

РОЛЬ ДВОЙНИКОВАНИЯ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

© 2013 г. М. Ш. Акчурин, Р. М. Закалюкин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: akchurin@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 27.05.2012 г.

Новый взгляд на роль двойникования в процессах пластической деформации позволил предположить, что механическое двойникование является основным механизмом, обеспечивающим протекание твердотельных реакций при деформационном перемешивании компонентов, в частности измельчении порошков оксида алюминия Al_2O_3 и оксида иттрия Y_2O_3 , в результате которого образуются частицы иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$.

DOI: 10.7868/S0023476113030028

Экологически чистый механохимический метод получения нанокристаллических материалов полностью отвечает современным тенденциям развития науки о материалах. Возможность синтезировать в твердой фазе без растворения и плавления реагентов тугоплавкие материалы и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, создавать композиционные материалы, модифицировать полимеры привлекает широкий круг исследователей, особенно в эпоху развития нанотехнологий. В наиболее известных обзорах [1–5] подробно освещено состояние исследований в механохимии. Отметим, что за последние годы заметно возросло количество публикаций по механосинтезу (МС) сложных оксидов [5]. В результате как в нашей стране, так и за рубежом накоплен большой экспериментальный материал. Однако механизмы процессов, осуществляющих МС, пока не установлены. Частично это обусловлено сложностью изучаемых процессов, но главная причина, как отмечено в [4], заключается в том, что изучение этих механизмов часто и не ставится как цель: исследователи ограничиваются получением материалов с заданными свойствами. Однако чтобы управлять этими процессами, нужно знать их механизмы, и тогда можно ответить на поставленный в [5] вопрос: почему МС сложных оксидов протекает избирательно?

Механохимические синтезы осуществляются при сравнительно низкой температуре, когда формирование совершенной кристаллической структуры в больших объемах затруднено. Это открывает путь к синтезу веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии. Основными механизмами массопереноса при МС являются пластическая деформация и диффузия. Для развития и прогресса в этой интересной и перспективной области знаний, как отмечалось в [1], необходимо рас-

крытие атомарных механизмов деформации веществ, поскольку диффузионные процессы при таких температурах малоэффективны, но могут облегчить структурную релаксацию. Подчеркнем, что существуют условия, в которых деформационное перемешивание смеси твердых реагентов завершается образованием новой кристаллической фазы. Следовательно, упорядочение фазы происходит в тех же условиях, что и разупорядочение кристаллической структуры исходных веществ.

В настоящей работе на примере получения лазерных керамик на основе иттрий-алюминиевого граната изучены механизмы твердотельных реакций и показана роль процессов двойникования в синтезе $Y_3Al_5O_{12}$ из порошков Al_2O_3 и Y_2O_3 при измельчении и компактировании. В [6–8] показано, что пластическая деформация тугоплавких оксидов ($Y_3Al_5O_{12}$, Al_2O_3 , Y_2O_3 и других) под действием сосредоточенной нагрузки происходит при температуре $T < 0.5T_{пл}$ без участия дислокаций. Основными механизмами пластической деформации монокристаллов, осуществляющими фрагментацию и развороты кристаллической структуры при высоких напряжениях и относительно низких температурах, являются процессы двойникования. Деформационная структура состоит из двойниковых прослоек с более совершенным строением (отсутствием дефектов), чем исходный монокристалл, и, как следствие, повышенными оптическими и механическими характеристиками. Это связано с тем, что двойниковая граница обладает особым свойством – с уменьшением размера кристалла его структура становится более совершенной, например, структура нитевидных кристаллов. Дефектам энергетически не выгодно зарождаться и находиться в малых объемах, они выносятся к границам, которые являются стоками для дефектов. Но к двойниковой

границе из соседних зерен притягиваются дефекты, создающие напряжения противоположного знака, которые могут аннигилировать на границе (например, междоузельный атом и вакансия). Поэтому структура отдельных зерен и границ в таких материалах более совершенна, т.е. двойниковая граница при своем перемещении эффективно “вычищает” кристалл от дефектов и сама не вносит заметных напряжений. Дальнейшие исследования показали, что образование естественных кристаллографических межзеренных границ в лазерных керамиках также связано с процессами двойниковогоания, осуществляющими развороты кристаллической структуры и сопряжения зерен [9, 10]. Были изучены строение и свойства двойниковых межзеренных границ, предложены модели их образования и заживления пор в оптических керамиках [11–13]. Отметим, что эти исследования в основном были направлены на изучение процессов образования монолитных образцов из готовых порошков и практически не касались механизмов их получения. Однако естественно полагать, что механизм пластической деформации может проявиться и при деформационном перемешивании смеси твердых реагентов, т.е. лежать в основе твердотельных реакций, протекающих при измельчении соответствующих продуктов, тем более что образование новой кристаллической фазы происходит в системе контактирующих частиц.

Рассмотрим структурные особенности участвующих в твердотельной реакции монокристаллов с точки зрения их способности к двойникованию. Кристаллы иттрий-алюминиевого граната имеют кубическую структуру, пр. гр. $Ia\bar{3}d$. Атомы алюминия занимают два типа узлов с различной кислородной координацией: 16 ионов находятся в октаэдрическом окружении, 24 – в тетраэдрическом окружении, 24 иона иттрия – в окружении восьми кислородных ионов, размещенных в вершинах искаженного куба. Оксид алюминия (α -модификация) принадлежит к классу симметрии $\bar{3}m$, пр. гр. $R\bar{3}C$. Кристаллическая решетка построена из ионов Al^{3+} и O^{2-} . Ионы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Две трети октаэдрических пустот между кислородными слоями заняты ионами алюминия. Окись иттрия относится к так называемым полуторным оксидам. Она имеет кубическую структуру C -типа, подобную структуре флюорита, каждый атом металла в которой окружен восемью ионами кислорода, расположенными в вершинах кубов, соприкасающихся друг с другом ребрами. В структуре C -типа катионная решетка практически такая же, но четверть кислородных ионов смещена и каждый атом металла в ней окружен не восемью, а шестью ионами кислорода. Таким образом, в структуре граната атомы Al окружены че-

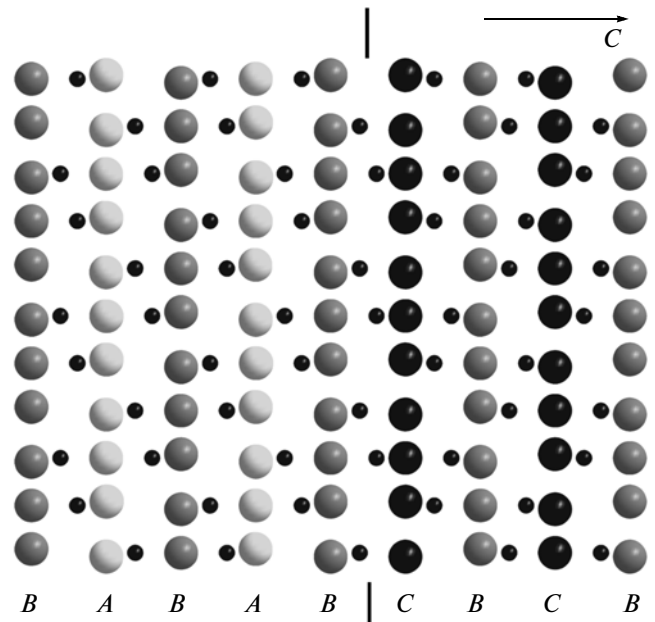


Рис. 1. Образование фрагмента кубической упаковки анионов кислорода в структуре корунда вблизи двойниковой границы. Крупные шарики – атомы кислорода, маленькие – атомы алюминия.

тырьмя и шестью ионами кислорода, тогда как в сапфире – только восемь, атомы иттрия – восемь, тогда как в оксиде иттрия – шесть. Теперь необходимо ответить на вопрос: возможно ли двойникованием сапфира перевести часть атомов алюминия в тетраэдрическое положение, а при двойниковании оксида иттрия получить полноценное окружение атомов иттрия восемью атомами кислорода, т.е. подготовить структурные фрагменты, необходимые для формирования монокристалла иттрий-алюминиевого граната? Это косвенно подтвердило бы возможность роста кристаллов не только на атомарном уровне, но и формирование в жидкой или газовой фазах фрагментов структуры, имеющих соответствующие расстояния и углы между атомами, что предлагалось авторами [14].

Рассмотрим более интересные как с фундаментальной, так и с практической точки зрения возможности двойниковогоания монокристаллов сапфира. Двойникование – соединение двух кристаллических индивидов элементами симметрии, которых нет в данной структуре. Двойникование может происходить по любой плоскости и/или оси, которые не являются плоскостью или осью симметрии данной структуры, но с разной вероятностью. Как сказано выше, структуру Al_2O_3 можно представить как плотнейшую гексагональную упаковку анионов кислорода, а катионы алюминия занимают $2/3$ октаэдрических пустот. Моделирование структуры проводилось в программе Diamond фирмы Crystal Impact. Двойники получали поворотом части структуры на 60° вокруг оси третьего порядка. На рис. 1 представлена

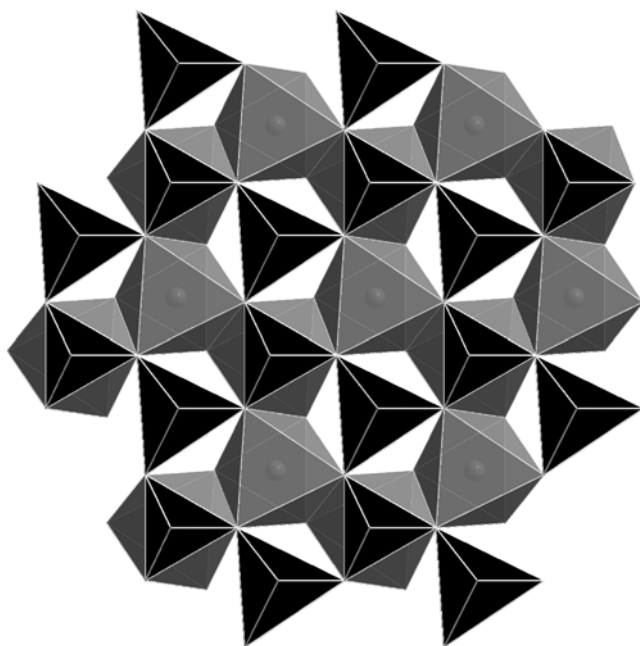


Рис. 2. Кислородные тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{-5}$, образующиеся на двойниковой границе корунда. Ось c перпендикулярна плоскости рисунка.

структура Al_2O_3 — двойник получен поворотом правой части вокруг оси c , плоскость двойниковаия образована катионами. Вследствие двойниковаия слой A (белые шарики) переходит в слой C (черные шарики), слой B остается в тех же позициях (серые шарики). В процессе сдвига катионы, лежащие в плоскости двойниковаия, переходят в тетраэдрические пустоты, все тетраэдры оказываются развернутыми в одну сторону. Треугольные основания кислородных тетраэдров образует слой, не изменивший своего положения относительно катионов, а атомы кислорода развернутого на 60° слоя формируют четвертую вершину тетраэдра, т.е. часть атомов алюминия окружена не шестью, а только четырьмя атомами кислорода. На рис. 2 представлено изображение двух кислородных полиэдров, внутри которых находятся ионы иттрия. Тетраэдры расположены в плоскости двойниковаия (на рисунке — темные), а под ними (более светлые) — октаэдры.

Таким образом, вблизи плоскости двойниковаия в плотнейшей гексагональной упаковке образуется вставка кубической упаковки из трех слоев анионов (... $ABABABCBCBC$...), т.е. образуется фрагмент структуры граната (рис. 1). При дальнейшем действии напряжений следующий сдвиг может произойти только через слой от первоначального — и справа, и слева, так как предыдущему слою сдвигаться энергетически невыгодно, и далее будет соблюдаться приблизительно такой порядок, который показан в [10] на примере модели двойниковаия ГПУ-структур. Отметим,

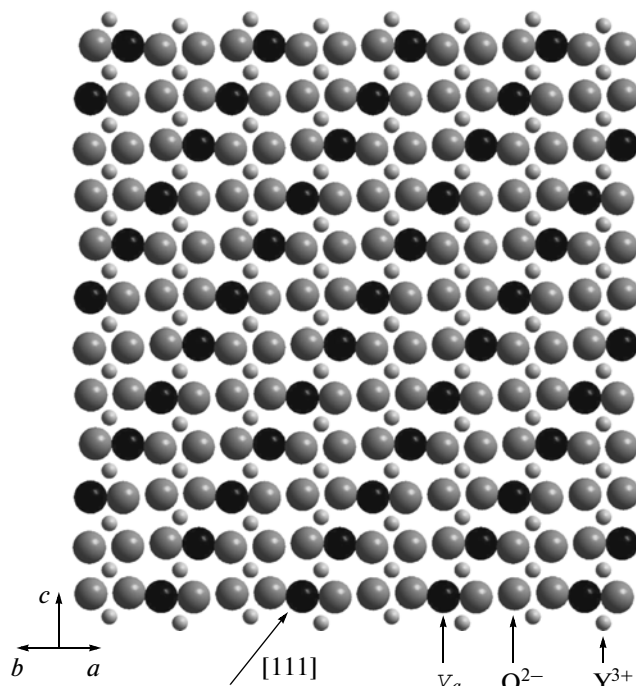


Рис. 3. Расположение кислородных вакансий (v_a) в структуре Y_2O_3 .

что если кристалл, в котором имеется слой с неправильной упаковкой, подвергнуть отжигу, то неправильная упаковка может распространиться на соседние слои кристалла, в результате чего возникают макроскопические двойники [15]. Подчеркнем, что в отличие от кубических в гексагональных кристаллах нарушение последовательности чередования плотно упакованных слоев приводит к перестройке ГПУ- в ГЦК-структуру, что заметно снижает анизотропию оптических свойств и способствует созданию высокопрозрачных керамик из некубических материалов. Таким образом, можно констатировать, что в процессе двойниковаия Al_2O_3 по предложенной системе вблизи двойниковой границы образовались фрагменты структуры граната: ионы алюминия находятся как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружении ионов кислорода.

Перейдем к монокристаллам оксида иттрия, имеющим искаженную кубическую структуру, в которой атомы иттрия окружены шестью атомами кислорода, а в иттрий-алюминиевом гранате — восемью. В [16] отмечалось, что одним из способов осуществления “стремления кристаллов к высшей симметрии” является склонность многих кристаллических веществ к двойниковаию. В [17] показано, что двойниковаие оксида иттрия происходит преимущественно по плоскости (111) и реже по (110), а также проведено моделирование двойников путем вращения части структуры вокруг оси третьего порядка на 60° в двух вариантах. На рис. 3 приведено изображение струк-

туры оксида иттрия (один слой анионов в плоскости (110)) и показано, что кислородные вакансии (v_o) расположены в плоскости (111), т.е. они могут находиться в плоскости двойникования. Заметим, что в процессе двойникования Al_2O_3 переход алюминия из октаэдрического в тетраэдрическое положение “высвобождает” два атома кислорода, которые при двойниковании Y_2O_3 по плоскости (111) достраивают его структуру до полного окружения восемью анионами, характерного для $Y_3Al_5O_{12}$, и тем самым осуществляется твердотельная реакция с образованием структуры иттрий-алюминиевого граната. Можно констатировать, что при двойниковании монокристаллов Al_2O_3 и Y_2O_3 в системе контактирующих частиц образуются зародыши новой фазы — $Y_3Al_5O_{12}$, разрастающиеся в процессе измельчения до определенных размеров. Степень превращения зависит от размера вступающих в твердотельную реакцию частиц, определяющийся в свою очередь их способностью к двойникованию. Таким образом, пластическая деформация двойникованием вызывает не только фрагментацию кристаллов исходных веществ (механическая активация), но и формирование новых кристаллических структур в смесях твердых реагентов.

Проведенные исследования позволяют заключить, что механохимические реакции в системе частиц оксидов могут протекать по новому механизму, в котором решающая роль принадлежит процессам двойникования. Можно надеяться, что разумная реализация этих механизмов позволит разработать новый подход к синтезу сложных оксидов, основанный на учете способности твердотельных реагентов к двойникованию по определенным системам. Тогда можно будет заранее определять возможности протекания твердотельных реакций.

Процессы двойникования могут оказаться универсальным механизмом, осуществляющим фрагментацию структуры при пластической деформации в условиях высоких напряжений и относительно низких температур, в частности при действии сосредоточенной нагрузки, активации материала при деформационном перемешивании, больших пластических деформациях и деформациях в алмазных наковальнях со сдвигом и так далее. Также двойникование может способствовать сопряжению кристаллических структур,

например, в процессах получения оптических керамик при компактировании и отжиге, в эффектах памяти формы, при протекании твердотельных реакций и фазовых переходах, особенно в мартенситных превращениях, при эпитаксии различных слоев, за счет изменения параметров решетки вблизи двойниковой границы и так далее.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-00250-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
2. McCormik P.G., Froes F.H. // J. Opt. Mater. 1998. V. 11. P. 61.
3. Meyers M.A., Mishra A., Benson D. // J. Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 247.
4. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
5. Зырянов В.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 2. С. 107.
6. Акчуринов М.Ш., Галстян В.Г. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 4. С. 870.
7. Акчуринов М.Ш., Галстян В.Г., Регель В.Р. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 5. С. 845.
8. Akchurin M.Sh., Regel V.R. // Chem. Rev. 1998. V. 23. P. 59.
9. Каминский А.А., Акчуринов М.Ш., Гайнутдинов Р.В. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 935.
10. Акчуринов М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Закалюкин Р.М., Каминский А.А. // Докл. РАН. 2007. Т. 415. № 3. С. 1.
11. Акчуринов М.Ш., Закалюкин Р.М. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 6. С. 1059.
12. Акчуринов М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Закалюкин Р.М., Каминский А.А. // Докл. РАН. 2007. Т. 415. № 3. С. 1.
13. Акчуринов М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Купенко И.И. и др. // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 6. С. 743.
14. Акчуринов М.Ш., Галиулин Р.В., Регель В.Р. // Материаловедение. 1999. № 4. С. 2.
15. Классен-Неклюдова М.В. Механическое двойникование кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 261 с.
16. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 236 с.
17. Акчуринов М.Ш., Закалюкин Р.М., Ковальчук М.В., Купенко И.И. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2010. № 11. С. 57.