

БОРОДИН ЮРИЙ ВИКТОРОВИЧ

Физико-химические закономерности формирования наноструктурированных материалов в процессах протонно-обменного модифицирования оксидов элементов III–V групп

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Кемерово - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет"

Научный консультант	Доктор технических наук, ведущий научный сотрудник проблемной научно- исследовательской лаборатории электроники, ди- электриков и полупроводников Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Националь- ный исследовательский Томский политехниче- ский университет» Гынгазов Сергей Анатольевич
Официальные оппоненты	Остапова Елена Владимировна, доктор химиче- ских наук, Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследователь- ского центра угля и углехимии СО РАН, ведущий научный сотрудник
	Толочко Борис Петрович, доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, главный научный сотруд- ник, заведующий лабораторией методов синхро- тронного излучения
	Борило Людмила Павловна, доктор технических наук, профессор, Главный ученый секретарь по научной и инновационной деятельности, профес- сор кафедры неорганической химии, Федерально- го государственного автономного образователь- ного учреждения высшего образования «Нацио- нальный исследовательский Томский государ- ственный университет»
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (ДВГУПС)

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 года в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 212.088.03 при Кемеровском государственном университете по адресу: 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кемеровского государственного университета и на сайте http://http://d03.kemsu.ru/pages/d03_dis_new.

Автореферат разослан «____» ____2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

А.Г. Кречетов

введение

Актуальность проблемы

Широкий интерес, который проявляется к нанотехнологиям и наноматериалам в последнее время, обусловлен следующими обстоятельствами.

Во-первых, с помощью нанотехнологий можно создавать материалы, устройства и системы на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях для достижения определенных свойств, что помогает значительно улучшить их функциональные и эксплуатационные характеристики по сравнению с традиционными аналогами.

Во-вторых, нанотехнологии объединяют междисциплинарные исследования в области физики, химии, биологии, материаловедения.

Наконец, в-третьих, решение вопросов нанотехнологии выявило множество проблем, связанных как с отсутствием фундаментальных, так и технологических знаний, что определило вектор развития научных исследований в этом направлении.

В 1981 году немецкий ученный Г. Глейтер предложил классифицировать наноматериалы по трем категориям.

К первой категории относятся изолированные, полученные нанесением на подложку или внедрены в матрицу наноразмерные частицы, тонкие пленки.

Вторую категорию составляют наноструктурные приповерхностные наноструктуры, полученные методами ионного обмена, ионной имплантации и лазерной обработки.

Третья категория включает массивные наноструктурированные материалы.

Протонно-обменные процессы, реализуемые в твердых телах при создании наноструктурных материалов, представляют собой целое семейство физикохимических процессов, связанных с переносом протонов (ионов водорода) и их локализацией в кристаллической решетке. К ним относятся ионный обмен, диффузия, ионная имплантация и вторичные процессы с участием примесных протонсодержащих дефектов.

К настоящему времени исследования, посвященные выявлению закономерностей протекания протонно-обменных процессов в приповерхностных слоях кристаллических материалов и адгезированных пленок, достигли значительного прогресса, который характеризуется сложившимся технологическим способом модифицирования поверхности. Главным достоинством и преимуществом протонно-обменных процессов служат простота оформления технологического процесса, низкая стоимость технологического оборудования, безопасные операции.

Необходимо отметить, что многие явления, связанные с применением протонно-обменной технологии для создания наноструктурированного состояния в приповерхностных слоях кристаллов ниобата и танталата лития, не получили теоретического обоснования, что сдерживает ее широкое использование. Все исследования, проведенные в данной области были направлены как на изучение физических свойств протонно-обменных слоев, так и установление закономерностей и параметров протекания ионообменного диффузионного процесса. При этом исследования, в основном, велись в направлении установления корреляции между технологическими режимами и оптическими свойствами протонно-обменных слоев. Существующие теоретические представления о закономерностях протекания протонно-обменных процессов в приповерхностных слоях кристаллов ограничивают возможность моделирования и получения протонно-обменных структур с воспроизводимыми свойствами и вместе с тем создают предпосылки исследований строения, фазовых и структурных изменений формируемых слоев и взаимосвязи с их физико-химическими свойствами.

Кроме перспективного практического применения при создании планарных волноводов в оптоэлектронике, протонно-обменные процессы могут быть с успехом использованы при получении адгезионных покрытий золь-гель методом. Известно, что эволюция самоорганизованной коллоидной структуры происходит за счет обменных протолитических взаимодействий коллоидных частиц между собой и дисперсионной средой. Для развития данного направления золь-гельтехнологии необходимо исследование механизма данных взаимодействий в формировании структуры и физико-химических свойств покрытий.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных протоннообменным процессам в кристаллических и аморфных материалов, как в зарубежной, так и отечественной литературе, физико-химические закономерности формирования наноструктурных материалов в процессах протонного обмена требуют дальнейшего развития, что определяет актуальность исследований в данной области.

Тематика данного исследования соответствует «Перечню критических технологий Российской Федерации», а именно разделу «Индустрия наносистем».

Степень разработанности темы диссертационного исследования. Первые работы, посвященные протонно-ионному модифицированию кристаллов и стекол, были выполнены в 80-х годах прошлого века и относились к получению однородных приповерхностных слоев с выраженной внутренней границей раздела модифицированного слоя с объемом материала путем проведения на заданную глубину ионно-обменных реакций и контроля изменений показателя преломления по толщине.

Впервые в работах J.L. Jaskel, A.D. Висктал, А.А. Белюстина, L.M. Walpita, H. Gleiter было показано, что при обработке кристаллов и стекол в расплавах и водных растворах кислот наблюдается формирование в приповерхностных слоях высокопреломляющих структурных состояний и происходит серия фазовых переходов с образованием фаз с повышенным содержанием протонов без снижения их прочностных свойств. Позже А.Н. Сергеевым было показано, что попадание в кристаллическое оксидное соединение водорода связано с его ассоциацией с разнообразными дефектами и была предложена модель образования протонсодержащих (ПС) центров на кислородно-вакансионных диполях $V_0^{+0}^{-2}$ – O^{*2-} в кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃. Предложенная модель локализации протонсодержащих центров в кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ предполагала, что наиболее вероятным типом дефекта, как и в любом анион-дефицитном оксиде, является кислородная вакансия. Однако, позже было найдено, что в LiNbO₃ концентрация кислородных

вакансий пренебрежимо мала. Прямыми структурными измерениями было установлено наличие антиструктурных катионных дефектов Nb_{Li} в качестве компенсаторов V_{Li} вакансий. Исходя из этого, возникло противоречие между существующей моделью локализации протонсодержащих центров в LiNbO₃ и новой общепризнанной дефектной моделью структуры LiNbO₃. До сих пор не установлен механизм образования водородной связи в протонно-модифицированных оксидах и роль протонной подрешетки в стабилизации метастабильных фаз и упорядочении структуры в модифицированных слоях.

Для решения указанных выше проблем необходимо было систематизировать имеющиеся данные по протонированию поверхности кристаллов, стекол и керамики разных классов, выявить физико-химические основы процессов переноса ионов H⁺, природу, структуру и характер поведения протонсодержащих центров в зависимости от их концентрации и локального распределения в решетке, условий протонирования, легирования и отжига, разработать новые структурночувствительные методы исследования и комплексного физико-химического изучения протонно-модифицированных приповерхностных слоев и пленок оксидных и керамических материалов с гексагональной структурой.

Объектом исследования являются тонкие композиционные наноструктуры, полученные методом протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев кристаллов и адгезированных пленок оксидов элементов III–V групп периодической таблицы, с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода.

Предметами исследования являются физико-химические процессы формирования наносистем в протонно-модифицированных материалах на основе LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅, и пленок оксидов элементов III–V групп периодической таблицы, в том числе физико-химические процессы образования и ориентации приповерхностных протонсодержащих дефектных центров, размерное упорядочение в модифицированных слоях и пленках, низкоактивационное приповерхностное протонно-ионное легирование, зависимости физико-химических свойств модифицированных материалов от протекающих в них протонногидратационных процессов.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы заключается в установлении физико-химических закономерностей протонирования приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и адгезированных пленок оксидов элементов III–V групп периодической таблицы с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода, принципов, критериев оценки и методов управления процессами фазообразования и формирования структуры и свойств на основании комплексного изучения явлений, ответственных за механизм, кинетику протонно-ионного модифицирования и строение тонкослойных и пленочных материалов с заданной структурой и функциональными свойствами.

Для достижения цели в работе поставлены следующие задачи:

1. Исследование закономерностей протекания физико-химических процессов протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и адгезированных пленок оксидов элементов III–V

групп периодической таблицы с гексагональной плотноупакованной структурой в расплавах органических кислот, водных минеральных кислот в условиях гидротермального синтеза, золь-гель пленочной технологии и протонной имплантации.

- 2. Исследование образования и упорядочения протонсодержащих дефектов в протонно-модифицированных приповерхностных слоях LiNbO₃, LiTaO₃ и адгезироанных пленках оксидов III–V групп периодической таблицы.
- 3. Анализ фазовых и структурных изменений в модифицированных протонсодержащих слоях LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и адгезированных пленках оксидов элементов III–V групп периодической таблицы.
- 4. Установление особенностей низкоактивационного приповерхностного протонно-ионного легирования приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ элементами I и II групп периодической таблицы.
- Исследование влияния протонирования на изменение физико-химических и механических свойств приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и адгезированных пленок оксидов элементов III–V групп периодической таблицы.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей физико-химических процессов протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и оксидных кристаллических и аморфных материалов с гексагональной структурой и состоит в следующем:

- Модифицирующее действие протонирования приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и адгезированных пленок оксидов с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода сопровождается неупругой поверхностной деформацией и упругими напряжениями, вызывающими, с одной стороны, фазовый переход от исходного к кислотному соединению при концентрации протонов > 10²² см⁻³ и с другой – способствующих обратимым ромбоэдрическим перестройкам. В результате фазовый переход заканчивается механическим разрушением, а топотактические процессы – созданием приповерхностных протонсодержащих сверхструктур с заторможенными напряжениями.
- 2. Показано, что образование объемных примесных ОН-групп при высокотемпературном выращивании монокристаллов LiNbO₃, заключается в ориентированной локализации ионов ОН в кислородной подрешетке с направлением дипольных моментов в *z*-плоскости кристаллов и формировании протонсодержащих дефектных центров – компенсаторов литиевых вакансий.
- 3. Установлен механизм образования приповерхностных примесных ОН-групп в результате протонно-обменных процессов H⁺ ↔ Mⁿ⁺ в приповерхностной области монокристаллов LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅, который заключается в ориентированной локализации ионов OH⁻ в кислородной подрешетке и формировании протонсодержащих дефектных центров двух типов: OH-групп – компенсаторов литиевых вакансий и OH-групп, вовлеченных в водородную связь.

- 4. Установлено, что при протонно-ионном модифицировании приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и адгезированных пленок оксидных материалов с гексагональной плотноупакованной структурой формируется гексагональная протонная подрешетка, узлами которой являются ионы OH⁻, локализованные в кислородной подрешетке, что обеспечивает устойчивость образующихся метастабильных фаз.
- 5. Установлено, что протонирование LiNbO₃, LiTaO₃ способствует легированию приповерхностных слоев элементами I, II групп периодической таблицы, что связано с компенсацией ионами Mⁿ⁺, образующихся при ионном обмене литиевых вакансий, с изменением локализации протонов в кислородной подрешетке, межкислородных расстояний и уменьшением вклада от водородносвязанных цепочек O–H…O.
- 6. Установлено, что наноразмерная структура агдезированных оксидных пленок элементов III–V групп при золь-гель-синтезе и кислотном катализе образуется за счет объединения протонсодержащих первичных структурных элементов в самоорганизованные вторичные наноструктуры, характеризующиеся повышенной механической прочностью из-за наличия микропластической деформации между структурными элементами.

Теоретическая значимость работы

Развиты представления о физико-химических процессах протонно-ионного модифицирования, включающие закономерности протекания ионно-обменных процессов при модифицировании поверхности оксидов и оксидных пленок, выявлена физико-химическая природа структурного упорядочения, приповерхностно-го легирования ионами I, II групп периодической таблицы, механического разрушения и на этой основе проведено моделирование и создание тонкослойных и пленочных материалов с заданными оптическими и прочностными свойствами.

Практическая значимость работы состоит в следующем: основные научные положения работы, критерии и принципы проведенной оценки эффективности модифицирующего действия приповерхностного протонирования реализованы на практике при разработке методов синтеза низкодефектных тонкослойных и пленочных материалов, обеспечивающих формирование однородных планарных волноводов в приповерхностной области LiNbO₃ (с $\Delta n_e \leq 0,131$ отн. ед. и $\alpha_B \leq 0,5$ дБ/см), пленочных планарных волноводов на основе оксидов элементов III–V групп периодической таблицы с заданными по толщине от ступенчатого до параболического профилями показателя преломления. Разработаны способ легирования приповерхностных слоев монокристалллов литийсодежащих оксидных соединений медью для записи голограмм, экспресс-методика определения влагопрочности оптических оксидных покрытий.

Методология и методы диссертационного исследования заключаются в следующем:

для экспериментальных работ по определению структурных характеристик протонно-модифицированных объектов и изменению физико-химических параметров при модифицировании использованы взаимодополняющие и количественно подтверждающие друг друга исследования с применением современных методов и оборудования, показавшие согласие с известными экспериментальными результатами;

теория построена на известных фундаментальных положениях физической химии, согласуется с полученными в работе и опубликованными в независимых источниках экспериментальными данными, а также согласуется с известными теоретическими моделями;

идея базируется на анализе литературных данных по методам модифицирования поверхности материалов и исследования наночастиц, известных в смежных областях, и на проведенных экспериментальных исследованиях;

использовано сравнение полученных соискателем результатов с экспериментальными данными, полученными из других источников по исследованию протонно- модифицированных слоев и адгезированных оксидных пленок, в части структурных и оптических свойств;

установлено качественное и количественное соответствие результатов, полученных автором, с имеющимися опубликованными результатами исследований структурных, химических, оптических и механических свойств наноразмерных оксидных материалов по данной тематике;

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1. Совокупность физико-химических закономерностей протонно-ионного модифицирования поверхности кристаллов LiNbO₃, LiTaO₃ и Ba₂NaNb₅O₁₅ и их связь со структурой и свойствами полученных материалов.
- 2. Кристаллографические закономерности образования и ориентации примесных ОН-групп в процессах протонного обмена в приповерхностном слое кристаллов LiNbO₃, LiTaO₃.
- 3. Установленные закономерностей роста наноструктур при протонно-ионном модифицировании поверхности кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ при формировании упорядочных субструктур из протонсодержащих дефектов.
- 4. Установленные закономерности роста наносистем при золь-гель синтезе пленочных покрытий на основе оксидов элементов III-V групп периодической таблицы.
- 5. Корреляционная зависимость между механическим разрушением оксидов различных кристаллографических ориентаций за счет развития неупругой приповерхностной деформации и степенью протонного модифицирования.

Достоверность научных положений и выводов и обоснованность результатов исследований и научных выводов подтверждается:

- взаимодополняющими исследованиями с применением современных инструментальных методов контроля параметров протонно-обменных слоев;

- хорошим согласованием теоретических и экспериментальных результатов;

- совпадением с результатами, известными из литературы.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в выборе направления, постановке рабочей гипотезы, обосновании цели, выбора объекта и определении совокупности задач исследования и их решений. Автором обоснованы и разработаны способы протонного модифицирования приповерхностных слоев и пленок, разработаны составы, режимы и методы кислотного золь-гель-синтеза оксидных пленок, обоснованы инструментальные методы элементного и структурного приповерхностного анализа слоев и тонких пленок, осуществлялось руководство и участие в проведении экспериментов, анализ и интерпретация полученных результатов.

Апробация работы

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований обсуждались и получили признание на научных форумах и опубликованы в трудах: VI Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков» / Томск, 1988; V Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников / Саратов, 1990; III Международной конференции по физике и химии твердого тела / Одесса, 1990; III Всесоюзном семинаре / Москва, 1991; Тезисах докладов научно-практ. конф., посвященной 100-летию ТПУ / Томск, 1996; VI Международной конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах» / Кемерово, 1998; VI Всероссийской научно-технической конференции молодежи «Механика летательных аппаратов и современные материалы» / Томск, 1999; Всероссийской научно-технической конф. «Перспективные материалы, технологии, конструкции». – Красноярск, 1999; KORUS-99 / Новосибирск, 1999; Международной научно-технической конф. «Физико-химия и технология силикатных материалов» / Екатеринбург, 2000; The 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Tomsk, 2001; The 6th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology / Novosibirsk, 2002; The 7th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology / Ulsan, Korea, 2003; The 8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology / Tomsk, Russia, 2004; The 9th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology / Novosibirsk, Russia, 2005; The Third International Forum on Strategic Technology: Proceedings / Novosibirsk: NSTU, 2008; 3-6-й научно-практических конференциях «Инновации в условиях развития информационно-коммуникационных технологий / Сочи, 2006, 2007, 2008, 2009; 8-14-й Всероссийских научно-технических конференциях «Энергетика: экология, надежность, безопасность» / г. Томск, 2002 – 2015; Sino-Russia International Conference on Materials Science and Technology / Shenyang, China, 2009.

Публикации

Результаты диссертации опубликованы в более чем 50 статьях, в том числе 20 статьях в журналах из списка ВАК, включая 20 статей из баз Scopus и Web of Science, одном авторском свидетельстве.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 317 наименований, 1 приложения. Полный объем диссертации 303 страницы, в том числе 267 страниц основного текста, иллюстрирована 78 рисунками и 18 таблицами.

Благодарности

Д.т.н. Б.С. Семухину за помощь в разработке методики измерения и рентгеноструктурного анализа приповерхностных слоев и пленок, д.ф.-м.н. С.М. Кострицкому за обсуждение результатов спектральных исследований наноразмерных структур, а также д.ф.-м.н. М.Н. Фроловой за обсуждение результатов волноводного модового анализа протонно-модифицированных слоев.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований протоннообменных процессов при низкоактивационном модифицировании приповерхностных слоев и адгезированных оксидных пленок, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по приповерхностному разупорядочению структуры и образованию протонсодержащих дефектных центров в оксидах элементов III-V групп, дефектообразованию в литийсодержащих оксидах, рассмотрено современное состояние протонно-обменного модифицирования оксидов. Отмечено, что многочисленные теоретические исследования, выполненные по данному направлению к настоящему времени, не дали окончательного ответа на вопросы о строении модифицированных слоев, механизме модифицирующего действия протонирования, природе и локализации протонсодержащих центров, научно-обоснованных путях прогнозирования и получения тонкослойных и пленочных наноструктурных материалов. Для решения выявленных проблем требуется разработка принципиально новых физико-химических основ для изучения переноса ионов H⁺, характера поведения протонсодержащих центров в зависимости от их концентрации, распределения, легирования и отжига. Олним ИЗ необходимых направлений становятся новые структурночувствительные методы исследования и комплексного физико-химического изучения протонно-модифицированных приповерхностных слоев и пленочных материалов. Поставлены цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание методов исследования и методологии работы. Одним из направлений приповерхностного модифицирования материалов является разработка теории и инструментальных методов контроля параметров формируемых слоев. Наибольший вклад в этом направлении дает развитие волноводных методов исследования, где в зависимости от поляризации световой или акустической волны оцениваются параметры распространения волн в исследуемых планарных слоях и пленках.

Одним из необходимых условий успешного развития приповерхностного модифицирования материалов является разработка методов элементного анализа в тонком слое в сочетании с оптическими и дифракционными методами исследования структуры и свойств кристаллических и аморфных материалов. Среди методов элементного приповерхностного анализа применялись: масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) с распылением пучками ионов Ar^+ , $(N_2)^+$ или ${}^{18}O^+$ (E =

1–25 кэВ), спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния (РОР) пучками ионов ⁴He⁺ (E = 1,5–5,0 МэВ), послойная оже-электронная спектроскопия (ОЭС) при распылении пучком ионов Ar⁺(E \cong 4 кэВ; J = 25·10⁻⁶ A/см²), метод ядер отдачи с использованием в качестве анализируемых частиц ядер ⁴He (E = 4,56 МэВ) и ¹⁴N (E = 11,3 МэВ) и другие ядерные и рентгеноспектральные методы. Комплексное сочетание высокочувствительного ко всем элементам периодической системы метода МСВИ с чувствительным лишь к легким элементам методом ядер отдачи обеспечивает как качественный элементный анализ наноструктурных материалов, так и измерение концентрационных профилей ядер ¹H и ²H в слоях в абсолютных единицах концентрации (ат/см³). Содержание электроотрицательных элементов и распределение более тяжелых ионов по толщине определялось с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (POP).

Сочетание методов элементного приповерхностного анализа с поляризованной ИК-спектроскопией слоев и данными малоугловой дифракции рентгеновских лучей, тепловых нейтронов и высокоэнергетичных электронов позволяет с достаточной степенью надежности выделять экспериментальные результаты приповерхностного слоя от объема материала. Наряду с традиционными методами тонкослойной и пленочной спектроскопии значительный вклад в изучение оптических и структурных свойств протонированных материалов вносит анализ трансформации спектров ИК-отражения, спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС), спектроскопия волноводного распространения света, спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения.

В рамках развития физико-химических методов исследования наноструктурных материалов продолжают оставаться нерешенными вопросы моделирования зарождения роста и деформации решетчатых структур. При рассмотрении структурных изменений в модифицированных материалах приходится сталкиваться с противоречиями между бесконечностью идеальных и конечностью соответствующих им реальных решеток. Проблема размерного упорядочения структуры в модифицированных слоях тесно связана с внутренней геометрией структуры кристаллов, так как происходящие при любых формах воздействия структурные изменения соотносятся с внутренней кристаллографической моделью.

В приповерхностных модифицированных слоях, обладающих неравновесными свойствами и обменивающихся массой и энергией с окружающей средой, наблюдаются различные типы самоорганизации и упорядоченного поведения структурных элементов, что на сегодняшний день не находит объяснения в рамках принятых кристаллохимических моделей. Использование новых кристаллографических моделей позволяет по-новому рассматривать организацию заполнения атомами кристаллического пространства, динамическое моделирование полиэдрических перестроек и влияние межпримесного взаимодействия на образование модулированных структур в модифицированных слоях.

Модельное описание наноструктур от равномерных (атомных), изучаемых на основе рентгеноструктурного анализа, проводилось по уровням квантования от крупных нанополиэдров к мелким (областям когерентного рассеяния рентге-

новских лучей) введением нормирования золотого сечения и связанных с ним чисел ряда Фибоначчи. Особенностью этих модельных представлений является динамичность: кристаллы можно подвергать деформациям растяжения, сжатия и кручения, что позволяет анализировать вторичную наноструктуру на той или иной стадии его роста или воздействия энергетических факторов. Появляется возможность перехода от старой двухступенчатой схемы описания кристаллической структуры кристалл – атомная структура к новой трехступенчатой кристалл – вторичная структура – атомная структура.

Из анализа различных теорий рассеяния следует, что, используя простую модифицированную кинематическую модель рассеяния рентгеновских лучей и определяя межплоскостное расстояние максимально плотно упакованной атомной плоскости, можно определить форму и размеры первичного структурного элемента простого вещества. Величина интенсивности по кинематической теории обратно пропорциональна квадрату элементарного объема вещества. Если в качестве такого объема использовать не объем элементарной ячейки бесконечной кристалической решетки, а минимальный рассеивающий объем протонно-выделенного структурного элемента (ПВСЭ), то значения отношений теоретических и экспериментальных интенсивностей совпадет. Объем ПВСЭ находится из выражения

$$V_{\Pi BC\Im} = V_{\Im \pi} \sqrt{\tau} . \tag{1}$$

Согласно модели строения кристаллов из координационных полиэдров в качестве ПВСЭ выбраны недеформированные куб, тетраэдр и октаэдр. Величины ребер этих многогранников могут быть выражены следующим образом

$$A_{\text{IIBCЭ}} = \left(V_{\Im \Pi} \sqrt{\tau} \right)^{1,3} \text{K}^{-1/3}, \qquad (2)$$

где $K_{\text{куб}} = 1$, $K_{\text{окт}} = 0,64714$, $K_{\text{тетр}} = 0,1179$, $\tau = 1,618$ - число золотого сечения.

В данной модели необходимо использовать лишь экспериментально определяемую величину межплоскостного расстояния наиболее плотно упакованной плоскости

$$d_{\text{IIBC}3} = d_{max} N^{0.5} \tau^{1/6} \text{K}^{-1/3}, \qquad (3)$$

где d_{\max} – межплоскостное расстояние наиболее интенсивной линии, $N = H^2 + K^2 + L^2$ – сумма квадратов индексов этой плоскости.

При описании модельных подходов построения размерного упорядочения изучалась наноблочная структура, где, придавая блокам разрешенные гомологией степени свободы, добивались построения усложненных ромбоэдров и тетраэдров.

Протонная с более высокой симметрией подрешетка способствует формированию устойчивых разряженных межкислородных расстояний и геометрическому квантованию структуры в приповерхностных слоях гексагональных кристаллов. Рассмотрена природа потенциально способных к стабилизации протонов мест, когда структурные несоответствия и механические напряжения в матричной структуре исчезают.

На основании наблюдаемых небольших рентгеновских дифракционных пиков новой протонированной фазы LiNbO₃ вблизи объемных пиков сделано предположение о существовании модулированной вторичной наноструктуры на базе матричной решетки. Размер блока вдоль направления *hkl* определяется как L = $d_{hkl} \cdot n (n - число плоскостей в блоке). Геометрическими построениями в протонированном LiNbO₃ выделена система кристаллических блоков размерами ~ 0,5×1,0×1,3 нм в трех направлениях (006), (300), (104) с межкислородными расстояниями.$

<u>Методика изготовления образцов для исследований.</u> Для экспериментальных исследований применялись стандартные пластины *x*-, *y*-, *z*-срезов монокристаллов LiNbO₃, LiTaO₃, выращенных по методу Чохральского на Богородицком заводе технохимических изделий. Пластины LiNbO₃ среза (104) и других кристаллографических плоскостей вырезались с помощью алмазного диска из выращенной були монокристалла и подвергались дальнейшей шлифовке.

Пленки оксидных систем Al_2O_3 —TiO₂; Al_2O_3 —TiO₂—MgO; SiO₂—TiO₂ (ZrO₂, Ta₂O₅); TiO₂—ZrO₂ (Nb₂O₅) наносились на подложки стекла K-8 методом центрифугирования или вытягивания из пленкообразующих растворов с последующей сушкой и отжигом в термическом шкафу.

Для исследования использовались пленки оксидных систем SiO_2 , Sc_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 , нанесенные на стекло K-8 методом катодного и магнетронного вакуумного напыления.

<u>Методика протонно-ионного модифицирования.</u> В качестве протонсодержащих источников использовались расплавы слабых органических кислот, кристаллогидратов солей, слабые водные растворы ряда минеральных кислот, гидротермальная и протонная имплантация. Круг таких низкотемпературных источников ограничивается побочным образованием на поверхности промежуточных продуктов реакции, препятствующих равномерному протонированию и формированию однородных слоёв. При нагреве протонированных материалов выше 573 К начинались медленные деградационные процессы в слоях, которые при более высоких температурах сопровождались интенсивной гидратацией и разрушением.

Протонный обмен проводился с пластинами, обезжиренными в изопропиловом спирте. Протонирование проводилась в сосуде из кварцевого стекла, снабженного фторопластовой крышкой с вмонтированным контактным термометром, который через тиристорное реле управлял работой нагревательного устройства с помещенным в нем стаканом. Исследованию подвергалась лишь одна сторона кристалла и образцы укладывались на дно сосуда с расплавом.

Процесс осуществлялся в вытяжном шкафу. В процессе протонного обмена исследуемые образцы нагревали до заданной температуры, проводили выдержку и охлаждали до комнатной температуры. Пластины извлекались из реактора, промывались в изопропиловом спирте и деионизованной воде.

<u>Модифицирование в воде и водных растворах кислот.</u> В случае дейтерированной воды и водных растворов кислот с температурой кипения ниже температуры модифицирования кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃ (≤ 240°C) применялся специальный малогабаритный автоклав с тонкостенным танталовым стаканомвкладышем.

<u>Протонно-ионная имплантация.</u> Протонная имплантация проводилась на циклотроне У-120 ФТИ ТПУ. Протонная составляющая в импульсах длительностью ~ 2 нс составляла более 40%. Ток и энергия пучка были соответственно 120 кэВ и 100 мА/см². При экспозиции кристаллов LiNbO₃ *x*-среза прямым потоком протонов наблюдалось появление сетки повреждений с периодом 10 ÷ 30 мкм, обусловленных выходом на поверхность плоскостей спайности. При количестве импульсов более 8 начиналось разрушение кристаллов с образованием глубоких микротрещин (~150 ÷ 200 мкм).

В третьей главе исследованы закономерности протекания физикохимических процессов протонно-ионного модифицирования и установлен механизм протонного модифицирования монокристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃.

Монокристаллы, выращенные по методу Яна Чохральского, содержат в своей структуре до 1018 см-3 протонов, локализованных на ионах О2- кислородной подрешетки. Молекулы воды, содержащиеся в шихте для выращивания кристаллов, при высокой температуре (T \approx 1000oC) разлагаются на кислород и водород.

Образование H-связанных дефектов можно рассматривать как разрыв связи O–Nb и присоединение атома H к O с возникновением Nb–OH и Nb⁴⁺. Выращенные кристаллы LiNbO₃ обнаруживают наличие трех полос в ИК-поглощения валентных колебаний O-H-связей с максимами 3470, 3482, и 3490 см⁻¹ (рис. 1), а в случае LiTaO₃ – наличие двух полос с максимумами 3486 и 3496 см⁻¹.

Из анализа экспериментальных результатов сделано предположение, что H^+ размещается на 3 видах Li-вакансий: один вид характерен для кристаллической решетки, близкой к идеальной, а появление двух других видов связано с увеличением отклонения от стехиометрического состава и связано с образованием антиструктурных дефектов Nb_{Li}^{4+} и ($Nb_{Nb}^{4+} - Nb_{Li}^{4+}$). Таким образом, ближайшим окружением объемных OH-групп могут выступать различные ассоциаты дефектных центров. При увеличении концентрации лития наблюдается только одна узкая полоса с максимами 3470см⁻¹, характерная для состава близкого к стехиометрическому. Анализируя строение комплексов, можно сделать вывод, что примесные объёмные OH-группы, образованные в результате выращивания монокристаллов LiNbO₃ во влажной атмосфере при высокой температуре образуют электронно-дырочные дефекты, не вызывающие окраски кристаллов.

Полоса ИК-поглощения О–Н-связей объемных протонсодержащих центров в большинстве рассматриваемых оксидов имеет заметный дихроизм. Так, в LiNbO₃ *x*-среза заметное поглощение при направлении вектора \vec{E} перпендикулярно *z*-оси и минимально при $\vec{E} \parallel z$ (рис. 1). Аналогичная картина для LiNbO₃ *y*-среза, а в случае *z*-среза поглощение практически не зависит от ориентации плоскости поляризации относительно *x*- и *y*-осей. Контур кривой поглощения хорошо аппроксимируется функцией Гаусса, что позволяет делать вычисления оконтуриваемой площади полосы интегральной интенсивности *A* с помощью соотношения

 $A = \left[(\Delta D \ \Delta \nu \cdot \pi^{1/2})/2 \right] \ln 2, \tag{4}$

где ΔD и Δv – соответственно, изменение оптической плотности в минимуме полосы поглощения относительно базовой линии и ее полуширины (при $\Delta D/2$).





Рис. 1. Поляризационное ИК-пропускание (а) и схема расположения (б) кристаллов LiNbO₃ *x*-среза (d = 23,5 мм) при различных углах между *z*- осью и вектором \vec{E} ИКизлучения 0 (1), 20 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5), 90° (6)

Угол поворота плоскости поляризации для LiNbO₃ *x*- и *y*-срезов изменялся с шагом в 5°, *z*-среза – 10°, интегральная интенсивность рассчитывалась из выражения (8). Полученные в работе данные по изменению *A* от φ , отсчитываемого от одной из кристаллографических, осей аппроксимировались линейной зависимостью A = az + b, где $z = \cos^2 \varphi$ для LiNbO₃ *x*- и *y*-срезов. Для образцов *z*-среза такой зависимости не наблюдалось и использовалась аппроксимация вида $A'=a'\varphi + b'$. Для LiNbO₃ *x*- и *y*-срезов хорошо выполняется соотношение (4) и направление O–H-связей ориентировано в пределах *z*-плоскости (рис. 1). В случае образцов *z*-среза направление O–H-связей не имеет выраженного характера. Возможным местом локализации объемных протонсодержащих центров в LiNbO₃ и LiTaO₃ является кислородная плоскость по границе (...)O₆- и LiO₆-октаэдров. Других полос ИК-поглощения в исходных LiNbO₃ и LiTaO₃ в диапазоне от 3000 до 4000 см⁻¹ не наблюдается и приведенные на рис. 1 данные показывают практически полную ориентацию O–H-связей в пределах *z*-плоскости оксидов.

Взаимодействие монокристаллического оксида, например LiNbO₃, с водными и безводными протонсодержащими средами сопровождается образованием протонированных слоев по реакции

$$LiNbO_{3(TB)} + x HA_{(K)} \leftrightarrow Li_{1-x}H_xNbO_{3(TB)} + x LiA_{(K)},$$
(9)



Рис. 2. Распределение ¹Н (а) и ²Н (б) по глубине LiNbO₃ x-среза (1, 3, 6, 7) и (104) (2, 4, 5) после скола (1), полировки (2, 3), обработки в расплаве C₆H₅COOH (4, 5, 7) и C₆H₅OOD (6) при временах: 20 (4, 5); 40 (6), и 180 мин (7)

где 0,5 < x < 0,7. Параметр *x* оценивался методом ядер отдачи и позволял определить концентрационный профиль распределения ионов водорода в приповерхностном слое кристаллов. Обнаружено, что состав протонно-обменных слоев соответствует значению параметра *x* в интервале 0,5 < x < 0,75. Слои характеризуются почти прямоугольным концентрационным профилем распределения ионов H⁺ от поверхности в глубь кристаллов (рис. 2).

Спектральный анализ вторичных ионов показал (табл. 1), что протонное модифицирование сопровождается значительным уменьшением полосы 7 Li+ и увеличением полос 1 H⁺, 23 Na⁺, 39 K⁺, 40 Ca⁺, 56 Fe⁺ и некото-

рых других элементов, что свидетельствует о загрязнении получающихся слоев из-за протекания обратных реакций $H^+ \leftrightarrow Na^+$, $H^+ \leftrightarrow K^+$ и т. д. Ослабление полос ${}^{93}Nb^+$ и ${}^{109}NbO^+$ связано с образованием слоев $Li_{1-x}H_xNbO_3$ и отсутствием разрушения LiNbO₃.

Таблица 1

Спектры масс вторичных ионов модифицированного LiNbO3 x- среза

		-			-	-	-		-	-
Массов	ое число	1	7	23	39	40	56	93	109	125
И	ОН	H^+	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺	Fe ⁺	Nb^+	NbO ⁺	NbO_2^+
Интен- сив. линий	Исход- ный	0,9	700	7	2,1	6,2	0,7	163	106	3,7
отн. ед.	Моди- фици- рован- ный		5,1	55	44	48	10	1,0	2,4	0

Качественный рентгеновский фазовый анализ показал присутствие в протонированных слоях LiNbO₃ новых рефлексов как около линий фаз LiNbO₃, так и вблизи малых углов рассеяния (рис. 3). Результаты расчета параметров решетки исходной и новой фаз в протонированном LiNbO₃, представлены в табл. 2, откуда видно, что тетрагональность новой фазы несколько ниже, а объем элементарной ячейки значительно больше. На основании принятой модели ромбоэдрических перестроек было впервые показано образование в протонированных слоях новой фазы, вызванной топотактическим переходом. Это сопровождается понижением симметрии и скачкообразным увеличением размеров элементарной ячейки.

Изучены вызванные приповерхностным протонированием изменения когерентного и некогерентного рассеяния тепловых нейтронов. Эффект уширения брегговских рефлексов наиболее четко проявляется на отражениях (204) и (116), что связано с возникновением механических напряжений в тонком слое после протонного модифицирования. Возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (113) и (116) связано с гексагональным упорядочением протонов в исходной гексагональной фазе, причем с более высокой симметрией.

Таблица 2



Рис. 3. Вид малоугловых рефлексов от исходного (*a*) и модифицированного LiNbO₃ (104) (δ) по различным направлениям: (300) (1); (006) (2); (104) (3) и сверхрешетки (4)

П	араметры	решеток	модифиі	цированного	L_1NbO_3
---	----------	---------	---------	-------------	------------

Фара	Параметр					
Фаза	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	объем эл.яч, Å	c/a		
LiNbO ₃ ромбоэдр. <i>R3c</i>	5,147	13,854	317,844	2,689		
Li _{1-<i>x</i>} H _{<i>x</i>} NbO ₃ ромбоэдр.	5,159	13,874	319,789	2,692		
HNbO3 кубич. <i>Іт3</i>	7,645	-	446,820	-		

Взаимодействие поверхности кристалла LiNbO₃ с расплавами органических кислот при температурах от 150 до 249°С сопровождается образованием протон-

но-обменных слоев. Бензойная кислота C_6H_5COOH нашла наибольшее применение в качестве источника протонов. С использованием ее выполнено большинство работ по получению протонно-обменных слоев на LiNbO₃. Степень протонного обмена зависит от времени и температуры реакции. В первые часы протонного обмена наблюдается квадратичная зависимость глубины протоннообменного слоя от времени обработки:

$$h = 2\sqrt{t \cdot D(T)} \tag{10}$$

где T – температура модифицирования (К), h – глубина модифицирования (мкм), t – время обработки (ч), D(T) – коэффициент диффузии (мкм²·ч⁻¹) при температуре T.

На рис. 4, *а* и *б* показана зависимость между глубиной протонно-обменного и $t^{1/2}$ для *х*- и *z*-срезов LiNbO₃ соответственно. Экспериментальные точки лежат на прямой, что указывает на то, что протонный обмен осуществляется по диффузи-онному механизму.



Рис. 4. Изменение глубины модифицирования в LiNbO₃ *x*-среза (*a*) и *z*-среза (*б*) от времени модифицирования в C₆H₅COOH

Для изучения ориентации примесных ОН-групп в модифицированных слоях после обработки в расплаве бензойной кислоты использовались образцы в виде параллелепипедов. Обработка проводилась при 240°C в течение 6 ч с очень медленным нагреванием и охлаждением для предотвращения растрескивания, особенно LiNbO₃, из-за пьезоэлектрической природы и внутренних электрических пробоев.

После модифицирования LiNbO₃ появляется полоса ИК-поглощения 3506 см⁻¹ (рис. 5). Появляющаяся после модифицирования LiNbO₃ и LiTaO₃ полоса поглощения в области 3000–3400 см⁻¹ отнесена к валентным колебаниям вовлеченных в водородную связь примесных ОН-групп (рис. 5, а). Это можно объяснить различной глубиной модифицирования и скоростями диффузии. Полосам 3506 и 3280 см⁻¹ присущ дихроизм.

Показано, что OH-группы (v = 3000–3400 см⁻¹), вовлеченные в водородную связь, локализованы, по-видимому, на наклонных к Z-оси ребрах октаэдров NbO₆. Структуру LiNbO₃ можно представить в виде системы октаэдров NbO₆, сопряженных вершинами, причем пустоты наполовину заполнены ионами Li⁺. Протоны замещения, компенсирующие вакансии ионов Li⁺, находится в плоскости, занятой ионами O²⁻, перпендикулярно оси Z кристалла и связь O–H направлена внутрь пустого пространства, образованного (...)O₆- и вакантного LiO₆-октаэдрами. Так как протон занимает место иона Li⁺ в слое Li_{1-x}H_xNbO₃, то, очевидно, формируется протонная подрешетка с достаточно упорядоченной структурой.

Примесные OH-группы, вовлеченные в водородную связь, представляют собой междоузельные протоны H⁺, так же компенсирующие катионные вакансии V⁻_{Li}⁺. Их появление связано с увеличением концентрации протонов при достижении степени протонно-ионного обмена H⁺ \leftrightarrow Li⁺ ($x = 0,56 < x \le 0,75$) и перехода в β_2 -фазу за счет образования ассоциатов (OH⁺_S - V⁻_{Li}) с локализацией O–H...O групп на боковых гранях NbO₆-октаэдров с расстоянием между атомами кислорода O...O (O²⁻ – OH) $\le 0,28$ нм, что удовлетворяет условию для образования O–H...O связи. Наличие такого междоузельного протона объясняет возможный механизм его передачи в кристаллической решетке LiNbO₃ вдоль наклонных к оси Z ребер октаэдров NbO₆ от одного аниона O²⁻ к другому по линии H-связи. Водородносвязанные анионы O²⁻ в кристаллической решетке должны приводить к изменению локального равновесного расстояния O...O, возникновению дополнительных искажений кристаллической решетки LiNbO₃ в приповерхностном слое и, как следствие, к появлению механических напряжений.



Рис. 5. ИК-пропускание (T, %) H⁺:LiNbO₃ z (a)-, $x(\delta)$ - и $y(\epsilon)$ -срезов при различных поляризациях излучения: $1 - \overline{E} || X$; $2 - \overline{E} || Y$; $3 - \overline{E} || Z$. Модифицирование проводилось в расплаве бензойной кислоты при 240°С в течение 7 ч

Модифицирование кристаллов LiNbO₃ сопровождается значительным уменьшением в масс-спектрах вторичных ионов интенсивности полосы ⁷Li⁺ и увеличением полос ¹H⁺ (в 10 раз), ²³Na⁺, ³⁹K⁺, ⁴⁰Ca⁺, ⁵⁶Fe⁺ и некоторых других массовых линий (см. табл.1).

Приповерхностное легирование можно проводить при обработке в средах с добавками солей легирующих элементов. В последнем случае введение легирующих добавок непосредственно связано с образованием в модифицированных слоях плотной сетки водородных H-связей. Обработка LiNbO₃ в расплавах органических кислот с добавлением солей щелочных элементов при 240°C, как и при механической обработке, приводит к увеличению их содержания в модифицированных слоях (табл. 2).

При масс-спектроскопии вторичных ионов распыление легированных оксидов проводилось пучком ионов $(N_2)^+$ с энергией 4,5 кэВ и плотностью тока на мишени 10⁻⁶ А/см. В табл. 6 не представлены слабые линии ионов В⁺, C⁺, CH⁺,N⁺, NH⁺, O⁺, OH⁺, H₂O⁺, Cl⁺, P⁺, Ti⁺, Cr⁺, а линии с массовыми числами 20, 26, 27, 28, 68 и 72 не идентифицированы. При обработке модифицированного LiNbO₃ в расплаве LiNO₃ при 350°С наблюдается обратимый ионный обмен, позволяющий широко варьировать параметры волноводных слоев вплоть до создания многослойных структур.

	1	1		1			1
		Нормированные интенсивности массовых чисел,					
Массовое	Ион			ОТН.	ед.		
число			Добавки	в расплаве	e C ₆ H ₅ OOH	, мол.%	
		-	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	Cu ₂ O	TINO ₃
			(6,0)	(4,5)	(3,5)	(0,1)	(2,0)
1	H^+	5,1	3,2	4,8	2,1	7,1	5,5
7	Li ⁺	0,5	240	13,1	22	0,6	309
23	Na ⁺	55		122	68	25	28
39	K ⁺	44	52	24	140	100	48
40	Ca ⁺	48	64	102	40	55	82
83	Cu ⁺	0	0	0	0	54	1
93	Nb ⁺	1,0	6,4	5,2	15,2	0,9	129
109	NbO ⁺	0,1	1,8	2,8	4,2	0,4	48
125	NbO_2^+	2,4	2,2	2,4	0,9	0,7	3,8
131	NbO ₃ ⁺	2,9	6,1	12,2	8,4	100	15,5
205	Tl^+	0	0	0	0	0	210

Таблица 2 Спектры масс вторичных ионов легированного LiNbO₃ *x*-среза

Протонно-ионный характер легирования LiNbO₃ медью при 350°С в расплавах KCl–CuCl не обеспечивает получение однородных по толщине слоев и высоких концентраций ионов Cu⁺ и Cu²⁺. Это связано с фазовыми изменениями в LiNbO₃ при температурах 290°С и устраняется с понижением температуры легирования. Более низкотемпературный режим легирования достигается при добавках к расплавам органических кислот до 0,1 мол. % Cu₂O. Шлифованные кристалы LiNbO₃ окрашиваются в таком расплаве в течение 1 мин, а полированные пластины с плоскостью (104) после 6 ч взаимодействия имели буро-красную окраску, переходящую в светло-желтую после отжига при 490°С. Изменение окраски, связывается с переходом Cu⁺ \leftrightarrow Cu²⁺ в легированных слоях и подтверждается ЭПР-исследованиями.

Из ИК-спектроскопических исследований установлено, что ионы Cu^+ и H^+ замещают в кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ эквивалентные количества ионов Li⁺; тем самым в легированных слоях снижается концентрация протонсодержащих (ПС) центров, что может быть связано с замещением ионами Cu⁺ образующихся вакансий V_{Li⁺} в литиевых октаэдрах.

В четвертой главе представлены результаты по моделированию структуры и свойств приповерхностных нарушенных слоев. Показано, что модифицирующий эффект поверхности оксидов существенно зависит от условий обработки поверхности и природы образования в приповерхностных слоях дефектов. Последовательное насыщение приповерхностных слоев ионами водорода сопровождается усилением напряжений между матрицей и модифицированным слоем, релаксация которых происходит путем растрескивания кристалла вдоль областей, близких по ориентации к одной из плоскостей спайности. Развитая в работе модель разрушения образцов посредством выкалывания фрагментов вдоль плоскостей спайности позволяет объяснить значительное превышение глубины поврежденных участков по отношению к средней толщине протонированных слоев. Близость ориентации протонированной поверхности к какой-либо из таких плоскостей спайности облегчает разрушение оксидов.

Увеличение содержания ионов H^+ ($C_H^+ \ge 10^{19}$ см⁻³) сопровождается нарушением механической прочности наноструктурных материалов. Разориентация матричной и протонной подрешеток при одинаковой симметрии связана с несоответствием структур их электростатических полей, стремящихся одинаково сориентировать подрешетки. Увеличение концентрации ионов H^+ приводит к двум разнородно ориентированным в общей матрице структурам, каждая из которых обладает собственной устойчивостью. Устойчивость протонной подрешетки по отношению к сохраняющейся матричной сопровождается возникающими между ними структурными несоответствиями, реализуемыми разрушением последней.

Повреждение LiNbO₃ *у*-среза становится заметным с первых минут модифицирования и образующийся слой достигает глубины 0,2 мкм. Совокупность физико-химических процессов может способствовать концентрированию механических напряжений на внутренней границе раздела, релаксирующих с образованием микротрещин. Симметрия кристаллов LiNbO₃ предполагает наличие плоскостей несовершенной спайности (0112), (1012), (1102) с наименьшей энергией связи, проходящей через вакантные октаэдры – (...)O₆ и пересекающихся на оси *z*. Близость ориентации модифицированной поверхности к какой-либо из таких плоскостей спайности облегчает разрушение оксидов.

В пятой главе представлены результаты исследований физикохимических процессов упорядочения наноразмерной структуры в протонированных слоях оксидов.

Методами волноводного распространения света и ядер отдачи установлено, что приповерхностные протонированные слои новой ромбоэдрической фазы характеризуются однородным ступенчатым распределением и значительным содержанием локализованных на ионах O^{2-} кислородной подрешетки протонов (до 10^{22} см⁻³) в отличие от исходных образцов LiNbO₃ и LiTaO₃, где их содержание не превышает 10^{18} – 10^{19} см⁻³ (см. рис. 2). Образование слоев сопровождается замещением части ионов Li⁺ на H⁺ и образованием О–H-связей на кислородно-ниобиевом остове оксидов. Это способствует образованию упорядоченных мест локализации протонов и ориентации OH-групп в структуре LiNbO₃ и LiTaO₃.

В ИК-спектрах исходного и протонированного LiNbO₃ наблюдается узкая полоса поглощения с максимумом при 3506 см⁻¹ (полуширина ~ 30 см⁻¹) и широкая ~ 200 см⁻¹) в области 3300–3400 см⁻¹ (см. рис. 5). Установлена линейная зависимость оптической плотности при v = 3506 см⁻¹ от толщины новой фазы для LiNbO₃ *z*- и *x*-срезов (см. рис. 4).

На дифракционных картинах модифицированного LiNbO₃ наблюдаются рефлексы, индицируемые в гексагональной сингонии, соответствующие фазе с пространственной группой R3c и отмечаются новые рефлексы как около линий фазы LiNbO₃, так и вблизи малых углов рассеяния (см. рис. 3). На нейтронограммах модифицированного LiNbO₃ наблюдается увеличение ширины структурных брэгговских рефлексов, хорошо проявляющееся на отражениях (102), (113), что является следствием появившихся механических напряжениях в тонком слое зерна (рис. 6). Возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (113), (116) связано с упорядочением протонов по междоузлиям кристаллической решетки исходной фазы.

Вклад протонной подрешетки в интенсивности структурных рефлексов LiNbO₃ наблюдается лишь для отдельных кристаллографических плоскостей. Это говорит о том, что симметрия протонной подрешетки выше симметрии структуры LiNbO₃. Отмечается также существенное возрастание фона после модифицирования LiNbO₃ в расплаве C₆H₅COOH при 240°C в течение 2 ч, обусловленное некогерентным рассеянием тепловых нейтронов на ядрах ¹H (рис. 6, δ).

При изучении условий концентрирования протонов в кристаллах LiNbO₃ показано, что эффективное межпримесное взаимодействие приводит к изменению межкислородных расстояний с последующим расслаиванием структуры в трех



Рис. 6. Нейтронограмма порошкообразного LiNbO₃ (d = 5мкм) (a) и изменение амплитуд некогерентного рассеяния (δ) исходного (1), обработанного в среде H₂ при 823 К в течение 1 ч (2), расплаве C₆H₅COOH (3), с добавками Cu₂O (0,1) мол.% (4) и дополнительного отжига при 773 К в течение 0,5 ч (5)

направлениях. Показан механизм последовательного заполнения решетки LiNbO₃ протонами и вызываемое тем самым естественное формирование наноразмерной модулированной структуры в нескольких кристаллографических направлениях. При расположении ионов H⁺ в точках A_1 и A_2 возникает угловое несоответствие между матричной и протонной подрешетками с углом α между сторонами A_1A_2 и *fe* (рис. 7). При распределении протонов в точках A_1 и A_3 , а также A_1 и A_4 появляются несоответствия с углами β ($\alpha < \beta$) и γ ($\gamma < \beta < \alpha$) соответственно. Угол несоответствия ξ между сторонами A_1A_5 и *fe* равен 60° и подрешетки оказываются с

одинаковой ориентацией. Следовательно, между этими подрешетками при попадании протонов в точки A_1 и A_5 структурное несоответствие и механические напряжения исчезают.

Когда расстояние между соседними протонами становится равным A_1A_2 (nA_1A_2 , где n-1, 2, ...), угловое несоответствие между подрешетками компенсируется появляющимися в слое упругими напряжениями. Этому способствуют изменения значений $R_{0...0}$ между протонно-связанными анионами O^{2-} .

Показано, что локализация протонов в двух различных по природе местах в LiNbO₃ и LiTaO₃ вызывает поглощение с отличными валентными колебаниями O–H-связей, причем полоса водородно-связанных подвижных наноцентров наиболее сильно проявляется для ориентаций, близких по нормали к плоскостям спайности. Для LiNbO₃ (среза 104), обработанного в течение 6 ч в расплаве C₆H₅COOH и отожженного при 240°C в течение 6 ч, широкая полоса с максимумом при ~3280 см⁻¹ имеет значительную интенсивность и ее правое крыло простирается до 2500 см⁻¹. Это связано с пространственной ориентацией водородно-связанных цепочек вдоль плоскостей спайности. Отжиг модифицированного



Рис. 7. Схема углов несоответствия между наномерной и матричной решетками в точках A_2 , A_3 , A_4 и A_5

LiNbO₃ при температурах выше (290±5)°C вызывает поглощение с максимумом 3506 см⁻¹, связанное с локализацией протонов в точках A_1 и A_5 (см. рис. 7). Синхронно с уменьшением количества водородно-связанных структурных элементов исчезают полосы в спектрах КР при 172 и 600 см⁻¹ оксидов после отжига (T > 380°C).

Наблюдаемая в LiNbO₃ относительная неизменность кислороднониобиевого ковалентного остова подтверждается незначительными изменениями параметров элементарной ячейки после модифицирования и дополнительного отжига. Изменения касаются в основном подсистемы (Li⁺– H⁺), и поэтому характер решетчатых колебаний в наноразмерных слоях существенно не изменяется, несмотря на большую степень замещения ионов Li⁺ на H⁺. Снижение количества водородно-связанных наноразмерных фрагментов тесно связано с трансформацией профилей распределения $\Delta n_e = f(x)$ из ступенчатого в градиентный. Помимо линий слоя и матрицы на дифракционных картинах модифицированного LiNbO₃ наблюдаются небольшие линии новой фазы (см. рис. 3). На основании показанных на рис. 7 геометрических построений сделано предположение о существовании на базе ромбоэдрической новой протонной подрешетки. В модели синусоидальной модуляции электронной плотности каждый рефлекс-сателлит связан с основным рефлексом зависимостью $\Delta K = I/\Lambda$, где ΔK – разность волновых векторов сателлита и основного рефлекса, а Λ – длина волны модуляции. Модуляция такой сверхрешетки проявляется в перераспределении электронной плотности и соответственно интенсивности дифрагированного излучения (табл. 3).

Размеры наблюдаемых наноблоков определялись из соотношения интенсивностей линий старой и новой фаз (считая исходную фазу за эталон идеального мозаичного кристалла) $I/I_{gt} = \text{th}(nq_{\text{отр}})/nq_{\text{отр}}$. Отражательная способность атомной плоскости находилась из выражения

$$q_{\rm orp} = P_n \frac{1 + \cos^2 2\upsilon}{\cos \upsilon \sin \upsilon} / F_{hkl} /^2 N^2 \lambda^3, \qquad (12)$$

где P_n – множитель повторяемости, F_{hkl} – структурный фактор, N – сумма квадратов индексов плоскости, λ – длина рассеивания.

Величина наноблоков вдоль направления *hkl* определяется как $L = d_{hkl} \cdot n$ (*n* – число плоскостей в блоке). Вдоль направлений (006), (300) и (104) расчеты дают значения областей когерентности, согласующиеся с величинами периодов модуляции, что хорошо кореллирует с расчетами длин волн модуляции сверхрешеток (табл. 3). Геометрическими построениями в модифицированном LiNbO₃ выделена система наноблоков размерами ~ 0,5 × 1,0 ×1,3 нм, разреженными в трех направлениях измененными межкислородными расстояниями.

Таблица 3

Параметры ромбоэдрических перестроек в модифицированном LiNbO₃

	Направление <i>hkl</i>			
Параметр	(104)	(006)	(300)	
Период модуляции Л, нм	22,3	2,9	17,0	
Размер областей когерентного рассеивания D,	19,9	2,7	10,0	
нм				
Размер напряженных областей L,нм	439,7	161,3	114,0	
Микронапряжения σ, кг/см ²	2,1	12,7	11,5	

Протонная подрешетка способствует формированию устойчивых увеличенных межкислородных расстояний и, следовательно, геометрическому квантованию структуры в приповерхностном слое матрицы. Система наноблоков допускает одновременное совокупное вращение с взаимопроникновением их друг в друга и образованием сверхрешетки, специфической для данного кристаллографического типа.

Наибольшие реконструирующие перестройки под действием Н-связи наблюдаются в соединениях вида H_mXA_n , где степень связанности системы соединенных между собой центров XA_n равна удвоенному отношению H: XA_n . Каждая H-связь соединяет два аниона различных центров XA_n , в качестве которых в кристаллах часто выступают структурные элементы различных конфигураций. С увеличением концентрации ионов H⁺ помимо димеров и тримеров появляются цепочки, например, в HJO₃. Если не принимать во внимание коротких A–A расстояний, соответствующим ребрам искаженных октаэдров JO₆, то каждый октаэдр JO₆ присоединен к соседним за счет связей O–H с образованием бесконечных цепей.

Создание трех Н-связей у каждого центра ХА_л делает возможной реализацию разнообразных трехсвязных систем, что наблюдается во многих сложных оксидах, некубических перовскитах, дигидрофосфатах и других кристаллах. При соединении центров XA_n посредством четырех Н-связей появляется возможность реализации водородносвязанных комплексов от островных до трехмерных. В каждой локальной области кристалла реализуется связывание центров различным количеством А-Н...А-цепочек. Высокая концентрация ионов Н⁺ в протонномодифицированной области области кристаллов с протонной подрешеткой дает возможность образования не только плотной сетки Н-связей, но и обратимых деформационных смещений центров ХА_{*n*} относительно друг друга. Это нашло экспериментальное подтверждение в оксидных ромбоэдрических плотноупакованных структурах, тетраэдрических полупроводниковых соединениях и сопровождается образованием упругонапряженных наноразмерных слоев, появлением новых низкочастотных фононных линий и изменением условий брэгговского отражения при рентгенодифракционных исследованиях. При развороте октаэдров NbO₆ на угол $1,2^{\circ}$ упругие смещения в модифицированном LiNbO₃ носят обратимый характер.

Подвижными протонсодержащими центрами в LiNbO₃ считаются октаэдры NbO₆ и в зависимости от режимов модифицирования и последующего отжига наблюдалось существование упруго-напряженного наноразмерного слоя с приповерхностными неупругими деформациями на значительно большей глубине. Методом аппроксимаций рассчитаны размеры напряженных наноблоков новой фазы в модифицированных слоях по отношению к фазе подложки (см. табл. 3). По парам линий вдоль разных направлений и их полуширине рассчитаны размеры областей напряженного состояния и представлены значения микронапряжений, возникающих вдоль исследуемых направлений. Вдоль направлений (006), (300) микронапряжения больше, чем в направлении (104), и достигают значений 12,7 кг/мм². Установлена корреляция между упругими напряжениями на пластинах *z*-и *y*-срезов и значением Δn_e .

В шестой главе представлены результаты экспериментальных исследований протонно-гидратационных процессов, происходящих в золь-гель-синтезе оксидных пленок элементов III–V групп периодической таблицы в зависимости от

условий формирования пленкообразующих растворов и разных режимов термообработки. Исследовано влияние протонного модифицирования на изменение показателя преломления и прочность оксидных слоев и пленок. Предложен механизм формирования оксидных слоев элементов III–V групп периодической таблицы, получаемых золь-гель-методом.

Золь-гель синтез Al₂O₃ проводился в режиме, не допускающем высаживания гидратных осадков.

При растворении Al (*i*-OC₃H₇)₃ в спиртово-водном растворе *i*-C₃H₇OH, содержащем эквимолярное количество H₂O с pH = 7,5 происходит гидратация по катиону с сопутствующим гидролизом органических OR-лигандов и отщепление молекул HOR. Одноядерные комплексы вступают в реакцию конденсации между собой за счет ненасыщенной координационной сферы катиона и дативного донорно-акцепторного взаимодействия лигандов с образованием двойных мостиков из оловых или OR-групп, которые в результате старения (созревания) золя переходят в оксомостики и образованием p - d сопряженных состояний связи Al–O с отщеплением HOH- или OR-групп и формированием устойчивых зольных растворов. При этом образуется периодическая коллоидная структура золя из устойчивых ассоциатов двухъядерных комплексов, связанных между собой и растворителем водородными связями. Устойчивые ассоциаты служат ядрами нуклеации при золь-гель-переходе

При полном гидролизе и конденсации двухъядерных комплексов происходит формирование гексагональных циклических аморфных структур. Термодинамически выгодными становятся взаимодействия, приводящие к образованию трехмерных каркасных структур, состоящих из двойнных рутилоподобных цепей, соединенных через вершины. Во всех этих структурах каждая вершина является общей для трех октаэдров, что дает формулу AX_2 . В результате перехода золь \rightarrow гель \rightarrow аморфное вещество \rightarrow кристаллическая фаза при температуре 450°C образуется структура α - AlOOH с трехкоординированным окружением кислорода и октаэдрическим окружением алюминия. Золь-гель стадия завершается формированием блочно-иерархической структурой геля. При заданных параметрах такой коллоидной структуры между протонсодержащими модулями образуются каналы низкоактивационного переноса и подвижности, свойственные наноразмерной структуре. Дифференциально-термический анализ полученного геля показал наличие экзотермических пиков при 290, 390 и 590 °C (рис. 8). Медленное удаление растворителя из геля и последующий отжиг при 390°C приводят к формированию наноблоков октаэдрической формы с рентгенографически определенным размером ребра 3,15 нм и расстоянием $R_{O-O} = 1,57$ нм обра-



Рис. 8 Кривая DTA продуктов гидролитической поликонденсации Al $(i-OC_3H_7)_3$ при pH = 7,5

зующихся связей О–О. Заканчивается формирование структуры из наноблоков с a = 1,26 нм при 590°С переходом AlOOH $\rightarrow \alpha$ -Al₂O₃. Дальнейшая выдержка при 590°С сопровождается выделением полос с максимальной электронной плотностью, близких структурным элементам в кристаллическом α -Al₂O₃ (рис. 9).



Рис. 9. Дифрактограммы продуктов гидролитической поликонденсации Al (*i*-OC₃H₇)₃, отожженных при температурах (°C) : 100 (б), 590(в) в течение (час): 1(б), 3(в); кристаллического α -Al₂O₃ (а)

Механические испытания на сжатие полученных образцов Al₂O₃ проводились на установке INSTRON-1185. На рис. 10 представлены временные зависимости нагружения (сжатия) образцов из природного рубина и полученных золь-гельспособом. Деформационные кривые сжатия α-Al₂O₃, полученного золь-гельметодом имеют площадки текучести. Такие площадки тесно связаны с поведением иерархически соподчиненных наноблоков, их низкоактивационными смещениями и поворотами. На каждом уровне деформации происходят повороты определенных по размерам наноблоков. В свою очередь, высокая подвижность наноблоков приводит к снижению температуры перехода гель – Al₂O₃. Такой характер релаксации деформации вытекает из блочно-иерархического строения ко-



Рис. 10 Кривые нагружения полученного золь-гель-методом α -Al₂O₃ (1) и природного рубина (2)

рунда и тем самым экспериментально подтверждается возможность управления ростом структуры на стадии коллоидного раствора.

В заключении обобщены основные выводы и результаты исследования.

В приложении помещены материалы, касающиеся практического использования полученных результатов исследования.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- Модифицирующее действие протонирования приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ в процессах протонно-ионного обмена заключается в структурном упорядочениии примесных дефектных протонсодержащих комплексов и проявлении неупругой приповерхностной деформации, вызывающей фазовый переход к более кислотному соединению, и упругих напряжений, способствующих геометрически обратимым перестройкам протонсодержащих структурных элементов в зависимости от температуры, времени, химической природы протонирующего агента, предыстории поверхности.
- Образование объемных примесных ОН-групп при высокотемпературном выращивании кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃ происходит при взаимодействии H₂ (H₂O) с их кислородной подрешеткой и сопровождается формированием объемных протонсодержащих дефектных центров с ориентированной локализацией ионов OH⁻ – компенсаторов литиевых вакансий.
- 3. Образование примесных ОН-групп в результате протонно-обменных процессов H⁺↔ Li⁺ в приповерхностной области кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃ и ориентированной локализации ионов OH⁻ в кислородной подрешетке сопровождается формированием протонсодержащих дефектных центров – компенсаторов катионных вакансий, принимающих участие в изотопном обмене H⁺↔ D⁺ при комнатной температуре.

- 4. При протонно-ионном модифицировании приповерхностных слоев и адгезированных пленок оксидных материалов с гексагональной плотноупакованной структурой формируется близкая к матричной протонная подрешетка, узлами которой являются ассоциаты упорядоченных поляризованных протонсодержащих дефектных центров, что обеспечивает устойчивость образующихся метастабильных фаз.
- 5. На основе динамической модели ромбоэдрических перестроек и их взаимодействия с гексагональной протонной подрешеткой показан механизм структурного упорядочения устойчивых протонсодержащих дефектных центров и показана возможность создания модулированных наноструктур.
- 6. Протонирование способствует легированию приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ элементами I, II групп периодической таблицы, что связано с компенсацией ионами Mn⁺ образующихся катионных вакансий, с изменением локализации протонов в кислородной подрешетке, изменением межкислородных расстояний и соответственно уменьшением вклада от водородносвязанных цепочек O–H…O.
- 7. Наноразмерная структура агдезированных оксидных пленок элементов III– V групп при золь-гель-синтезе и кислотном катализе образуется за счет объединения протонно-выделенных иерархически-соподчиненных структурных элементов в самоорганизованные вторичные наноструктуры, характеризующиеся повышенной механической прочностью из-за наличия микропластической деформации между структурными элементами.
- Протонное модифицировние является заторможенной стадией гидратации и механического разрушения сложных оксидов, которое развивается в местах выхода на поверхность плоскостей спайности. Предложена схема механического разрушения модифицированных сложных оксидов различной ориентации, происходящая посредством выкалывания фрагментов вдоль плоскостей спайности.
- Разработан метод экспресс-контроля влагопрочности оксидных пленок многослойных оптических покрытий, основанный на установлении корреляции оптических параметров протонированных слоев с механическими прочностными свойствами.

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях:

1. Якунина Г.М. Свойства пленок на основе системы SiO₂-TiO₂ / Г.М. Якунина, Ю.В. Бородин, М.Н. Фролова, А.Н. Сергеев // Вопросы конструирования и технол. произв. РЭА. – Томск, 1986.– С.136–140.

2. Сергеев А.Н. Однородные и неоднородные пленки оксидных систем / А.Н. Сергеев, Л.А. Осадчев, М.Н. Фролова, С.Н. Сутулин, Ю.В. Бородин // Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. Выпуск 2 (1430). – М.: ЦНИИ "Электроника", 1989. – 63 с.

3. Сергеев А.Н. Протонное модифицирование оксидов и оксидных пленок / А.Н. Сергеев, А.Н. Анненков, С.Н. Сутулин, Ю.В. Бородин // Обзоры по элек-

тронной технике. Серия 6. Материалы. Выпуск 1 (1486). – М.: ЦНИИ "Электрони-ка", 1989. – 55 с.

7. Бородин Ю.В. Протонно-ионное легирование оксидов в тонком слое / Ю.В. Бородин, А.Н. Сергеев, В.И. Верещагин // Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы.- N 180 -XII 91 от 9.04.91. – 42с.

8. Сергеев А.Н. Формирование приповерхностных высокопреломляющих слоев в кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ / А.Н. Сергеев, С.Н. Сутулин, Ю.В. Бородин // Благовещенск: Из-во ДВО АН СССР.– 1988.–Т.1. – с.155–157.

9. А.С. № 1762597 СССР, кл. С 30 В 31/04, 29/30. Способ легирования монокристаллов литийсодержащих оксидных соединений медью // Бородин Ю.В., Верещагин В.И. и др. N 4844733/26; заявлено 02.07.90; опубл. 15.05.92.

10. Сергеев А.Н. Низкотемпературное протонно-ионное легирование оксидных кристаллов и стекол / А.Н. Сергеев, Н.Н. Никитенков, Ю.В. Бородин, О.М. Колесников, М.А. Иголинская // Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. Выпуск 3.- М.:ЦНИИ "Электроника", 1993.– 54с.

11. Бородин Ю.В. Микрокомпозиционные свойства полученного из зольгель растворов Al₂O₃ / Ю.В. Бородин, Б.С. Семухин, А.А. Вихарев // Сборник научных трудов. Микрокомпозиционные структуры и материалы под ред. В.Г. Бамбурова - Екатеринбург, УрО РАН, 1998. – С.85–88.

12. Фролова М.Н. Определение влагопрочности оптических покрытий в протонсодержащих расплавах / М.Н. Фролова, Ю.В. Бородин // Сборник научных трудов. Микрокомпозиционные структуры и материалы. под ред. В.Г. Бамбурова.-Екатеринбург, УрО РАН, 1998. – С.100–102

13. Сергеев А.Н. Полученный золь-гель методом Al₂O₃ для микрокомпозиционной керамики / А.Н. Сергеев, В.И. Верещагин, В.В. Евстигнеев, Ю.В. Бородин, А.А. Вихарев // Стекло и керамика.–1998.–№9.– С.21–22.

14. Сергеев Н.А. Определение влагопрочности оксидных покрытий на стекле / Н.А. Сергеев, Б.С. Семухин, Ю.В. Бородин // Стекло и керамика. – 1998. – №10. – С.6–7.

15. Семухин Б.С. Полученный протонно-углеродной обработкой ВN для микрокомпозиционной керамики / Б.С. Семухин, Ю.В. Бородин, В.И. Верещагин, М.А. Сергеев, И.В. Захаров // Стекло и керамика.–1999. – №6. – С.22–24.

16. Бородин Ю.В. Компьютерное моделирование микрокомпозиционной керамики с высокой внутризеренной подвижностью / Ю.В. Бородин, В.И. Верещагин, Н.А. Сергеев, О.Г. Шевелев // Огнеупоры и техническая керамика.–1999.– №10.– С.4–7.

17. Верещагин В.И. Нитрид бора с пакетами нанотрубок для микрокомпозиционной керамики / В.И. Верещагин, М.А. Сергеев, Б.С. Семухин, Ю.В. Бородин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 12. – С. 27–30.

18. Бородин Ю. В. Неоднородность и мезоструктура оксидных покрытий на стекле/ Н. А. Сергеев, Ю. В. Бородин, М. Н. Фролова // Стекло и керамика.–2000.– №6.– С.19–20.

19. Бородин Ю.В. Нанокомпозиционные структуры в тонком слое Монография / Ю.В. Бородин, М.Э. Гусельников, А.Н. Сергеев. – Томск, Изд-во ТПУ, 2007. – 104 с.

20. Бородин Ю.В. Влияние водородного модифицирования на формирование нанокомпозиционной структуры в тонком слое / Ю.В. Бородин // Известия Самарского научного центра РАН. Спец. выпуск «Безопасность. Технологии. Управление». – 2008. – С.36–40.

21. Borodin Y. V. Nanomodified Strengthening of Oxide Materials / Y. V. Borodin // Journal of iron and steel research international. -2010. - Vol. 17. Supplement 1. - P.122–125.

22. Borodin Y. Effect of protonation on the formation of nanocomposition structure in crystals / Y. Borodin // (2011) Proceedings of the 6th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2011. – V.1. – P. 218 – 221.

23. Бородин Ю. В. Исследование нанокомпозиционной структуры полученного из золь-гель растворов Al₂O₃ / Ю. В. Бородин // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2011 – №. 2(16). – С. 55–56

24. Бородин Ю.В. Исследование нанокомпозиционной структуры материалов рентгенографическим методом [Электронный ресурс] / Ю. В. Бородин, В. Ф. Мышкин, В. А. Хан // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) / Кубанский государственный аграрный университет. – 2011. – № 72 (08). – [С.17–23]. – Заглавие с титульного листа. – Свободный доступ из сети Интернет. – Доступ по договору с организацией-держателем ресурса. – Adobe Reader. Режим доступа: <u>http://ej.kubagro.ru/2011/08/pdf/24.pdf</u> http://elibrary.ru/item.asp?id=17034975.

25. Бородин Ю.В. Эллипсометрические исследования нанокомпозиционной структуры оксидных покрытий [Электронный ресурс] / Ю. В. Бородин, В. Ф. Мышкин, В. А. Хан // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) / Кубанский государственный аграрный университет. – 2011. – № 72 (08). – [С.1–5]. – Заглавие с титульного листа. – Свободный доступ из сети Интернет. – Доступ по договору с организацией-держателем ресурса. – Adobe Reader. Режим доступа: http://ej.kubagro.ru/2011/08/pdf/25.pdf http://elibrary.ru/item.asp?id=17034973.

26. Бородин Ю. В. Исследование нанокомпозиционной структуры пиронитрида бора при протонном облучении / Ю. В. Бородин, В.Х. Пак, С. В. Романенко // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2012 – №. 1 (49) – С. 240–244.

27. Бородин Ю. В. Применение метода волноводного распространения света для исследования нанокомпозиционной структуры приповерхностных слоев и пленок / Ю. В. Бородин // Контроль. Диагностика. – 2011 – №. 13 – С. 56–59.

28. Бородин Ю. В. Исследование нанокомпозиционной структуры пленок Al₂O₃-TiO₂ методом волнового распространения света / Ю. В. Бородин, А. Нкубе // Контроль. Диагностика. – 2012 – №. 13 – С. 190–191.

29. Бородин Ю.В. Исследование приповерхностных слоев с квантоворазмерной структурой в протонированном LiNbO₃ / Ю.В. Бородин, Б.С. Семухин // Контроль. Диагностика. – 2012 – № 13 – С. 201–203.

30. Бородин Ю.В. Диагностика диаспороподобной структуры AlOOH, полученного по золь-гель технологии / Ю.В. Бородин, К.С. Скорюпина // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 78-79.

31. Бородин Ю.В. Рентгенодифракционный метод контроля наноблочности меди после обработки наносекундными протонными пучками / Ю.В. Бородин, Б.С. Семухин // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 196–198.

32. Бородин Ю.В. Методы поляризационной инфракрасной спектроскопии для исследования ориентации протонов в протонированных кристаллах / Ю.В. Бородин, Д.С. Ермолаев, Б.С. Семухин // Контроль. Диагностика. – 2014 – №. 13. – С. 64–68.

33. Бородин Ю. В. Низкотемпературное нанолегирование протонированных кристаллов LiNbO₃ одновалентными ионами / Ю. В. Бородин // Журнал технической физики. – 2015 – Т. 85. – Вып. 1. – С. 109–113.

34. Borodin Yu.V. Research of nanocomposite structure of boron nitride at proton radiation [Electronic resource] / Yu. V. Borodin [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110 : Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials (RTEP2015). – [012072, 4 p.]. – Title screen. – Доступ по договору с организацией-держателем ресурса. Режим доступа: <u>http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012072</u>.

35. Borodin Yu. V. Impact of nanosecond proton beam processing on nanoblocks of copper [Electronic resource] / Yu. V. Borodin [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 168 : Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials (RTEP2016). – [012101, 4 p.]. – Title screen. – Свободный доступ из сети Интернет. Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1088/1757-

899X/168/1/012101 http://earchive.tpu.ru/handle/11683/37780.

36. Способ определения оптимальной скорости резания / В. П. Нестеренко [и др.]; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) // Изобретатели машиностроению : информационно-технический журнал. – 2012. – № 6. – С. 10–12. – Патент РФ 2374038

37. Способ прогнозирования износостойкости твердосплавных режущих инструментов: пат. №2570367 Рос. Федерация: МПК⁵¹ С21D 9/08 (2000.01), С21D 5/04 (2000.01)./ Ю.В. Бородин [и др.]; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет". – 2014128369/28; заявл. 10.07.2014; опубл. 10.12.2015, Бюл. № 34. – 4 с.

38. Способ прогнозирования износостойкости твердосплавных режущих инструментов: №2573451 Рос. Федерация: МПК⁵¹ G01N 3/56 (2006.01), G01N 3/58 (2006.01)./ Ю.В. Бородин [и др.]; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Национальный исследовательский Томский политехнический университет". – 2014130292/28; заявл. 22.07.2014; опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2. – 4 с.

39. Бородин Ю.В. Исследование надатомной структуры реальных кристаллов / Ю.В. Бородин, Н.Н. Конотоп, Б.С. Семухин // Тезисы научно-практич. конф., посвященной 100-летию ТПУ. – Томск, 1996. – С.21.

40. Бородин Ю.В. Организация нанокомпозиционной структуры кристаллов / Ю.В. Бородин, С.А. Гынгазов, А.П. Клишин // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т.61. – № 10. – С. 124–130.

41. Borodin Yury The Effect of Protonation on Structural Modification in Layers / Yury Borodin, Tatyana Zadorozhnaya, Sergei Ghyngazov // Materials Science Forum. – 2019. – V.942.– P.21–29.

42. Borodin Y. Self-organization of mesoscopic BN blocks irradiated by nanosecond ion beams / Y. Borodin and A. Sergeyev // Proceedings–7th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology, KORUS–2003.–2003.–V.3.–P. 41–44.

43. Borodin, Y. Effect of protonation on the nanoalaying of litium niobat / Y. Borodin and A. Sergeyev // Proceedings–8th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology – Proceedings, KORUS 2004.– 2005.–V.3.–P. 97-99.

44. Borodin Yu.V. Mesoscopic structure of simple substances nanocrystals / Yu.V. Borodin , A.N. Sergeev and A.V. Pikulev // Proceedings–9th Russian–Korean International Symposium on Science and Technology, KORUS–2005.–2005.–V.1.– P. 126–128.

45. Borodin Y.V. The formation of nanocomposition structure of Al_2O_3 by the Sol-Gel method / Y.V. Borodin , E.V. Polushina and A.N. Sergeev // Proceedings–3rd International Forum on Strategic Technology, IFOST 2008. – 2008. – P. 177-178.

46. Borodin Y. V. The formation of nanocomposition structure in crystals / Y. V. Borodin and A. N. Sergeev // Proceedings–3rd International Forum on Strategic Technology, IFOST 2008. – 2008. – P.174–176.