

Создание нового поколения функциональных материалов является современным приоритетом. В настоящее время популярен подход, в котором варьируют процессы, включая химический синтез веществ в жидкой фазе, а также условия последнего и термической обработки [1-30]. Доказано, что различные структурные уровни организации материи взаимосвязаны [1-2]. Разнообразие заключается в проявлении синергизма как эффекта согласованного поведения отдельных элементов твердофазной системы, хаотически ведущих себя на микроуровне в рамках парадигмы нелинейной динамики (макроуровень – поры, трещины; мезо – включения, дислокации, двойники; микро – элементарная ячейка, атомные ряды, нанофлуктуации состава) [10-12]. При усложнении системы учитывают нелинейный характер отклика. Природа нелинейности определяется как термодинамическими, так и кинетическими параметрами. Один подход заключается в использовании в качестве прекурсоров коллоидных или истинных растворов с молекулярной или атомной степенью смешения. Фундаментальная преграда, в данном случае, – инконгруэнтность многокомпонентных систем и, соответственно, различие составов сосуществующих фаз [10,13]. Другой подход – применение индивидуальных оксидов или солей, смеси которых превращаются в продукт в результате твердофазной реакции [10,13]. Для устранения диффузионных ограничений реагенты измельчают и повышают температуру. В качестве движущих сил выступают: градиенты T , P , механических напряжений, электрохимического потенциала. В гетерофазных системах под действием ультразвука возникает кавитация, обусловленная большим градиентом T , P , механических напряжений [3-10]. В подавляющем большинстве случаев при синтезе твердофазных материалов имеют место неравновесные процессы. При протекании необратимых процессов энтропийный вклад в ΔG должен превышать энтальпийную составляющую. Процессы дефектообразования, связанные с разупорядочением и появлением нестехиометрии в бинарных и более сложных системах термодинамически неизбежны [13]. Источники повышения энтропии – свободная поверхность, дислокации, точечные дефекты, которые при наименьших энергозатратах обеспечивают максимальный рост энтропии. При легировании создается структура с высокой концентрацией точечных дефектов, являющихся источником дополнительного беспорядка. Скачок энтропии, сопутствующей твердофазному превращению, соизмерим с изменением энтропии при плавлении или превосходит его. В сложных кристаллах, имеющих две или более подрешетки, имеет место, так называемое, антиструктурное разупорядочение. В бинарных системах оно возможно, если элементы близки друг другу, несмотря на различие стабильных степеней окисления [10,13, 20]. Различают три условия самоорганизации [10,11,21]: - отклонение от равновесия превышает критическое значение; - объем системы превышает критический, при котором происходит необходимое число флуктуаций – взаимодействие

флуктуаций создает упорядочение; - в системе имеет место положительная обратная связь. Диффузия и локальные химические взаимодействия являются нелинейными процессами, которые обуславливают нелинейное поведение системы в целом [29, 31]. В сложных системах при определенных условиях возникает критическое состояние, при котором реализуются условия для согласованного поведения системы в целом. Локальные нелинейные процессы (автокаталитическая реакция в малом объеме пространства или образование новой твердой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки) сосуществуют с транспортными (диффузионными) процессами, которые осуществляют связь между соседними локальными элементами объема. Отсутствие связи между локальными элементами объема приводит к случайному набору комбинаций локальных состояний. Чем короче эволюция системы, тем легче обеспечить ее детерминированное поведение и получить продукт с воспроизводимыми свойствами. Для детерминированного направления эволюции системы можно использовать темплаты в виде кристаллов или условия, обеспечивающие эпитаксиальный рост (например, в качестве темплата используют границы раздела дисперсных материалов или масляных капель в воде). Помимо геометрической, большое значение имеет межкристаллитная поверхность: ее протяженность и состав, определяемые размером и формой кристаллитов, размером, формой, распределением пор и однородных включений. Исходное множество частиц даже при фиксируемом химическом и фазовом составе может быть преобразовано в различные продукты, отличающиеся формой и размером частиц, природой субструктурных дефектов, их взаимным расположением. Операция передела (например, спекание) тоже неоднозначна из-за ограничений переноса массы, энергии и импульса, обуславливающих неодинаковость воздействия на отдельные части системы (макрокинетические ограничения). Отсюда неизбежна неопределенность структурного состояния целевого продукта, вызывающая разброс структурно-чувствительных свойств керамики. Зерна в поликристаллическом материале не соответствуют по форме и структуре кристаллу: они ограничены поверхностями, которые имеют случайную форму, нежели соответствуют хорошо выраженным граням кристалла. Слой атомов на границе между зернами представляет собой область нарушенной решетки в несколько атомных слоев. Значительное число атомов границы принадлежит одному зерну, что означает присутствие большого количества оборванных связей на границе и делает ее похожей на поверхность кристалла. По этой причине граница может нести электрический заряд и служить местом сегрегации примесей. Материал на границах зерен характеризуется большей реакционной способностью и иногда отличается от самих зерен по химическому составу вследствие повышения или уменьшения концентрации примесей в этой области. Как и в случае дислокаций роль межзеренной границы в химии твердофазных материалов двойка: - нарушенная

на границе кристаллическая решетка предоставляет атому для перемещения свободных мест, чем объем зерна. По этой причине диффузия по границам в поликристаллах превалирует над объемной диффузией и обеспечивает необходимые для твердофазной реакции пути диффузии; - развитие сегрегации на границе приводит к тому, что именно данное место будет являться центром роста новой фазы. Следует заметить: не только температура, но и сегрегированные примеси оказывают влияние на подвижность границ. Сегрегированные атомы примеси чаще всего тормозят перемещение границы, что объясняет эффект микродобавок при спекании. Доминирующий в решетке тип дефектов лимитирует скорость массопереноса если перенос других атомов протекает с высокой скоростью через газовую среду и межкристаллитные границы. Из-за накопления вещества в одних частях реакционной зоны и потери его в других частях создаются сильные внутренние напряжения, приводящие к пластической деформации и изменению положения кристаллитов. Вагнером [2] была предложена схема короткозамкнутых локальных элементов и применена для описания реакций двойного обмена в порошкообразных смесях. Процесс протекает до тех пор, пока не наступит стационарное состояние, определяемое соотношением скоростей образования и роста кристаллических зародышей. Образуется конгломерат продуктов, расположенных между кристаллами реагентов. Заряженные частицы в разных фазах перемещаются таким образом, что создают ток в замкнутом контуре. Процесс интенсифицируется благодаря облегченной диффузии ионов по поверхности частиц, границам зерен и протяженным дефектам. Согласно расчетам при среднем размере частиц 10-4 см во многих дисперсных твердофазных системах реакция двойного обмена должна завершаться в течение нескольких минут. Скорость процессов лимитируется образованием зародышей и наличием взаимодействий на границах фаз. Поскольку граница фаз создает сопротивление потоку частиц из одного реагента в другой, на ней возникает скачок химического потенциала компонентов. С увеличением толщины реакционного слоя его диффузионное сопротивление растет по сравнению с сопротивлением границы потоку частиц, скачок потенциала на границе уменьшается и исчезает с наступлением локального равновесия. При наличии твердого слоя продукта его диффузионным сопротивлением можно пренебречь. Скачок химического потенциала на границе фаз будет иметь максимально допустимое термодинамическое значение, а скорость реакции будет определяться только сопротивлением границы. В отсутствие внешнего воздействия превращение с изменением структуры распространяется в виде медленно продвигающейся волны. Процесс ускоряется при наличии растворителя, роль которого могут играть микрокомпоненты, концентрируемые на поверхности кристаллов. Наименее стабильная форма при этом растворяется, более стабильная кристаллизуется. Локальные взаимодействия в сложной системе при некоторых критических условиях обуславливают новые

закономерности, определяющие развитие всей системы в режиме самоорганизации. Вследствие нелинейного характера развития процессов в открытых физико-химических системах получение сложных по химическому составу материалов с воспроизводимым составом, структурой и свойствами затруднено. Считается, что проблема может быть решена применением максимально гомогенных прекурсоров. Использование оптимальных воздействий на прекурсор обеспечит получение продуктов при возможно более низких температурах благодаря их синергизму, применения темплатов или приемов направленного химического изменения системы, обеспечивающих образование продукта заданной структуры. У кристаллических материалов варьируют такие характеристики, как размер, форма, состав, дислокационная структура. Фундаментальные характеристики хаотической системы вытекают из экспериментальных данных при многократном воспроизведении экспериментов. Низкая воспроизводимость экспериментов в идентичных условиях связана с высокой чувствительностью динамики системы к малым изменениям исходных параметров. Форма и ориентирование зародышей новых фаз при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать минимуму свободной энергии. Минимум обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях новой и предшествующей фаз. Пористые структуры с диапазоном размеров пор 10 нм -10 мкм формируются в результате темплатного синтеза [1, 3-4, 30-52]. Вокруг частиц шаблона в результате самоорганизации структурных единиц матрицы образуется непрерывный каркас, так что последующее удаление темплата оставляет полости, копирующие размеры и форму частиц шаблона. В качестве последнего используют алюминиевые шарики, которые удаляют после формирования каркаса новой фазы, вытравливая основу щелочью [30-41]. Темплатный синтез оказался привлекательным для получения мезопористых металлических и металлоксидных материалов, однако наибольший интерес такой синтез представляет для формирования кристаллов пространственно-периодических структур, состоящих из фрагментов с различной диэлектрической проницаемостью [1-12]. При создании новых поколений материалов важную роль играет самоорганизация в физико-химических системах, используемых в качестве прекурсоров, эволюционирующих в сильно неравновесных условиях. Нелинейный характер эволюции на пути от прекурсора к твердофазному продукту осложняет оптимальную организацию реакционной зоны. Сам прекурсор, по мнению ряда авторов [1-12], должен представлять собой композит, состоящий из высокогомогенизированной матрицы и нанотемплата, обеспечивающего необходимое направление массовой кристаллизации. Исследование явлений самоорганизации в наносистемах позволяет понять условия формирования разнообразных структур. При этом особое внимание уделяют образованию фрактальных эпитаксиальных

темплатных структур и нанокмползитов, которые применяют при создании функциональных материалов. Это предполагает единый алгоритм описания сложных физико-химических систем, открытых для обмена энергией и веществом с окружающей средой.