТ катионов между неэквивалентными кристаллическими подрешетками.

На защиту выносятся:

1. Разработанная методика исследования скорости поверхностных реакций при кислородном изотопном обмене газообразного кислорода с оксидными микро- и нанопорошками. В ее основе лежит измерение средних концентраций изотопов кислорода в порошке, прошедшем отжиг в газообразном кислороде, обогащенном изотопом ^{18}O . Результаты апробации методики на nano- и микропорошках оксидов, характеризующихся как очень высокими, так и очень низкими значениями коэффициентов объемной диффузии кислорода: оксиде $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ и стабилизированном иттрием кубическом оксиде циркония, соответственно. Установленная теоретически и экспериментально высокая чувствительность кинетики изотопного обмена к размерным характеристикам порошков и, в частности, к присутствию в нанопорошке очень малого числа крупных частиц.

2. Модификация традиционной методики эксперимента по зернограничной диффузии меченых атомов в оксидах, обеспечившая более достоверную, чем ранее идентификацию диффузионных кинетических режимов в поликристалле. Полученные на этой основе экспериментальные данные по зернограничной диффузии меченых атомов ^{18}O в оксиде $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$.
3. Результаты эксперимента по исследованию кинетики изотопного обмена газообразного кислорода с выделенным фрагментом оксида - границей между нанозернами в нанокристалле $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$.
4. Результаты теоретического анализа, установившего закономерности изменения параметров структурных фазовых переходов при переводе системы, содержащей ЯТ ионы в нанокристаллическое состояние. Он включает исследования зависимости температуры, скачка энтропии и скрытой теплоты фазового превращения от размера наночастицы, интенсивности случайных кристаллических полей на ЯТ ионах и распределения катионов по неэквивалентным подрешеткам.
5. Теоретические предсказания возможности неоднофазного состояния нанокристаллической системы, т.е. одновременного присутствия в ней низкосимметричной и высокосимметричной ЯТ-фаз и объяснение комплекса экспериментальных данных, полученных при дифракционных исследованиях нанокристаллических оксидов системы Mn-O.

Практическая ценность. Информация о кинетике изотопного обмена, диффузии кислорода и фазовых состояниях оксидов наноразмерного масштаба представляет несомненный интерес для практики. Во-первых, перечисленные свойства и характеристики оксидных материалов определяют эффективность применения оксидов во многих химических и электрохимических устройствах. Во-вторых, результаты подобных исследований, особенно, на нанопорошках позволят оценить перспективы практического применения соответствующих нанотехнологий и наноматериалов. Кроме того, при выполнении работы наметились подходы для разработки изотопных методов аттестации оксидных нанопорошков. В частности, это касается и технологически важных параметров: размерных характеристик и химической активности порошков.

Апробация работы. Материалы, представленные в диссертации докладывались на следующих Российских и международных конференциях:

Sixth and Eighth Russia - Israel Conference "The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials", Jerusalem - Tel-Aviv, Israel, 2007 and 2009; Всероссийской научной конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы". Екатеринбург, 2008; Fifth International Conference "Mathematical Modeling and Computer Simulations of Material Technologies (MMT-2008)", Ariel, Israel, 2008; 4-th and 5-th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2008, Barcelona, Spain, 2008 and DSL-2009, Rome, Italy, 2009); Третьей всероссийской научной конференции по наноматериалам «НАНО-2009», Екатеринбург, 2009; II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях», Москва, 2009.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 10 публикациях, в том числе, 5 статьях в отечественных и международных журналах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Содержание работы занимает 121 страницу машинописного текста и включает 47 рисунков и 3 таблицы; список литературы включает 109 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении к диссертации обосновывается актуальность тематики, формулируются основные цели и задачи работы. Кроме того, отмечаются научная новизна и практическая ценность результатов, представлены положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации работы, описана структура диссертации.

Первая глава диссертации посвящена исследованию кислородного изотопного обмена газообразного кислорода с нано- и микропорошками оксидов, характеризующимися низкими значениями коэффициентов объемной диффузии кислорода. Это оксиды, для которых характерная длина диффузионного пути $(Dt)^{1/2} < a$ (a - межатомное расстояние в кристалле, D – коэффициент объемной диффузии кислорода, t – время изотермического отжига образца в атмосфере кислорода $^{18}\text{O}_2$). При таких модельных условиях в изотопном обмене будут участвовать только ионы кислорода, расположенные в поверхностном атомном слое оксидной частицы.

Глава состоит из шести разделов. В разделе 1.1. представлен обзор литературных данных по кислородному изотопному обмену в оксидах и обоснована необходимость постановки соответствующих исследований непосредственно на нанопорошках. В разделе 1.2 изложен предлагаемый подход. Он в основном ориентирован на исследование скорости поверхностных реакций при высокотемпературном кислородном изотопном обмене между оксидными порошками и газообразным кислородом и базируется на исследовании изменения со временем t средней концентрации $C(t)$ изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O в статистически репрезентативном ансамбле нано- или микрочастиц оксидов после отжига в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O .

Теоретическая зависимость средней концентрации $C(t)$ изотопа ^{18}O в системе оксидных частиц сферической формы при изотопном обмене при условии $(Dt)^{1/2} < a$ и отсутствии атомов ^{18}O в исходной частице имеет вид

$$C(t) = \mu C_0 (1 - \exp(-\Gamma t)) 3\Delta \overline{r^{-1}}, \quad \overline{r^{-1}} = \frac{\sum_i r_i^2}{\sum_i r_i^3}, \quad (1)$$

где μ – степень обогащения газообразного кислорода изотопом ^{18}O , C_0 - атомная концентрация кислорода в оксиде, Γ – частота, с которой атом ^{16}O , находящийся в поверхностном атомном слое оксида, замещается на атом ^{18}O , Δ - толщина наружного атомного слоя частицы, r_i – радиус i -ой частицы, черта над величиной обратного радиуса означает среднее по конфигурации частиц в порошке. Из формулы (1) следует, что при исследовании изотопного обмена непосредственно на порошках может быть получена информация о скорости поверхностных реакций.

В диссертации представлены выражения типа (1) и для частиц произвольной формы. В общем случае характер зависимости $C(t)$ определяется формой, размером и распределением по размерам частиц порошка, а также физико-химическим состоянием ионов кислорода на поверхности частиц. В принципе, оно может быть различным для массивных образцов, микро- и нанопорошка.

Особый методический интерес представляет отсутствие зависимости кинетики процесса, описываемого выражением (1), от коэффициента объемной диффузии

кислорода D , поскольку во многих важных случаях разделение диффузионных и поверхностных эффектов является сложной задачей. Показано, что применение ускорительной методики ядерного микроанализа (ЯМ) наилучшим образом удовлетворяет задаче измерения средних концентраций изотопов ^{16}O и ^{18}O в порошках. Это, в первую очередь, обусловлено неразрушающим характером измерений при ЯМ. Проанализирован диапазон применимости методики с точки зрения диффузионных свойств оксидов и оценены чувствительность и точность измерений. Круг объектов, удовлетворяющих ограничениям метода, включает оксиды с коэффициентами объемной диффузии кислорода $D \ll 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. Показано, что предлагаемая методика должна обеспечить необходимую чувствительность измерений скоростей поверхностных реакций для нанопорошков во всем диапазоне их ожидаемых значений. Оцененная точность измерения скоростей поверхностных реакций составила нескольких процентов.

В разделе 1.3 проведен сравнительный анализ характеристик предложенного и традиционных подходов, при которых исследования изотопного обмена проводились с использованием массивных образцов. Показано, что предлагаемая методика обладает важными преимуществами. С ее помощью может быть получена информация о поверхностной концентрации хемосорбированных атомов при протекании процесса изотопного обмена. Это следует из связи частоты обмена Γ с характеристиками колебательного спектра ионов кислорода и поверхностной концентрацией хемосорбированных атомов кислорода:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E/kT), \quad (2)$$

$$\Gamma_0 = \zeta \nu, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, E – энергия активации, T – абсолютная температура отжига, Γ_0 – частотный фактор в температурной зависимости частоты обмена, ζ – вероятность нахождения хемосорбированного атома ^{18}O в первой координационной сфере иона $^{16}\text{O}^{2-}$, расположенного на поверхности частицы оксида; $\nu \approx (10^{12} - 10^{13}) \text{ с}^{-1}$ – эффективная частота колебаний иона O^{2-} .

Подобные данные не могли быть получены при исследовании кинетики изотопного обмена на массивных образцах. Из выражения (1) видно также, что предложенная методика может быть использована для получения информации о размерных характеристиках порошка. Обычно используемые для этого методики (просвечивающая электронная микроскопия, измерение удельной поверхности, рентгеновская дифракция и т.д.) не всегда удовлетворяют потребностям практики. По этой причине развитие новых подходов большое значение, поскольку использование любых технологий приводит к получению нанопорошков, состоящих из частиц различного размера и формы, и функциональные свойства порошков и изделий из них сильно зависят от параметров функции распределения частиц по размерам.

В разделе 1.4 обоснован выбор оксида $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ в качестве объекта для экспериментальной апробации предложенного подхода. При температурах ниже 500°C этот материал удовлетворяет условию: $(Dt)^{1/2} < a$. Было также принято во внимание, что диффузионные характеристики ионных кристаллов очень чувствительны к наличию примесей. Этот эффект обусловлен образованием структурных вакансий в кислородной подрешетке оксидов при неизовалентном легировании катионной подсистемы. Оксид $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$, благодаря переменной валентности ионов марганца, характеризуется незначительными изменениями коэффициентов объемной диффузии кислорода при легировании катионной подрешетки.

В разделе 1.5 изложены результаты экспериментальной апробации предложенного подхода. Для получения из исходного микропорошка наноструктурного материала использовалась планетарная мономельница FRITSCH. По результатам дифракционных исследований материал нанопорошка имел орторомбическую модификацию со средним размером частиц около 13 нм. Изотермические отжиги нано- и микропорошков проводились в кислороде, обогащенном на 80 % изотопом ^{18}O . Давление кислорода составляло 0.26 атм. Изменением изотопного состава газовой атмосферы во время отжигов можно было пренебречь. Предварительно в воздушной атмосфере проводились стабилизирующие отжиги порошков при тех же температурах, что и отжиги в кислороде, содержащем меченые атомы. Содержание изотопов ^{18}O и ^{16}O в порошках определялось с помощью методики ядерного микроанализа, использовался 2 МВ ускоритель Ван де Граафа, реакции $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ и $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$ при энергиях частиц первичного пучка 762 и 900 кэВ, соответственно. Для проведения измерений на порошках их частицы впрессовывались в пластину индия. В результате вблизи наружной поверхности образца формировался слой толщиной не менее 2 мкм, содержащий только частицы оксида. Опытные данные по $C(t)$ для нано- и микропорошка оксида $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ приведены на рис. 1 и 2 (точки).

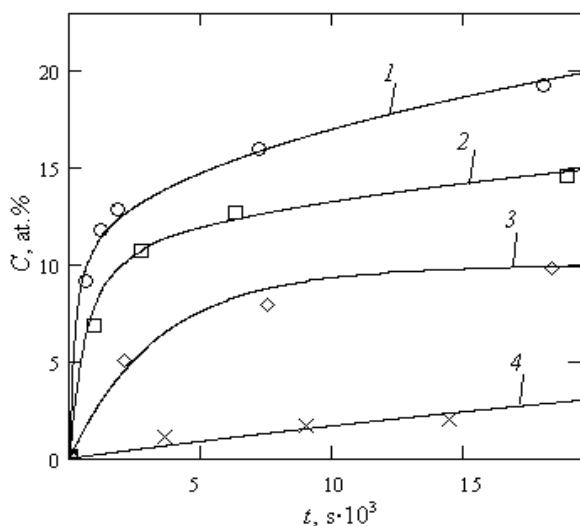


Рис. 1. Зависимость $C(t)$ для нанопорошка $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$: 1, 2, 3, 4 – микропорошка $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$: 1, 2, 3, 4 – результаты для 560, 500, 400 и 300 $^{\circ}\text{C}$.

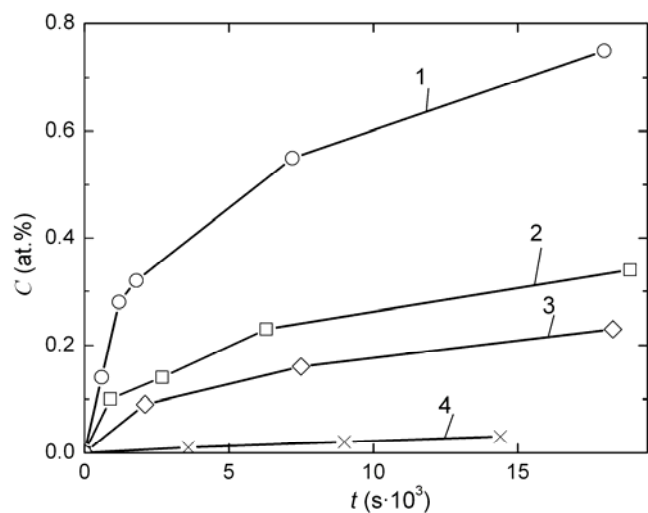


Рис. 2. Зависимость $C(t)$ для нанопорошка $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$: 1, 2, 3, 4 – результаты для 560, 500, 400 и 300 $^{\circ}\text{C}$.

В разделе 1.6 представлены результаты обработки и обсуждения экспериментальных данных. При анализе были рассмотрены различные модели изотопного обмена, дополняющие ранее постулированный подход. В итоге было установлено, что в случае нанопорошка для 400 и 300 $^{\circ}\text{C}$ экспериментальные данные по $C(t)$ соответствовали выражению (1), другие варианты трактовки были исключены. Расчетные данные показаны на рис. 1 сплошными линиями. Они получены в пренебрежении объемной диффузией кислорода в частицах нанопорошка. По результатам расчетов исследованный нанопорошок характеризуется узкой функцией распределения частиц по размерам. Ее максимум приходится на радиус частиц $r \approx (6.5 - 7.5)$ нм, близкий к радиусу зоны когерентного рассеяния рентгеновских лучей (6.5 нм).

Для 560 и 500⁰С экспериментальные данные для нанопорошка по $C(t)$ не соответствовали выражению (1), и при их трактовке был учтен вклад объемной диффузии кислорода в изотопный обмен. Использованная пошаговая процедура численных расчетов включала как процессы на границе газ – твердое тело, так и диффузию атомов ¹⁸О в глубь наночастиц. Соответствующие расчетные зависимости $C(t)$ для 500 и 560⁰С показаны сплошными линиями на рис. 1. Рис. 3 иллюстрирует на примере зависимости для 500⁰С (кривая 1) разделение вкладов, связанных со скоростью поверхностных (кривая 2) и диффузионных (кривая 3) процессов. При расчетах во всем исследованном температурном интервале использованы одни и те же значения параметров нанопорошка: $\Delta = 0.5$ нм, $r = 7.5$ нм.

Значения коэффициентов объемной диффузии кислорода D для 560 и 500⁰С, найденные при параметризации зависимостей $C(t)$, составили $1.35 \cdot 10^{-19}$ и $3.55 \cdot 10^{-20}$ см²/с, соответственно. Указанные величины D лежат в интервале значений, полученных для оксидов близкого состава экстраполяцией с более высоких температур. Поскольку с помощью традиционных профильных измерений определить коэффициенты диффузии изотопов легких элементов на столь низком уровне (10^{-19} - 10^{-20} см²/с) не представляется возможным (характерным ограничением являются значения D порядка 10^{-14} см²/с), можно рекомендовать реализованную процедуру для измерения очень низких значений коэффициентов объемной диффузии.

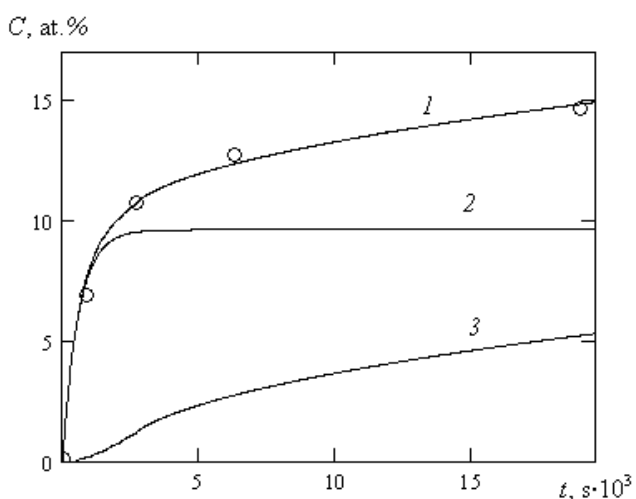


Рис. 3. Вклады диффузионных и поверхностных процессов в $C(t)$ при 500⁰С для нанопорошка $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$.

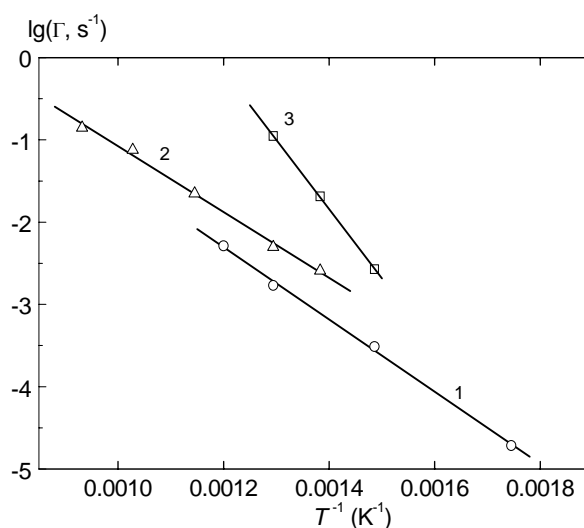


Рис. 4. Температурная зависимость частоты обмена Γ для: 1- $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$, 2-YSZ, 3-границы между нанозернами в $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$.

Скорости поверхностных реакций (частоты Γ) и характер зависимостей $C(t)$ для микропорошка качественно не отличались от таковых для нанопорошка (рис. 1 и 2), при этом размерный фактор проявился очень сильно – концентрации изотопа ¹⁸О в микропорошке оказались в десятки раз ниже. На основе полученных результатов сделано заключение, что использование нанопорошков весьма эффективно при исследовании изотопного обмена в оксидах с низкими коэффициентами объемной диффузии.

На рис. 4 (прямая 1) представлены данные по температурной зависимости частоты обмена Γ , полученные при обработке зависимостей $C(t)$ для нанопорошка оксида $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$. Им соответствуют значения частотного фактора $\Gamma_0 = 0.97 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и энергии активации $E = 0.88 \text{ эВ}$. При указанном значении Γ_0 из выражения (3) следует, что концентрация активных центров, с участием которых осуществляется акт изотопного обмена, находится на очень низком уровне - 10^{-9} . Анализ литературных данных показал, что крайне низкая степень заполнения поверхности не является особенностью исследованного оксида. Скорее, это общая закономерность, если в экспериментах по изотопному обмену на оксидах источником меченых атомов является газообразный кислород.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию кислородного изотопного обмена газообразного кислорода с нано- и микропорошками оксидов, характеризующимися высокими значениями коэффициентов объемной диффузии кислорода. Это оксиды, содержащие структурные вакансии в кислородной подрешетке и имеющие характерную длину диффузионного пути $(Dt)^{1/2} \gg d$ (d – линейный размер частицы).

Глава состоит из четырех разделов. В разделе 2.1. получены выражения для $C(t)$ в рамках модели, предполагающей, что лимитирующим этапом процесса изотопного обмена является переход атомов кислорода через поверхность твердой частицы. Считается, что концентрация атомов ^{18}O по размеру частицы выравнивается за счет диффузионных процессов быстрее, чем происходит ее рост на границе, т.е. выполняется условие $(D/\Gamma)^{1/2} \gg d$ (и тем более $(Dt)^{1/2} \gg d$). Зависимость $C(t)$ для порошка с частицами произвольной формы в этих условиях имеет вид

$$C(t) = c_G + (\alpha C_0 - c_G) V^{-1} \sum_i [1 - \exp(-\Gamma S_i \Delta t / V_i)] V_i, \quad V = \sum_i V_i, \quad (4)$$

где c_G – концентрация кислорода ^{18}O в оксиде, обусловленная природной распространенностью изотопа ^{18}O , S_i и V_i – площадь поверхности и объем i -ой оксидной частицы, соответственно.

Показано (с использованием литературных данных по коэффициентам объемной диффузии кислорода), что методика, основанная на измерении средних концентраций изотопов кислорода в порошке, может быть использована для исследования кинетики изотопного обмена как в нано-, так и микропорошках стабилизированного иттрием кубического оксида циркония (YSZ), содержащего около 9 мол. % Y_2O_3 .

В разделе 2.2 представлены экспериментальные данные по изотопному обмену для микро- и нанопорошка оксида YSZ. Микропорошок был получен методом совместного осаждения компонентов. Для того, чтобы сделать его более однородным по размеру частиц, он был подвергнут прокалке при 1100°C на воздухе в течение 3 ч, удельная поверхность порошка измерялась с помощью БЭТ методики, после прокалки она была $0.64 \text{ м}^2/\text{г}$. Нанопорошок был получен и аттестован в Институте электрофизики УрО РАН, использовалась методика лазерного распыления керамической мишени. По данным просвечивающей электронной микроскопии частицы порошка имели форму, близкую к сферической. Функция распределения частиц по размерам имела максимум при диаметре частиц 11 нм, удельная поверхность нанопорошка была $58.6 \text{ м}^2/\text{г}$. Методики отжига и ядерно-физических экспериментов с порошками $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ и YSZ не различались.

На рис. 5 представлены зависимости $C(t)$ для микропорошка, на рис. 6 – для нанопорошка (точки).

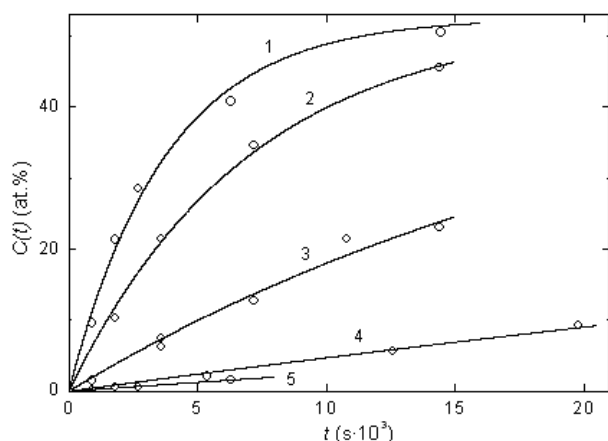


Рис. 5. Зависимость $C(t)$ для микропорошка YSZ: 1, 2, 3, 4, 5 – результаты для 800, 700, 600, 500 и 450⁰C, соответственно.

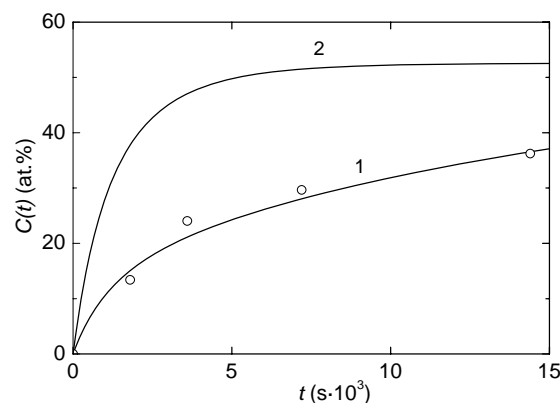


Рис. 6. Зависимость $C(t)$ для нанопорошка YSZ для 500⁰C: кривые 1 и 2 – расчет (см. текст), точки – эксперимент.

При 500⁰C и времени отжига 40 мин для нано- и микропорошка проводились также эксперименты по влиянию давления кислорода на скорость изотопного обмена, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние давления на концентрацию C изотопа ¹⁸O в порошках YSZ

Давление кислорода, атм	Средняя концентрация C в нанопорошке, ат.%	Средняя концентрация C в прокаленном порошке, ат.%
0.300±0.015	16.0±0.2	1.57±0.16
1.08±0.05	28.3±0.3	6.29±0.13

В разделе 2.3 обсуждены результаты по кинетике изотопного обмена. Данные по $C(t)$ для прокаленного микропорошка удовлетворительно описывались (см. рис. 5) с помощью выражения (4) в приближении частиц одинаковой формы и размера. Этот результат показывает, что прокалка обеспечила получение достаточно однородного микропорошка. При расчетах, как и в случае оксида $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$, постулировалось, что $\Delta = 0.5$ нм, а отношение S/V находилось с использованием значения удельной поверхности для этого порошка. Температурная зависимость частоты изотопного обмена Γ приведена на рис. 4.

Для нанопорошка были проанализированы различные варианты трактовки данных по изотопному обмену и удельной поверхности. Рассматривались частицы порошка произвольной формы и с произвольной степенью разветвленности поверхности, учитывалось возможное изменение частоты Γ при переходе от микро- к наночастицам и т.д. Удовлетворительное согласие расчетных и опытных зависимостей $C(t)$ достигалось лишь в том случае, когда постулировалось наличие в нанопорошке крупных частиц, не представленных в распределении, полученном с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 6 (кривая 1) приведен результат расчета, соответствующий присутствию в нанопорошке частиц радиусом 130 нм. Их доля в общем числе частиц порошка по расчету составила 0.0003. Другие расчетные варианты приводили к близким значениям размера и доли крупных частиц.

Таким образом, методика кислородного изотопного обмена обнаружила высокую чувствительность к присутствию в нанопорошке более крупных частиц. Она находится на уровне 0.01% по числу частиц. Отметим высокую статистическую репрезентативность этой методики, при ее использовании в зоне анализа находится около 10^{12} наночастиц порошка.

В разделе 2.4 обсуждены результаты по частоте изотопного обмена Γ (рис. 4). Найденное значение энергии активации $E = (0.79 \pm 0.03)$ эВ не отличается от литературных данных для оксида того же состава. Важным результатом является близость значений частотного фактора Γ_0 для оксидов YSZ и $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ ($0.84 \cdot 10^3$ и $0.97 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$) и, соответственно, концентраций активных центров на поверхности частиц, с участием которых осуществлялся акт изотопного обмена. Обработка данных по влиянию давления на скорость изотопного обмена для оксида YSZ показала, что кажущейся порядок реакции от единицы достоверно не отличался: 0.91 ± 0.15 и 1.13 ± 0.19 для нано- и микропорошка, соответственно. Эти результаты свидетельствуют о реализации на исследованных оксидах механизма изотопного обмена путем диссоциативной адсорбции и десорбции (механизма Бонхоффера – Фаркаша) при низком значении адсорбционной константы.

Был рассмотрен также альтернативный механизм изотопного обмена, который не оперирует представлениями о диссоциативной адсорбции и десорбции. В его рамках реакция изотопного обмена происходит при соударении газовой молекулы с ионом оксида, и акт изотопного обмена имеет место только в случае, если скорость газовой молекулы превышает некоторое пороговое значение u . В этой модели

$$\Gamma = \frac{P\sqrt{3}}{6\sqrt{kTm}} s\chi f(u), \quad (5)$$

где s – площадь на поверхности частицы оксида, занимаемая одним ионом кислорода; m – масса молекулы кислорода; $f(u)$ – доля молекул газообразного кислорода со скоростями, превышающими пороговое значение. Коэффициент $\chi < 1$ учитывает, что акт изотопного обмена будет происходить не при каждом столкновении высокоэнергетических молекул $^{18}\text{O}_2$ или $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ с ионами кислорода оксида. Расчеты с использованием выражения (5) показали, что предлагаемая модель приводит к зависимости $\Gamma(T)$, согласующейся с экспериментом.

В третьей главе диссертации также рассматривается взаимодействие кислорода с наноразмерными оксидами. В отличие от первых двух глав, речь идет о массивных образцах, и наномасштаб объекта проявлялся в нанозеренной структуре оксида. Были исследованы изотопный обмен газообразного кислорода с границей между нанозернами, а также диффузия меченых атомов кислорода по границам нанозерен. Глава состоит из четырех разделов. В разделе 3.1 представлен обзор литературных данных по зернограничной диффузии в оксидах. Констатируется, что зернограничная диффузия в ионных поликристаллах, в отличие от металлических систем, относится к числу слабо изученных явлений и что в литературе ведется острая дискуссия о наличии или отсутствии общих закономерностей зернограничной диффузии в ионных соединениях и металлах. Постановка исследований по зернограничной диффузии в оксидах объективно затруднена, т.к. в них трудно контролировать чистоту и стехиометрию кристаллов даже для массивного образца, а незначительные концентрации примесей могут привести к сильному изменению коэффициентов диффузии. Отмечено также, что в литературе отсутствуют данные о диффузии кислорода по границам нанозерен в оксидах.

С учетом этого в разделе 3.2 предложены изменения традиционной схемы эксперимента, используемой для получения наиболее точных данных по зернограничной диффузии. Эта схема предусматривает проведение диффузионных отжигов и измерение концентрационных профилей при реализации двух кинетических режимов: типа «С», при котором объемной диффузией можно пренебречь, и типа «В», когда зернограничная и объемная диффузия происходят одновременно. В такой постановке эксперимента критерием, определяющим правильность полученных результатов для режима «С» является описание концентрационного профиля с помощью выражения

$$C(x,t) - C_G = C_S^{\max} \left[\operatorname{erfc}(Z) - \exp(Hx + H^2 D_{GB} t) \operatorname{erfc} \left(Z + \frac{Hx}{2Z} \right) \right], \quad Z = \frac{x}{2\sqrt{D_{GB} t}}, \quad (6)$$

где D_{GB} – коэффициент зернограничной диффузии, H – параметр, характеризующий поверхностный энергетический барьер (в нашем случае это барьер при взаимодействии газообразного кислорода с образцом); C_S^{\max} – максимально возможная концентрация атомов ^{18}O вблизи поверхности образца при реализации «С» режима, x – глубина в образце, t – время диффузионного отжига. Для режима «В» критерием, определяющим правильность полученных результатов, является выполнение линейной зависимости $\ln C$ от глубины x или от $x^{6/5}$.

Для оксидов использование такого подхода не обеспечило получения надежных данных, в данной работе был введен дополнительный критерий, связанный с ограничениями на величину C_S^{\max} в выражении (6). Показано, что при корректной постановке эксперимента концентрационные профили должны удовлетворять также следующим условиям:

$$C_S < C_S^{\max} = (3\Delta/2r)C_0 \text{ для режима типа «С»} \quad (7)$$

и

$$C_S \geq C_S^{\max} = (3\Delta/2r)C_0 \text{ для режима «В»}, \quad (8)$$

где C_S – средняя концентрация атомов ^{18}O вблизи поверхности образца, r – радиус нанозерна в оксиде. Зона усреднения при определении концентрации C_S должна быть не меньше размера зерна. В этом же разделе обоснован выбор в качестве объекта исследований оксида $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$. Решающую роль, как и при исследованиях, представленных в первой главе, сыграли очень низкие значения коэффициентов объемной диффузии кислорода в этом материале. Обсужден также вопрос о технологии получения массивного нанокристаллического образца. Было признано целесообразным использовать образцы, полученные с помощью методики ударно-волнового нагружения (УВН) с применением взрывчатых веществ. Этот выбор основан на предположении, что при использовании УВН можно минимизировать легирование границ нанозерен примесями в сравнении с объемом образца, поскольку в случае УВН формирование структуры происходит за очень короткое время.

Далее в разделе 3.2 дано теоретическое описание процедуры обработки концентрационных профилей на образцах, полученных с помощью методики УВН. В процедуре учтена специфика микро- и наноструктуры этих объектов. По результатам сканирующей электронной микроскопии и рентгеновских дифракционных исследований основным элементом микроструктуры образцов являются кристаллиты со средним размером в микронном диапазоне. Расстояния между кристаллитами составляли десятые доли микрона. Кристаллиты, в свою очередь, представляли собой совокупность наноразмерных зерен. Показано, что для таких объектов наблюдаемый

профиль представляет суперпозицию профиля $C(x,t)$, характерного для однородного массивного образца, и фоновой концентрации $C_{PH}(t)$. Для нее получено выражение

$$C_{PH}(t) = \frac{4}{b} \int_0^{\infty} C(x,t) dx, \quad (9)$$

где b – средний линейный размер кристаллита.

В разделе 3.3 представлены экспериментальные данные по диффузии меченых атомов кислорода по границам нанозерен в оксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и изотопному обмену газообразного кислорода с границей между нанозернами в том же материале. Методика экспериментов с поликристаллическими образцами в части проведения диффузионных отжигов, ядерно-физических и дифракционных рентгеновских измерений не отличалась от изложенной в разделе 1.5 для порошков. Образцы для диффузионных исследований были вырублены из материала, полученного с помощью методики УВН. Согласно дифракционным данным они имели орторомбическую модификацию, были нанокристаллическими, средний размер частиц составлял 41 нм. Эти характеристики не изменялись при последующих диффузионных отжигках. При использовании методики ядерного микроанализа определяются средние концентрации изотопа ^{18}O для слоя толщиной около 100 нм. В связи с этим, условия для применения критериев (7,8) были в данном случае благоприятными.

При 500, 450 и 400 $^{\circ}\text{C}$ были проведены диффузионные отжиги, ориентированные на реализацию кинетического режима типа «С», а при 500 $^{\circ}\text{C}$ также были проведены отжиги, ориентированные на реализацию режима типа «В». Концентрационные профили атомов ^{18}O характеризовались наличием фоновой концентрации меченых атомов. Закономерности в изменениях фоновых концентраций C_{PH} соответствовали выражению (9), средний размер кристаллита, оцененный из диффузионных данных, составил (3.2 ± 0.2) мкм. Это значение не противоречило результатам исследования микроструктуры образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии. В тех случаях, когда отжиги были ориентированы на реализацию режима «С», значения концентраций атомов ^{18}O вблизи поверхности массивных образцов не превышали 0.5 ат. %. При ориентации отжигов на реализацию режима «В» эти концентрации составляли от 1.8 до 2.3 ат. %. При размере нанозерен 41 нм максимально возможная расчетная концентрация атомов ^{18}O в диффузионной зоне при реализации «С» режима равнялась 1.75 ат. %, т.е. введенные в разделе 3.2 критерии (7)-(8) выполнялись.

На рис. 7 представлены некоторые из полученных данных по концентрационным профилям для режимов «В» и «С» (кривые 1 и 2, соответственно). Видно, что эти результаты соответствовали теоретическим зависимостям $C(x)$ для режима «С» и $\ln C(x)$ для режима «В». На рис. 4 и 8 приведены полученные температурные зависимости для частоты изотопного обмена Γ газообразного кислорода с границей между нанозернами и коэффициента диффузии D_{GB} меченых атомов кислорода по границам нанозерен.

Коэффициенты диффузии D_{GB} находились при обработке зависимостей $C(x)$ с помощью выражения (6), а частоты Γ вычислялись с использованием выражения

$$\Gamma = HD_{GB} / l \quad (10)$$

где l – характерная длина перескока атома кислорода при преодолении им поверхностного энергетического барьера. Энергии активации для диффузии и частоты изотопного обмена составили 1.95 ± 0.09 и (1.67 ± 0.03) эВ.

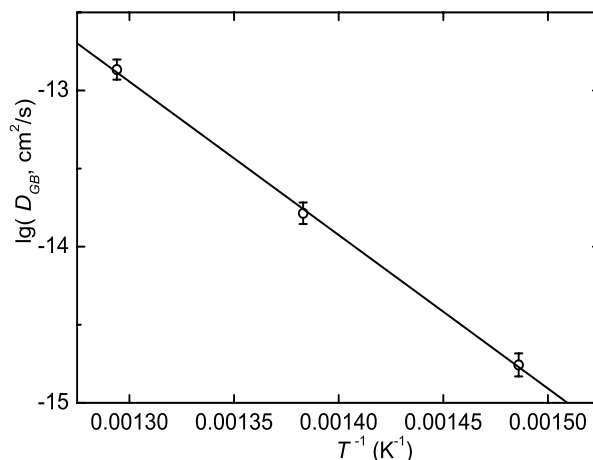
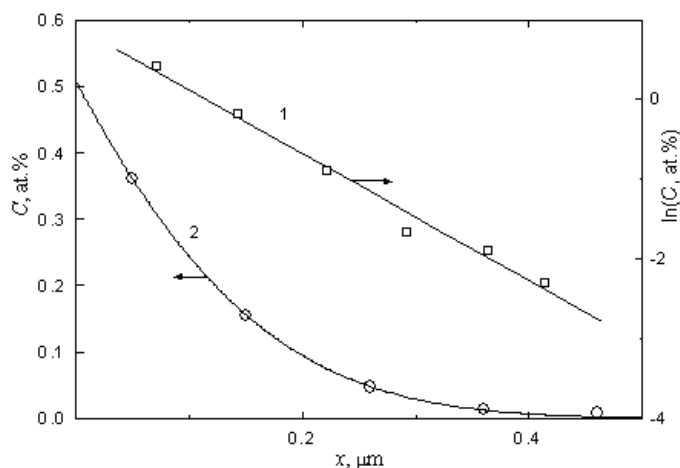


Рис. 7. Концентрационные профили изотопа ^{18}O в наноксиде $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$: 1- режим типа «В» при 500°C , 2 – режим типа «С» при 400°C .

Рис. 8. Температурная зависимость коэффициентов зернограничной диффузии D_{GB} в наноксиде $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$.

В разделе 3.4 обсуждены экспериментальные результаты. В связи с дискуссией о наличии или отсутствии общих закономерностей зернограничной диффузии в оксидах и металлах, были сопоставлены отношения энергий активации и коэффициентов диффузии для объемной и зернограничной диффузии кислорода в оксиде $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ с таковыми для металлических систем. Констатировано, что в данной работе не зафиксировано отличия указанных параметров от надежно установленных для самодиффузии в металлах. Например, отношение энергий активации зернограничной и объемной диффузии кислорода в оксиде $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ составило 0.70 ± 0.04 . Для самодиффузии в металлах это отношение для основного массива наиболее надежных данных лежит в диапазоне $0.51 - 0.67$. Таким образом, полученные для оксида $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ соотношения оказались характерными для вакансионного механизма диффузии, и каких-либо особенностей, связанных со спецификой границ зерен в ионных материалах (например, образованием электростатического потенциала на границах зерен), обнаружено не было. Этот результат имеет принципиальное значение, поскольку в настоящей работе измерения были проведены в условиях, когда использовались как традиционные критерии надежности опытных данных по зернограничной диффузии, так и дополнительный критерий, налагающий ограничения на интервал значений концентрации меченых атомов вблизи поверхности образца. Можно предполагать, что таким образом был устранен основной источник систематических ошибок при исследованиях зернограничной диффузии в оксидах.

Диффузионная толщина δ_{GB} границы в массивном нанокристалле была определена с помощью выражения

$$D_{GB} \cdot \delta_{GB} = 1.332 \left(\frac{D}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \ln C(x)_B}{\partial x} \right)^{-2}. \quad (11)$$

Ее значение составило ~ 0.05 нм, что на порядок меньше, чем во всех корректно поставленных экспериментах по зернограничной диффузии. Причиной этого может быть структурная, и соответственно, диффузионная неоднородность границ зерен. Для неоднородной границы левая часть уравнения (11) приводится к виду $D_{GB} \delta_{GB} p$, где p – объемная доля траекторий с высокой диффузионной проницаемостью. Как следствие, значениям $p < 1$ соответствует заниженное («нефизичное») значение δ_{GB} . Вполне вероятно, что в выполненных экспериментах неоднородность проявилась в силу специфического типа нанограниц, сформированных при использовании методики УВН. Вопрос о получении с помощью диффузионных измерений данных о неоднородности границ зерен ранее в литературе не обсуждался.

Данные по кислородному изотопному обмену газообразного кислорода с границей между нанозернами. Было установлено (см. рис. 4), что частотный множитель в случае границы ($0.9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$) на 7 порядков превышал таковой для наночастиц порошка ($0.97 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$). Энергия активации (1.67 эВ) в случае границы также была выше, для наночастиц соответствующее значение было 0.88 эВ. Эти результаты свидетельствуют об отсутствии единого механизма изотопного обмена для границ между нанозернами и обычной поверхности наночастицы.

Глава 4 посвящена исследованию фазовых состояний и фазовых превращений в неупорядоченных нанокристаллических системах. Необходимость постановки такого исследования обусловлена тем, что рассмотренные в предыдущих разделах кинетические характеристики являются структурно чувствительными свойствами, кроме того, кинетические условия накладывают ограничения на возможность реализации тех или иных фазовых состояний. Идеальным объектом для изучения фазовых состояний и фазовых превращений являются системы, содержащие орбитально вырожденные (ян-теллеровские) ионы, поскольку в них известен механизм межатомных взаимодействий. Выполненные ранее экспериментальные и теоретические исследования на таких системах для обычных (не нанокристаллических) объектов показали, что фазовые диаграммы неупорядоченных конденсированных систем характеризуются большим топологическим разнообразием. Основное внимание в настоящей работе уделялось анализу особенностей фазовых состояний и фазовых превращений в нанокристаллических системах в сравнении с монокристаллическими или крупнозернистыми поликристаллическими образцами. В качестве объекта исследования выбраны системы шпинельного типа со структурным ЯТ переходом в ферродисторсионную фазу. Глава состоит из пяти разделов. В разделе 4.1 представлен краткий обзор литературных данных по структурным фазовым превращениям в ЯТ системах.

В разделе 4.2 изложена математическая модель, в рамках которой анализируется кооперативный эффект ЯТ, приводящий к фазовым переходам первого и второго рода в многокомпонентных кристаллических системах. Был использован следующий гамильтониан для описания ЯТ подсистемы кубических нанокристаллов с двукратно вырожденными ЯТ ионами

$$\mathbf{H} = \sum_s \left[(V e + W e^2 + h_{sz}) \sigma_{sz} + h_{sx} \sigma_{sx} \right], \quad \sigma_{sz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_{sx} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где V и W – параметры линейного и ангармонического взаимодействия двукратно вырожденного центра с однородной ЯТ- деформацией, h_{sz} и h_{sx} – компоненты двумерного случайного кристаллического поля на ЯТ ионе с номером s , σ_{sz} и σ_{sx} – орбитальные операторы, заданные в пространстве волновых функций орбитального

дублета; роль ЯТ деформации в рассматриваемой модели играет тетрагональная деформация решетки $e = e_{zz} - \frac{1}{2}(e_{xx} + e_{yy})$. Дополнительно по сравнению с обычной моделью Канамори в выражении (12) принято во внимание неоднородное состояние ЯТ подсистемы - учтены случайные кристаллические поля.

Упругая энергия решетки, связанная с ЯТ деформациями, с точностью до ангармонических слагаемых третьего порядка описывалась выражением:

$$E_0 = \frac{1}{2}C_2\Omega e^2 + \frac{1}{6}C_3\Omega e^3, \quad (13)$$

где C_2 и C_3 – соответствующие упругие модули, Ω – объем кристалла. При этом свободная энергия Гельмгольца ЯТ-системы имела вид:

$$F_{ЯТ} = \frac{1}{2}C_2\Omega e^2 + \frac{1}{6}C_3\Omega e^3 - kT \sum_s \ln \left\{ 2ch \left[\frac{E(e, \mathbf{h}_s)}{kT} \right] \right\}, \quad (14)$$

$$E(e, \mathbf{h}_s) = \sqrt{(Ve + We^2 + h_{sz})^2 + h_{sx}^2}.$$

Равновесная величина ЯТ деформации e находилась из условия минимальности свободной энергии (14) и определялась следующим уравнением:

$$e = \frac{V + 2We}{C_2\Omega} \sum_s \frac{Ve + We^2 + h_{sz}}{E(e, \mathbf{h}_s)} \frac{E(e, \mathbf{h}_s)}{kT}, \quad (15)$$

в котором параметр C_3 для определенности положен равным нулю.

При $W=0$ рассматриваемая модель описывает структурный фазовый переход второго рода. При отличном от нуля параметре W имеет место фазовый переход первого рода, причем скачкообразные изменения энтропии, энтальпии и тетрагональной ЯТ деформации оказываются тем больше, чем больше абсолютная величина этого параметра. Рассмотренная модель структурного перехода позволяет дать качественное описание структурных фазовых переходов типа смещения в оксидах марганца и обеспечивает нужный порядок величины ЯТ деформации и скрытой теплоты перехода при параметрах ангармонизма $W/C_2\Omega_0 = 0.1-0.3$ (Ω_0 – объем, приходящийся на ЯТ ион).

В разделе 4.3 рассмотрено влияние размера наночастицы на структурные фазовые превращения. Вначале был проанализирован фазовый переход в наноразмерной частице в отсутствие случайных кристаллических полей. В отличие от кристаллитов макроскопического размера существенное влияние на характеристики фазового превращения оказывают ЯТ ионы, находящиеся на (или вблизи) поверхности наночастицы. Симметрия ближайшего окружения этих ионов понижена по сравнению с ионами находящимися внутри частицы. Соответственно, их вклад в среднее молекулярное поле оказывается более слабым и эффективная концентрация ЯТ ионов в частице уменьшается: $N_{JT} \approx N_{JT}^\infty (1 - 3\delta/r)$, где δ – эффективная толщина поверхностного слоя, r – радиус частицы, N_{JT}^∞ – число ЯТ – ионов в единице объема для кристалла макроскопических размеров.

Характерные теоретические зависимости параметров ЯТ структурного фазового превращения от размера частицы представлены на рис. 9-10. Показано, что размерный эффект существенно усиливается, если перевод исходного образца в наносостояние, вызывает перераспределение катионов между неэквивалентными кристаллографическими позициями. Это сопровождается сменой орбитального

состояния катиона, а, следовательно, и числа ЯТ ионов. При этом количество катионов в незаконных позициях, как правило, растет с уменьшением размера частиц.

Теоретические результаты были подтверждены экспериментальными данными для нанокристаллического порошка оксида Mn_3O_4 (см. рис. 11). Образцы Mn_3O_4 были получены по стандартной керамической технологии, затем были подвергнуты размолу в высокоэнергетическом активаторе планетарного типа AGO-2 в течение различного времени – от нескольких секунд до получаса с промежуточной аттестацией методом РФА.

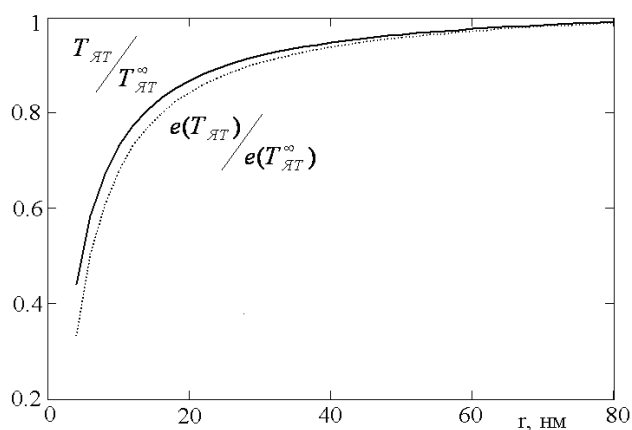


Рис. 9. Зависимости температуры ЯТ превращения T_{JT} и тетрагональной деформации в точке перехода $e(T_{JT})$ от размера частицы ($\delta=0,5$ нм).

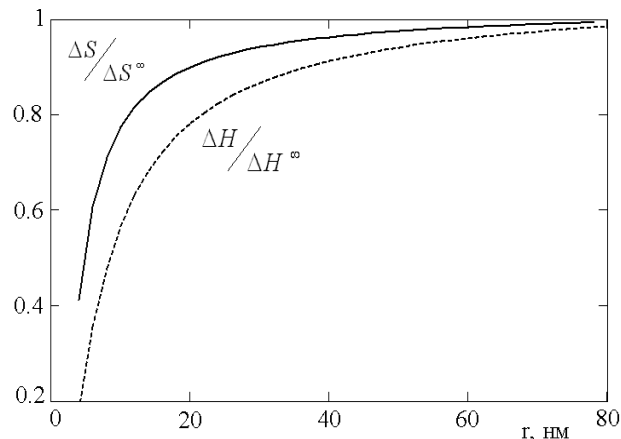


Рис. 10. Зависимость энтропии (сплошная линия) и скрытой теплоты фазового превращения (штриховая линия) от размера частицы ($\delta=0,5$ нм).

Наличие рассмотренной зависимости температуры структурного фазового превращения от размера нанобъекта позволило предсказать наличие в некотором температурном интервале (определяемом распределением частиц по размерам) двух фазовых состояний нанокристаллической ЯТ системы с различающейся симметрией (кубической и тетрагональной). Этот вопрос анализируется в разделе 4.4 диссертации. Такой достаточно общий эффект всегда должен иметь место в отсутствие каких-либо замещений при температурах, достаточно близких к температуре фазового превращения образцов с наиболее вероятным размером частиц.

Особое внимание в этой части работы было обращено также на вопросы, связанные с перераспределением ионов по подрешеткам, которое может сопровождать процесс перевода оксида в нанокристаллическое состояние. Так, например, в шпинельной кристаллической системе $(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4^{2-}$ с ЯТ ионами B^{3+} в октапозиции может произойти следующее перераспределение катионов между окта- и тетраподрешетками: $(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4^{2-} \rightarrow (A_{1-\eta}^{2+}B_{\eta}^{3+})[A_{\eta}^{2+}B_{2-\eta}^{3+}]O_4^{2-}$ или для поливалентных В ионов - $(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4^{2-} \rightarrow (A_{1-\eta}^{2+}B_{\eta}^{2+})[A_{\eta}^{2+}B_{2-\eta}^{3+}]O_4^{2-}$. Предполагалось, что переход в кооперативную ЯТ фазу происходит бездиффузионно и ЯТ деформация соответствует своему равновесному значению. В то же время возможность достижения равновесия по параметру η , в достаточно широкой области температур лимитируется кинетическими ограничениями. Показано в результате, что находящаяся в тетрагональной (кооперативной ЯТ) фазе система со значением параметра η , отличным от равновесного η_{eq} ($\eta > \eta_{eq}$), может со снятием кинетических ограничений при возрастании температуры обнаружить как уменьшение, так и рост величины η при стремлении к равновесию. Кроме того, в области температур, где

имеет место спиnodальная неустойчивость по η , существует возможность распада наносистемы на фазы с повышенной и пониженной концентрациями η .

Одним из физических следствий релаксации катионного распределения по подрешеткам наноразмерного оксида в условиях роста температуры может стать аномальное поведение температурной зависимости тетрагональной деформации решетки $e = e_{zz} - (e_{xx} + e_{yy})/2$. Рост концентрации ЯТ ионов при $\eta \rightarrow \eta_{eq}$ ($\eta > \eta_{eq}$) должен приводить к увеличению параметра порядка и появлению максимума на кривой $e(T)$. Пример подобной экспериментальной зависимости для наноразмерного оксида Mn_3O_4 представлен на рис. 12.

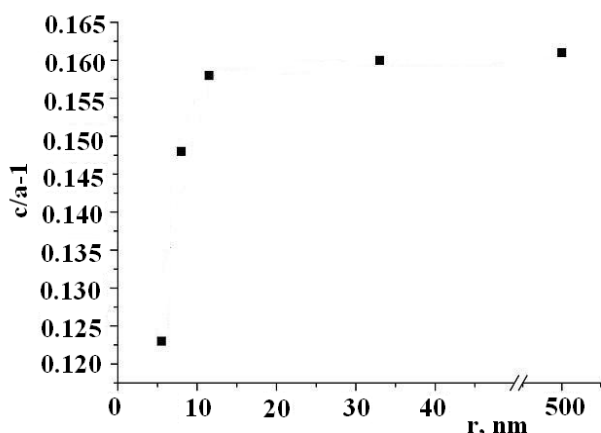


Рис. 11. Зависимость степени тетрагонального искажения механоактивированного Mn_3O_4 от среднего радиуса области когерентного рассеяния.

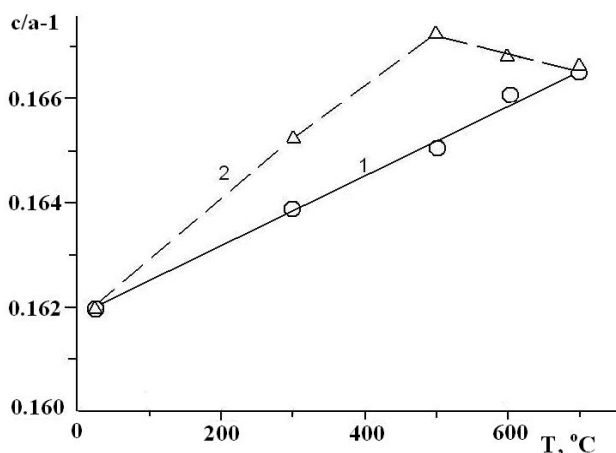


Рис. 12. Температурная зависимость тетрагональной ЯТ деформации решетки в нанокристаллическом порошке оксида Mn_3O_4 . 1 - отжиг на воздухе, 2 - отжиг в условиях пониженного парциального давления кислорода $\lg(P(O_2), \text{атм}) = -2$.

В разделе 4.5 рассмотрено влияние случайных полей на характеристики фазового превращения в наноразмерных кристаллах. Анализ вызванных случайными полями различной природы (нестехиометрия, катионы в «незаконных» позициях, протяженные дефекты и т.д.) изменений характеристик ЯТ структурного перехода был выполнен с использованием функции распределения случайных полей $f(\mathbf{h}) \equiv f(h_z, h_x)$ гауссовского типа:

$$f(\mathbf{h}) = (\pi\Delta^2)^{-1} \exp\left\{-\frac{(h_z^2 + h_x^2)}{\Delta^2}\right\}, \quad (16)$$

где Δ - дисперсия случайных кристаллических полей. Показано, что с ростом интенсивности случайных полей имеет место монотонное уменьшение температуры и энтропии перехода. В результате наиболее чувствительной к структурному беспорядку в наночастицах оказывается теплота перехода. Практически не изменяется с ростом дисперсии величина ЯТ деформации в точке перехода. Это дает возможность разделить эффекты, связанные с изменением числа ЯТ ионов и наличием в системе случайных полей.

Таким образом, показано, что увеличение интенсивности случайных кристаллических полей может приводить к заметному уменьшению температуры кооперативного ЯТ перехода. Как следствие, возрастает вероятность различных фазовых состояний крупнозернистого и нанокристаллического образцов в соответствующих температурных интервалах, а также двухфазного состояния

нанокристаллических систем с различными размерами частиц.

Соответствующие аналитические зависимости параметров перехода от дисперсии случайных полей получены для систем с ЯТ фазовыми превращениями второго рода (и близкими ко второму роду) в области значений $\Delta \rightarrow \Delta_{crit}$:

$$T_{JT} \cong \Delta \left[\frac{2\sqrt{\pi}}{3\zeta^3} \left(1 - \frac{\Delta}{\Delta_{crit}} \right) \right]^{1/3}, \quad \Delta_{crit} \cong \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{V^2}{C_2\Omega} \left(1 - \frac{3\delta}{r} \right) \left(1 + 2\pi \left(\frac{W}{C_2\Omega} \right)^2 \right). \quad (17)$$

Выполнена с использованием выражений (17) оценка критического размера нанозерен в приближении гиперболической зависимости дисперсии от размера зерна $\Delta = (\sqrt{\pi}/2)(\Delta_0 + \Delta_1\delta/r)$:

$$r_{crit} = 3\delta \left(1 + \Delta_1/3T_{JT}^0 \right) / \left(1 - \Delta_0/T_{JT}^0 \right), \quad (18)$$

где T_{JT}^0 – температура ЯТ перехода в крупнокристаллическом состоянии материала.

При ожидаемых значениях отношения $\Delta_1/T_{JT}^0 \sim 10-100$ критический размер частицы должен составлять от нескольких до десятка нанометров.

Проведенные расчеты показали, что тип фазовых состояний рассматриваемых нанокристаллических систем, температуры и теплоты фазовых превращений, топология фазовых границ сильно зависят от интенсивности случайных кристаллических полей, распределения размеров наночастиц и распределения ян-теллеровских катионов между неэквивалентными кристаллическими подрешетками. При этом реализация тех или других фазовых состояний в рассматриваемых системах в значительной степени определяется условиями перевода системы в нанокристаллическое состояние.

На основе теории кооперативного эффекта Яна-Теллера могут быть интерпретированы результаты ряда представленных в научной литературе экспериментальных исследований фазовых состояний наноразмерных оксидов, в частности, зависимостей тетрагонального и псевдотетрагонального искажений кристаллических решеток $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$ от размера частиц [P. Ayyub, V.K. Palkar, S. Chattopadhyay, M.Multani. Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties. Phys. Rev. B, V. 51. N 9, p. 6135-6138, 1995]. Поведение экспериментальных кривых соответствует выводам теории, как о редуцировании температуры и параметров структурного превращения, так и о критическом размере зерен, при котором фазовый переход в низкосимметричную фазу подавляется. Наличие двухфазного состояния у массивных нанокристаллических оксидов наблюдалось согласно данным дифракционных исследований у образцов оксида $LaMnO_{3+\gamma}$, полученных методом ударно-волнового нагружения [Б.А.Гижевский, В.Д.Журавлев, Р.Г.Захаров и др. Получение объемных наноструктурных манганитов $LaMnO_{3+\delta}$ методами квазистатических и динамических деформаций. ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2005, Т. 405, № 4, с. 489-492.].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен оригинальный подход (теория и эксперимент) для исследования кислородного изотопного обмена непосредственно на оксидных порошках. Подход базируется на измерении изотопного состава твердотельных образцов и ориентирован на исследования оксидных материалов с очень высокими или очень низкими коэффициентами объемной диффузии кислорода. Соответствующая характерная

диффузионная длина должна быть меньше межатомного расстояния в кристалле или больше размера оксидной частицы. В основу метода положено измерение средних концентраций изотопов кислорода в порошке, прошедшем отжиг в газообразном кислороде, обогащенном изотопом ^{18}O . Концентрация изотопов кислорода определялась с помощью методики ядерного микроанализа. Показано, что экспериментальные условия протекания изотопного обмена на нано- и микропорошках оксидов $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ и YSZ (стабилизированном иттрием кубическом оксиде циркония) соответствовали теоретической модели процесса.

2. Для $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ и YSZ получены данные о температурной зависимости частоты изотопного обмена на поверхности оксидных нано- и микрочастиц, определены параметры (частотный фактор и энергия активации) процесса. Показано, что изотопный обмен протекает при очень низкой ($\sim 10^{-9}$) степени заполнения поверхности оксида диссоциативно адсорбированными атомами кислорода.

3. Установлена высокая чувствительность кинетики изотопного обмена к присутствию в нанопорошке очень малого числа (до 0.01%) крупных частиц. На этой основе предложен оригинальный метод определения размерных характеристик нанопорошков.

4. Внесены изменения в методику традиционных исследований зернограничной диффузии в оксидах. Они имели целью устранение основных источников систематических ошибок при соответствующих исследованиях, связанных с влиянием на результаты изменения при синтезе образцов химического состава вблизи границ зерен. Проведено измерение коэффициентов зернограничной диффузии меченых атомов кислорода по границам нанозерен в оксиде $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$, полученном с использованием методики ударно-волнового нагружения. Показано, что основные закономерности зернограничной диффузии в оксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ не отличаются от таковых для самодиффузии в металлах.

5. Проведено исследование кислородного изотопного обмена газообразного кислорода с выделенным фрагментом оксида - границей между нанозернами в массивном нанокристалле. Для оксида $\text{LaMnO}_{3+\gamma}$ установлено сильное отличие параметров изотопного обмена для межзеренной границы и поверхности частицы в зоне регулярной решетки. Для этих областей предполагается существование различных механизмов изотопного обмена.

6. Установлены особенности структурных фазовых превращений в наноразмерных ян-теллеровских системах. Показано, что перевод кристалла, содержащего ян-теллеровские ионы, в нанокристаллическое состояние сопровождается существенным изменением параметров структурных фазовых переходов. Установлены зависимости температуры, скачка энтропии и скрытой теплоты фазового превращения от размера частицы. Полученные теоретические результаты подтверждены экспериментальными данными настоящей работы для системы Mn-O и литературными данными для других наноразмерных оксидов.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. В.Б. Выходец, Е.В. Выходец, Б.А. Гижевский, Р.Г. Захаров, Е.А. Козлов, Т.Е. Куренных, С.А. Петрова, И.Ш. Трахтенберг, А.Я. Фишман. Зернограничная самодиффузия меченых атомов ^{18}O в нанокристаллическом оксиде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Письма в ЖЭТФ, 2008, Т.87, № 2, с. 124-128.

2. Е.В. Выходец, Р.Г. Захаров., М.А. Иванов, С.А. Петрова, Н.К. Ткачев, А.Я. Фишман. Особенности ян-теллеровских структурных фазовых превращений в наноразмерных системах. Материаловедение, 2008, № 9 (138). с. 53-59.
 3. В.А.Gizhevskii, А.Ya.Fishman, Е.А.Kozlov, Т.Е.Kurennykh, S.A.Petrova, I.Sh.Trakhtenberg, E.V.Vykhodets, V.B.Vykhodets, R.G.Zakharov. Oxygen Isotope Exchange between Gaseous Phase Enriched with ^{18}O Isotope and Nanocrystal Oxides $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Obtained by Severe Plastic Deformation. Defect and Diffusion Forum, 2008, Vols. 273-276, p. 233-238.
 4. А.Ya. Fishman, М.А. Ivanov, S.A. Petrova, N.K. Tkachev, E.V. Vykhodets, R.G. Zakharov. Specific Features Of Jahn-Teller Structure Phase Transitions In Nanocrystalline Materials. Defect and Diffusion Forum, 2009, Vols. 283-286, p. 53-58.
 5. А.Ya. Fishman, Т.Е. Kurennykh, S.A. Petrova, E.V. Vykhodets, V.B. Vykhodets, R.G. Zakharov. Oxygen Isotope Exchange in Nanocrystal Oxide Powders. Journal of Nano Research, 2009, Vol. 7, p. 33-41.
- Другие публикации:
6. А.Ya.Fishman, Т.Е.Kurennykh, S.A.Petrova, E.V.Vykhodets, V.B.Vykhodets, R.G.Zakharov. Isotope exchange between the gaseous phase enriched with the ^{18}O isotope and LaMnO_3 nanocrystal particles. Proceedings of the Sixth Russia - Israel conference "The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials", Jerusalem - Tel-Aviv, Israel, 2007, p. 72-83.
 7. V.B. Vykhodets, E.V. Vykhodets, Т.Е. Kurennykh, А.Ya. Fishman. Oxygen isotope exchange between $^{18}\text{O}_2$ gas and yttria-stabilized cubic ZrO_2 micropowder. Proceedings of the Fifth International Conference "Mathematical Modeling and Computer Simulations of Material Technologies", Vol. 1, Ariel, Israel, 2008, p. 2-104 - 2-108.
 8. V.B. Vykhodets, E.V. Vykhodets, Т.Е. Kurennykh, А.Ya. Fishman. Certification of dimensional characteristics and chemical activity of nanoscale oxides using data on oxygen isotope exchange kinetics. Proceedings of the Eight Israeli - Russia Bi-National Workshop 2009 "The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials", Jerusalem, 2009, p. 117-131.
 9. В.Б. Выходец, Е.В. Выходец, Б.А. Гижевский, Р.Г. Захаров, Е.А. Козлов, Т.Е. Куренных, С.А. Петрова, И.Ш. Трахтенберг, А.Я. Фишман. Диффузия меченых атомов кислорода по границам нанозерен. Тезисы докладов Третьей всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2009). Екатеринбург: Уральское издательство, 2009. ISBN 978-5-93667-123-5. с. 465-466.
 10. В.Б. Выходец, Е.В. Выходец, Т.Е. Куренных, А.Я. Фишман. Кислородный изотопный обмен и диффузия меченых атомов кислорода в наноразмерных оксидах. Сборник тезисов докладов II всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях (ММПСН-2009)». Москва: Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2009. ISBN 978-5-7262-1152-7. с. 91-92.