

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство высокотемпературных литых лопаток авиационных ГТД / Под ред. С. И. Яцыка. — М.: Машиностроение, 1995. — 256 с.
2. Гольдштейн Р. В., Городцов В. А., Лисовенко Д. С. Изменчивость коэффициента Пуассона для гексагональных кристаллов под давлением / Труды МАИ. 2016. Т. 87. С. 1 – 22.
3. Гольдштейн Р. В., Городцов В. А., Лисовенко Д. С. Об отрицательности коэффициента Пуассона для анизотропных материалов / Доклады РАН. 2009. Т. 429. № 5. С. 614 – 616.
4. Красавин В. В., Красавин А. В. Расчет характеристик сдвиговой упругости в кубических кристаллах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 2. С. 32 – 35.
5. Адамеску Р. А., Гельфед П. В., Митюшов Е. А. Анизотропия физических свойств металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 136 с.
6. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. — Киев: Наукова думка, 1982. — 286 с.
7. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. — М.: Мир, 1972. — 304 с.

REFERENCES

1. Manufacturing of high temperature molten vanes for jet turbo-shafts / S. I. Yatsyk, ed. — Moscow: Mashinostroenie, 1995. — 256 p. [in Russian].
2. Goldshtein R. V., Gorodtsov V. A., Lisovenko D. S. Variation of Poisson's ratio in hexagonal crystals under pressure / Trudy MAI. 2016. Vol. 87. P. 1 – 22 [in Russian].
3. Goldshtein R. V., Gorodtsov V. A., Lisovenko D. S. On the negativity of Poisson's ratio for anisotropic materials / Dokl. RAN. 2009. Vol. 429. N 5. P. 614 – 616 [in Russian].
4. Krasavin V. V., Krasavin A. V. Calculation of shear elasticity characteristics in cubic crystals / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 2. P. 32 – 35 [in Russian].
5. Adamescu R. A., Gelfed P. V., Mitushov E. A. Anisotropy of physical properties of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 136 p. [in Russian].
6. Frantsevich I. N., Voronov F. F., Bakuta S. A. Elastic constants and moduli of metals and non-metals. — Kiev: Naukova dumka, 1982. — 286 p. [in Russian].
7. Truell R., Elbaum H., Chik B. Ultrasonic methods in solid state physics. — Moscow: Mir, 1972. — 304 p. [Russian translation].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-35-41>

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ВЗАИМОДИФФУЗИИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

© Николай Николаевич Афонин^{1*}, Вера Алексеевна Логачева²

¹ Воронежский государственный педагогический университет; Россия, 394043, г. Воронеж, ул. Ленина 86;
*e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

² Воронежский государственный университет; Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1.

*Статья поступила 20 ноября 2018 г. Поступила после доработки 18 апреля 2019 г.
Принята к публикации 23 апреля 2019 г.*

Синтез многослойных тонкопленочных функциональных покрытий предусматривает осаждение материалов и отжиг. При этом возможны процессы взаимодиффузии и фазообразования. Однако моделирование реакционной взаимодиффузии в таких системах, как металл — поликристаллический оксид с ограниченной растворимостью компонентов до последнего времени не осуществляли. Вместе с тем моделирование позволяет выбирать условия отжига (время и температуру), необходимые для включения металла в решетку оксида и его однородного распределения в ней. Представлена количественная модель взаимодействия в слоистой системе металл — поликристаллический оксид другого металла в условиях ограниченной растворимости на основе представлений о взаимной диффузии компонентов и объемных реакций образования сложных оксидов. Модель использовали при исследовании процесса модифицирования тонких пленок оксида титана переходными металлами. Приведены результаты численного анализа экспериментальных концентрационных распределений компонентов в тонкопленочных поликристаллических системах $\text{Co} - \text{TiO}_2$ и $\text{Fe} - \text{TiO}_2$, включая значения индивидуальных коэффициентов диффузии исследуемых металлов и титана в условиях вакуумного отжига. Модель хорошо описывает основные закономерности процесса (появление титана в пленке металла, глубокое проникновение Fe и Co в пленку оксида титана), а также позволяет объяснить образование сложных оксидов не путем послойного роста на границе раздела металл — оксид, а по всей толщине пленки TiO_2 . Полученные данные анализа межфазного взаимодействия в слоистых системах, сопровождающегося реакционной взаимной диффузией, могут использоваться для прогнозирования эволюции фазового состава и управления технологическими процессами получения материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: моделирование; реакционная взаимодиффузия; эффект Киркендалла; межфазные границы; тонкие поликристаллические пленки; слоистая бинарная система металл — поликристаллический оксид; вакуумный отжиг.

MODELING OF THE REACTION INTERDIFFUSION IN THE POLYCRYSTALLINE SYSTEMS WITH LIMITED COMPONENT SOLUBILITY

© Nikolay N. Afonin^{1*}, Vera A. Logacheva²

¹ Voronezh State Pedagogical University, ul. Lenina 86, Voronezh, 394043, Russia; *e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

² Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394018, Russia.

Received November 20, 2018. Revised April 18, 2019. Accepted April 23, 2019.

Synthesis of multilayer thin-film functional coatings involves deposition of the materials and annealing that may be accompanied by the processes of mutual diffusion and phase formation. Controlled technological process of forming coatings with the given properties entails the necessity of forecasting the evolution of the phase composition. This in turn requires the development of algorithms and quantitative models of the processes. Reactive mutual diffusion in polycrystalline metal (oxide film systems with limited component solubility) has not been simulated before. The simulation allows selecting the annealing conditions (time and temperature) necessary for the inclusion and uniform distribution of metal in the oxide lattice. A quantitative model of the interaction in a multi-layer system metal — polycrystalline oxide of the other metal under conditions of limited solubility is developed. The model is based on the concepts of mutual diffusion of the components and the bulk reactions of the formation of complex oxides. The developed model was applied to the analysis of the process of modifying thin films of titanium oxide with transition metals. The model allowed us to perform a numerical analysis of the experimental concentrations of the component distributions in polycrystalline Co – TiO₂ and Fe – TiO₂ thin-film systems. The individual diffusion coefficients of the studied metals and titanium under conditions of vacuum annealing were determined. The model provides a good description of the basic systematic features of the process: the appearance of titanium in the metal film and deep penetration of Fe and Co into the film of titanium oxide. It also explains the fact that complex oxides are formed not by layer-by-layer growth at the metal-oxide interface, but throughout the entire thickness of TiO₂ film. The results of analysis of the processes of interfacial interaction in layered systems accompanied by the reaction mutual diffusion can be used to predict the evolution of the phase composition, as well as to control the technological processes of obtaining materials with the desired properties.

Keywords: modeling; reaction mutual diffusion; Kirkendall effect; interphase boundaries; thin polycrystalline films; layer polycrystalline metal-oxide binary system; vacuum annealing.

Введение

Образование металлических сплавов и твердых растворов с ковалентной связью на основе бинарных твердых растворов замещения происходит с участием взаимной (встречной) диффузии атомов. Если благодаря пластической деформации кристалла взаимодиффузия не сопровождается образованием диффузионных пор, то в области кристалла, обогащенной высокоподвижным компонентом, уменьшается общее число кристаллографических узлов. В результате эта область сокращается, а межфазная граница перемещается (эффект Киркендалла) [1].

В случае эффекта Киркендалла в бинарной системе с неограниченной растворимостью концентрационные распределения компонентов описываются решением краевой задачи для двух уравнений, содержащих один и тот же эффективный коэффициент взаимодиффузии [2]. Этот коэффициент взаимодиффузии — линейная комбинация индивидуальных коэффициентов диффузии компонентов — имеет одинаковое значение для диффундирующих атомов обоих видов и зависит от концентраций компонентов твердого раствора. При этом наряду с неограниченной растворимостью компонентов предполагаются неизменность мольного объема системы, связанного с изменением ее состава в результате воз-

можных химических превращений, и, как следствие, постоянство концентрации узлов по всему образцу, а также пренебрежение концентрациями вакансий и междузельных атомов по сравнению с полными концентрациями компонентов.

Разработанная с учетом зависимости коэффициента взаимной диффузии от значений парциальных мольных объемов компонентов модель используется при описании образования, роста пограничных интерметаллических фаз и перераспределения компонентов в диффузионной зоне бинарных металлических систем [3 – 9]. В дальнейшем ее развили на случай объемных реакций образования силицидов металла в процессе взаимодействия пленки силицидообразующего металла Ni с SiC [10]. Однако модель не позволяла удовлетворительно описать перераспределение компонентов внутри реакционной зоны большой протяженности, что, вероятно, связано с отсутствием учета изменения мольного объема системы в процессе силицидообразования [11 – 14].

Формирование систем металл — оксид с ограниченной растворимостью физическими методами (ионной имплантацией, магнетронным распылением, плазменной обработкой [15 – 17]) предусматривает использование осаждения и вакуумного отжига. В них при синтезе происходит

взаимодиффузия с химической реакцией в протяженной зоне.

Для прогнозирования эволюции фазового состава и управления технологическими процессами получения материалов с заданными свойствами необходимы модели, описывающие процессы межфазного взаимодействия при взаимной диффузии. Знание коэффициентов взаимодиффузии позволит выбрать условия обработки (время и температуру), обеспечивающие включение металла в решетку оксида и его однородное распределение в ней.

Цель работы — разработка количественной модели взаимодействия в слоистой системе металл — поликристаллический оксид другого металла в условиях ограниченной растворимости.

Описание модели

Рассматривали слоистую бинарную систему металл (Me^I) — поликристаллический оксид другого металла ($Me_x^{II}O_y$). Модифицирование оксида $Me_x^{II}O_y$ металлом Me^I осуществляли путем вакуумного отжига. В монокристаллическом состоянии оксид имеет малую растворимость металла Me^I , однако в случае поликристаллической структуры оксида растворимость Me^I выше вследствие его накопления в межзеренном пространстве и способности замещать Me^{II} в катионных позициях оксида.

Полагали, что проникновение Me^I внутрь кристаллитов $Me_x^{II}O_y$ отсутствует. Диффундируя по границам зерен, Me^I испытывает сегрегационный захват. Центрами захвата выступают координационно-ненасыщенные атомы Me^{II} , выходящие на поверхность зерен оксида. Атомы Me^I , мигрирующие в пленке $Me_x^{II}O_y$, иммобилизуются на границах зерен оксида как на ловушках, теряя свою подвижность. Эта стадия процесса, вероятно, носит характер физической сорбции (без химического взаимодействия).

На следующей стадии происходит замещение атомами Me^I атомов металла Me^{II} в оксиде с высвобождением свободного, способного к миграции Me^{II} . Атомы Me^I способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей оксида $Me_x^{II}O_y$ и замене их на связи $Me^I - O$ с восстановлением Me^{II} в элементарной форме:



где A, C — свободные Me^I и Me^{II} ; B — Me^{II} , содержащийся на межзеренных границах его оксида; D — Me^I , заместивший Me^{II} на межзеренных границах оксида $Me_x^{II}O_y$; k_1 — константа скорости реакции.

Захват Me^I на межзеренных границах $Me_x^{II}O_y$ будет происходить до тех пор, пока не перейдет

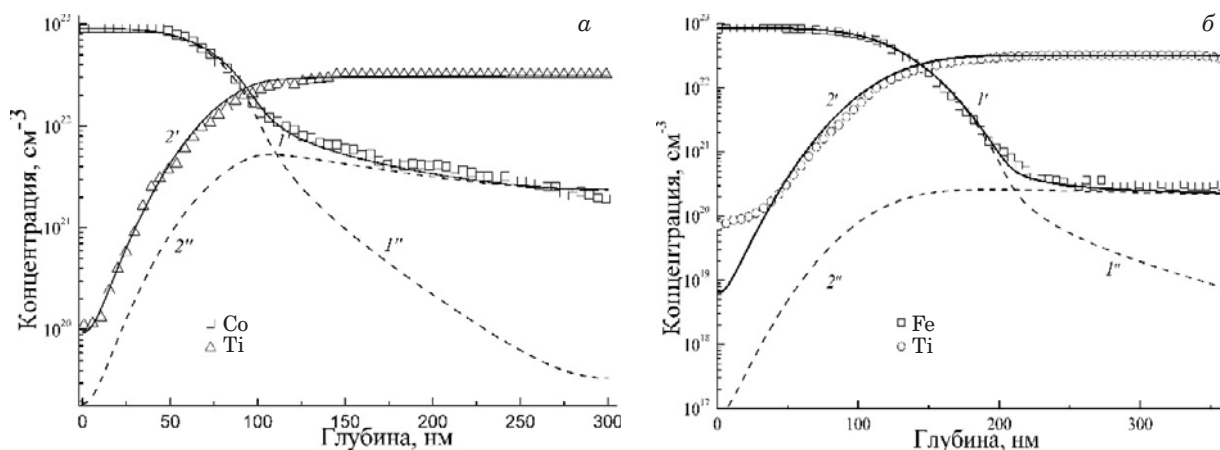
в свободную форму весь имеющийся на них Me^{II} . В глубь зерен оксида Me^I не проникает вследствие низкой растворимости, поэтому даже при высоких температурах и интенсивном процессе Me^I не может заместить весь находящийся в пленке оксида связанный с кислородом Me^{II} . Замещенные Me^I атомы Me^{II} частично диффундируют в слой металлического Me^I , растворяясь в нем без фазообразования. Оставшиеся в слое оксида Me^{II} вместе со вступившим в химическую связь с кислородом Me^I создают основу для образования на поверхности зерен $Me_x^{II}O_y$ сложных оксидов Me^I и Me^{II} .

В результате исходный слой $Me_x^{II}O_y$ становится гетерофазным, а образовавшиеся сложные оксиды оказываются распределенными внутри довольно протяженной реакционной зоны, соизмеримой с ним. Это свидетельствует о том, что процесс фазообразования зависит не от твердофазной реакции, а от диффузии подвижных компонентов — свободных Me^I и Me^{II} . Образование оксидов происходит в этом случае не путем послойного роста на границе раздела фаз, а по всей толщине слоя по границам зерен $Me_x^{II}O_y$.

Подвижные компоненты в реакции (1) — атомы свободных Me^I и Me^{II} (Me^{II} образовался в результате замещения его Me^I на поверхности зерен $Me_x^{II}O_y$). Если начало системы отсчета положить на внешней границе слоя Me^I , то при соотношении индивидуальных коэффициентов диффузии металлов $D_A \gg D_C$ и развитом процессе межфазная граница $Me^I - Me_x^{II}O_y$ переместится к поверхности слоистой системы вследствие эффекта Киркендалла [1]. При этом структурные фрагменты оксида Me^{II} , находящиеся внутри зерен и не вступающие в химическое взаимодействие с Me^I , будут сдвигаться к внешней границе системы (как инертные метки в опыте Смигельска и Киркендалла [1]).

Отсутствие учета возможных химических превращений и неизменность мольного объема системы, связанная с изменением ее состава, в данном случае обоснованы тем, что образование твердых растворов замещения на основе оксида Me^{II} происходит на границах зерен при наличии достаточного свободного объема. Кроме того, в твердофазной реакции участвуют только зернограницные атомы Me^{II} , составляющие незначительную долю от всего связанного с кислородом Me^{II} в $Me_x^{II}O_y$. Поэтому полагали, что в системе $Me^I - Me_x^{II}O_y$ диффузионное перемешивание Me^I , Me^{II} (в составе $Me_x^{II}O_y$) и восстановленного Me^{II} может быть описано с помощью эффективного коэффициента взаимодиффузии [2].

Уравнения задачи, описывающей взаимодиффузию в слоистой системе Me^I — поликристаллический $Me_x^{II}O_y$, учитывают реакцию на



Экспериментальные ($\square$, $\triangle$, $\circ$) и расчетные ($1'$, $2'$, $1''$, $2''$) кривые распределения по глубине пленочных систем Co – TiO₂ (a) и Fe – TiO₂ (б) полной и свободной части концентраций Co и Fe соответственно после магнетронного распыления металлов на оксид титана с последующим вакуумным отжигом ($T = 1073$ K, $t = 30$ мин)

Experimental ($\square$, $\triangle$, $\circ$) and calculated ($1'$, $2'$, $1''$, $2''$) curves of in-depth distributions of concentrations Co – TiO₂ (a) and Fe – TiO₂ (b) for total and free parts of the atoms Co and Fe after magnetron sputtering of metals onto TiO₂ with subsequent vacuum annealing at $T = 1073$ K for 30 min

границах зерен с помощью введения кинетических (реакционных) членов и имеют вид:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D * \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k_1(C_B C_A), \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D * \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) - k_1(C_B C_A), \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D * \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) + k_1(C_B C_A), \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D * \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) + k_1(C_B C_A), \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D * \frac{\partial C_F}{\partial x} \right), \quad (6)$$

где t — время; x — глубина, отсчитываемая от внешней поверхности слоя Me^I; C_A , C_B , C_C , C_D , C_F — концентрации свободного Me^I, участвующего в реакции замещения, Me^{II} на межзеренных границах Me_xO_y, свободного Me^{II}, Me^I, замещившего Me^{II} на межзеренных границах Me_xO_y, и Me^{II}, входящего в состав стехиометрического оксида внутри зерен и не участвующего в реакции;

$$D* = \frac{D_A(C_B + C_C) + D_C(C_A + C_D)}{C_t} \quad (7)$$

эффективный коэффициент взаимодиффузии (D_A и D_C — индивидуальные коэффициенты диффузии свободных подвижных Me^I и Me^{II}); $C_t = C_A + C_B + C_C + C_D$ — общая концентрация активных компонентов системы).

На границах слоистой системы Me^I – Me_xO_y полагали условие отражения:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{\partial C_C}{\partial x} = \frac{\partial C_D}{\partial x} = \frac{\partial C_F}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

при $x = 0$ и $x = L$.

Начальные условия для уравнений (2) – (6) при моделировании перераспределения компонентов в процессе вакуумного отжига принимали следующие:

$$C_A(x, 0) = N_{SA}, \quad C_B(x, 0) = C_F(x, 0) = 0 \quad \text{при } 0 \leq x \leq h; \quad (9)$$

$$C_A(x, 0) = 0, \quad C_B(x, 0) = rN_{SF},$$

$$C_F(x, 0) = (1 - r)N_{SF} \quad \text{при } h < x \leq L; \quad (10)$$

$$C_D(x, 0) = C_C(x, 0) = 0 \quad \text{при } 0 \leq x \leq L, \quad (11)$$

где h , L — толщины слоя Me^I и слоистой системы Me^I – Me_xO_y; N_{SA} — собственная концентрация атомов Me^I; N_{SF} — собственная концентрация Me^{II} в его оксиде; r — доля реакционно способных атомов Me^{II} в Me_xO_y.

Систему уравнений (2) – (6) с концентрационно зависимым эффективным коэффициентом взаимодиффузии (7) решали методом факторизации с использованием консервативных неявных разностных схем [18].

Определили следующие параметры модели: индивидуальные коэффициенты диффузии металлов D , константу скорости k_1 реакции (1) замещения атомов Me^{II} атомами Me^I на границах зерен Me_xO_y, долю r реакционно способных атомов Me^{II} в Me_xO_y.

Результаты и их обсуждение

С помощью разработанной модели исследовали процесс модифицирования тонких пленок оксида титана TiO_2 металлами. Отметим, что получение наноструктурированных пленок на основе TiO_2 с контролируемыми функциональными характеристиками — важнейшая практическая и научная задача. Так, легированный переходными металлами (Fe или Co) оксид титана может проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре, сохраняя при этом в той или иной степени свойства незамещенного полупроводника [19 – 21]. Легирование приводит также к повышению фотокаталитической активности TiO_2 [22].

При анализе межфазного взаимодействия в двухслойных системах Fe – TiO_2 и Co – TiO_2 , содержащих тонкие (~100 нм) пленки Fe и Co, осажденные методом магнетронного распыления на поликристаллические пленки TiO_2 (~200 нм) в процессе вакуумного отжига [23, 24], установили, что диффузия кобальта и железа в поликристаллический оксид титана носит реакционный характер. Она сопровождается встречной диффузией титана и образованием фаз сложных оксидов (Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 , CoTi_2O_5 , CoTiO_3) не путем послойного роста на межфазной границе металл – оксид, а по всей толщине пленки TiO_2 на границе зерен.

Результаты численного моделирования распределения компонентов в системах Co – TiO_2 и Fe – TiO_2 представлены на рисунке.

Исходные концентрации компонентов в пленках до отжига, см^{-3} : $N_{\text{SA}} = 9,1 \cdot 10^{22}$ — для Co, $N_{\text{SA}} = 8,48 \cdot 10^{22}$ — для Fe и $N_{\text{SF}} = 3,2 \cdot 10^{22}$ — для титана в TiO_2 .

По экспериментальным (метод вторичной ионной масс-спектропии) концентрационным распределениям компонентов рассчитали параметры модели для температуры отжига 1073 К: $D_{\text{Co}} = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Ti}} = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, $k_1 = 1,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3/\text{с}$, $r = 0,2$ — для Co – TiO_2 ; $D_{\text{Fe}} = 8,0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Ti}} = 3,0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, $k_1 = 6,0 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$, $r = 0,008$ — для Fe – TiO_2 . Полученные значения обеспечивают хорошее согласование экспериментальных данных с расчетными для полных концентраций Co(Fe) ($C_A + C_D$) и Ti ($C_B + C_C + C_F$) (см. рисунок).

Присутствие титана в пленке металла Co(Fe) — результат его замещения на границах зерен TiO_2 и миграции в свободном состоянии. Перегиб на экспериментальных концентрационных распределениях полного Co(Fe) обусловлен концентрационной зависимостью коэффициента взаимодиффузии и захватом свободного металла на межзеренных границах. Пологий участок кривой распределения Co(Fe) в оксиде титана отра-

жает постоянство концентрации реакционных центров по глубине пленки.

Глубокое проникновение металлов в пленку TiO_2 обусловлено малой скоростью реакции замещения титана на поверхности зерен рутила (возможно из-за высокой прочности связи Ti – O). Используя соотношение $k_1 = 4\pi R D_A$ оценивали радиус взаимодействия R . Он составил, см: $R \approx 4 \cdot 10^{-13}$ — для Co и $R \approx 6 \cdot 10^{-12}$ — для Fe. Это значительно меньше типичных значений $((0,1 - 1) \cdot 10^{-8} \text{ см})$ для лимитируемых диффузией твердотельных реакций.

При сходном качественном характере распределения компонентов в системах Co(Fe) – TiO_2 при вакуумном отжиге значения коэффициентов k_1 , r и индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и железа различны.

Различие в доле r реакционно способного Ti связано с растворимостью металлов в TiO_2 . Растворимость Co зависит от способа модифицирования и структуры оксида и варьируется от 2 до 10 % ат. [21, 25]. Растворимость Fe в монокристаллическом TiO_2 в структуре рутила не превышает 0,1 – 0,2 % ат. [26, 27]. Таким образом, соотношение растворимостей Co и Fe в TiO_2 соответствует определенным в рамках модели соотношениям значений доли r для этих металлов (доля r реакционно способного Ti больше в системе Co – TiO_2).

Существенное различие в величине k_1 , характеризующей скорость реакции, проявляется в количестве титана, обнаруженном в пленке металла. Так, количество Ti в пленке Fe значительно больше, чем в пленке Co в системе Co – TiO_2 (см. рисунок).

Заключение

Предложена количественная модель взаимодействия в двухслойной системе металл – оксид второго металла для случая реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов. Проведен численный анализ экспериментальных концентрационных распределений компонентов в тонкопленочных поликристаллических системах Co – TiO_2 и Fe – TiO_2 , определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии Co, Fe и титана в условиях вакуумного отжига. Модель может быть распространена на процессы образования структур вида ядро — оболочка [28, 29], а также на процессы окисления наноструктурированных металлов [30, 31], формирование которых сопровождается реакционной взаимодиффузией в условиях ограниченной растворимости компонентов. При этом образуется оболочка из наиболее подвижного компонента. В случае анализа подобных систем модель поз-

воляет определять толщину оболочки и оценивать температурно-временной режим их формирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass / Trans. AIME. 1947. Vol. 171. P. 130 – 142.
2. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary Metallic Systems / Trans. AMIE. 1948. Vol. 175. P. 184 – 190.
3. Sauer F., Freise V. Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung / Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1962. Vol. 66. N 4. P. 353 – 362. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660412>
4. Guy A. G. Reference planes for binary diffusion with variable molar volume / Journal of Materials Science. 1985. Vol. 20. P. 4317 – 4328. <https://doi.org/10.1007/bf00559320>.
5. Boettinger W. J., Guyer J. E., Campbell C. E., et al. Computation of the Kirkendall velocity and displacement fields in a one-dimensional binary diffusion couple with a moving interface / Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2007. Vol. 463. N 2088. P. 3347 – 3373. <https://doi.org/10.1098/rspa.2007.1904>.
6. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981. — 350 с.
7. Kulkarni N., Warmack R. J. Bruce, Radhakrishnan B., et al. Overview of SIMS-Based Experimental Studies of Tracer Diffusion in Solids and Application to Mg Self-Diffusion / J. Phase Equilib. Diffusion. 2014. Vol. 35. N 6. P. 762 – 778. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0344-4>.
8. Tsuji S. Multiphase binary diffusion in infinite and semi-infinite media: Part I. On the determination of interdiffusion coefficients / Metallurgical and Materials Transactions A. 1994. Vol. 25. N 4. P. 741 – 751. <https://doi.org/10.1007/bf02665451>.
9. Paul A., Kodentsov A., van Loo F. J. J. Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples / Zeitschrift für Metallkunde. 2004. Vol. 95. N 10. P. 913 – 920.
10. Александров О. В., Козловский В. В. Моделирование взаимодействия никеля с карбидом кремния при формировании омических контактов / ФТП. 2009. Т. 43. № 7. С. 917 – 923.
11. Молохина Л. А., Роголин В. Е., Филин С. А. и др. Математическая модель роста фаз в двухкомпонентных многофазных системах при изотермическом отжиге / Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1468 – 1475.
12. Zheng J., Hu X., Ren Z., et al. Solid-state reaction studies in Al_2O_3 – TiO_2 system by diffusion couple method / ISIJ International. 2017. Vol. 57. N 10. P. 1762 – 1766. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2017-042>.
13. Ren Z. S., Hu X. J., Li S. Y., et al. Interdiffusion in the Fe_2O_3 – TiO_2 system / Int. J. Miner. Metall. Mater. 2013. Vol. 20. N 3. P. 273. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0723-6>.
14. Mangum J., Podowitz-Thomas S., Nikkel J., et al. Investigating Pb diffusion across buried interfaces in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films via time-of-flight secondary ion mass spectrometry depth profiling / Surf. Interface Anal. 2017. Vol. 49. N 116. P. 973 – 977. <https://doi.org/10.1002/sia.6255>.
15. Silva C., Costa A. R. G., da Silva R., et al. Magnetic and electrical characterization of TiO_2 single crystals co-implanted with iron and cobalt / Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. Vol. 364. P. 106 – 116. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.022>.
16. Dholam R., Patel N., Adami M., et al. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO_2 composite thin films photocatalyst / International Journal of Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. N 13. P. 5337 – 5346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.011>.
17. Sobczyk-Guzendaa A., Owczareka S., Szymanowska H., et al. Iron doped thin TiO_2 films synthesized with the RF PECVD method / Ceramics International. 2015. Vol. 41. N 6. P. 7496 – 7500. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.071>.
18. Самарский А. А. Теория разностных схем. — М.: Наука, 1977. — 656 с.
19. Hu W., Hayashi K., Fukumura T., et al. Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ film / Applied Physics Letters. 2015. Vol. 106. N 22. P. 222403-1 – 222403-5. <https://doi.org/10.1063/1.4921847>.
20. Dai G., Liu S., Liang Y., et al. Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays / Applied Surface Science. 2013. Vol. 264. P. 157 – 161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.160>.
21. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / Science. 2001. Vol. 291. P. 854 – 856. <https://doi.org/10.1126/science.1056186>.
22. Sooda S., Umar A., Mehta S., et al. Highly effective Fe-doped TiO_2 nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds / J. of Colloid and Interface Science. 2015. Vol. 450. P. 213 – 223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.018>.
23. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Герасименко Ю. В. и др. Взаимодействие кобальта и титана с тонкими пленками их оксидов в процессе вакуумного отжига / Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 3. С. 232 – 237.
24. Логачева В. А., Афонин Н. Н., Вахтель В. М. и др. Взаимодействие компонентов в двухслойной пленочной системе Fe – TiO_2 , полученной методом магнетронного распыления / Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 3. С. 345 – 355.
25. Chambers S., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., et al. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO_2 anatase / Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 3467 – 3469. <https://doi.org/10.1063/1.1420434>.
26. Cordischi D., Burriesci N., D'Alba F., et al. Structural characterization of Fe/Ti oxide photocatalysts by X-ray, ESR, and Mössbauer methods / J. Solid State Chem. 1985. Vol. 56. P. 182 – 190. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90055-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90055-6).
27. Sasaki J., Peterson N., Hoshino K. Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO_{2-x}) / J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46. N 11. P. 1267 – 1283. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90129-5).
28. Cyuan-You S., Hwan-Wen L., Hong-Yang L. Kirkendall porosity in barium titanate-strontium titanate diffusion couple / Ceramics International. 2009. Vol. 35. N 7. P. 2951 – 2958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.009>.
29. Wang X., Feng J., Bai Y., et al. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures / Chem. Rev. 2016. Vol. 116. P. 10983 – 11060. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00731>.
30. Klingera L., Rabkinab E. On the nucleation of pores during the nanoscale Kirkendall effect / Materials Letters. 2015. Vol. 161. P. 508 – 510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.004>.
31. Zhang D., Jin C., Li Z., et al. Oxidation behavior of cobalt nanoparticles studied by in situ environmental transmission electron microscopy / Science Bulletin. 2017. Vol. 62. N 11. P. 775 – 778. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.05.003>.

REFERENCES

1. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass / Trans. AIME. 1947. Vol. 171. P. 130 – 142.
2. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary Metallic Systems / Trans. AMIE. 1948. Vol. 175. P. 184 – 190.
3. Sauer F., Freise V. Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung / Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1962. Vol. 66. N 4. P. 353 – 362. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660412>

4. **Guy A. G.** Reference planes for binary diffusion with variable molar volume / *Journal of Materials Science*. 1985. Vol. 20. P. 4317 – 4328. <https://doi.org/10.1007/bf00559320>.
5. **Boettinger W. J., Guyer J. E., Campbell C. E., et al.** Computation of the Kirkendall velocity and displacement fields in a one-dimensional binary diffusion couple with a moving interface / *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2007. Vol. 463. N 2088. P. 3347 – 3373. <https://doi.org/10.1098/rspa.2007.1904>.
6. **Gurov K. P., Kartashkin B. A., Ugaste Yu. E.** Interdiffusion in multiphase metallic systems. — Moscow: Nauka, 1981. — 350 p. [in Russian].
7. **Kulkarni N., Warmack R. J. Bruce, Radhakrishnan B., et al.** Overview of SIMS-Based Experimental Studies of Tracer Diffusion in Solids and Application to Mg Self-Diffusion / *J. Phase Equilib. Diffusion*. 2014. Vol. 35. N 6. P. 762 – 778. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0344-4>.
8. **Tsuiji S.** Multiphase binary diffusion in infinite and semi-infinite media: Part I. On the determination of interdiffusion coefficients / *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994. Vol. 25. N 4. P. 741 – 751. <https://doi.org/10.1007/bf02665451>.
9. **Paul A., Kodentsov A., van Loo F. J. J.** Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples / *Zeitschrift fur Metallkunde*. 2004. Vol. 95. N 10. P. 913 – 920.
10. **Aleksandrov O. V., Kozlovsky V. V.** Simulation of interaction between nickel and silicon carbide during the formation of ohmic contacts / *Semiconductors*. 2009. Vol. 43. N 7. P. 885 – 891. <https://doi.org/10.1134/S1063782609070100> [in Russian].
11. **Molokhina L. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A., et al.** Mathematical model for the growth of phases in binary multiphase systems upon isothermal annealing / *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. N 9. P. 1635 – 1641. <https://doi.org/10.1134/s0036024417090217>.
12. **Zheng J., Hu X., Ren Z., et al.** Solid-state reaction studies in Al_2O_3 – TiO_2 system by diffusion couple method / *ISIJ International*. 2017. Vol. 57. N 10. P. 1762 – 1766. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2017-042>.
13. **Ren Z. S., Hu X. J., Li S. Y., et al.** Interdiffusion in the Fe_2O_3 – TiO_2 system / *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2013. Vol. 20. N 3. P. 273. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0723-6>.
14. **Mangum J., Podowitz-Thomas S., Nikkel J., et al.** Investigating Pb diffusion across buried interfaces in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films via time-of-flight secondary ion mass spectrometry depth profiling / *Surf. Interface Anal.* 2017. Vol. 49. N 116. P. 973 – 977. <https://doi.org/10.1002/sia.6255>.
15. **Silva C., Costa A. R. G., da Silva R., et al.** Magnetic and electrical characterization of TiO_2 single crystals co-implanted with iron and cobalt / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. Vol. 364. P. 106 – 116. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.022>.
16. **Dholam R., Patel N., Adami M., et al.** Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO_2 composite thin films photocatalyst / *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. N 13. P. 5337 – 5346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.011>.
17. **Sobczyk-Guzendaa A., Owczareka S., Szymanowska H., et al.** Iron doped thin TiO_2 films synthesized with the RF PECVD method / *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. N 6. P. 7496 – 7500. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.071>.
18. **Samarsky A. A.** Theory of differential schemes. — Moscow: Nauka, 1977. — 656 p. [in Russian].
19. **Hu W., Hayashi K., Fukumura T., et al.** Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ film / *Applied Physics Letters*. 2015. Vol. 106. N 22. P. 222403-1 – 222403-5. <https://doi.org/10.1063/1.4921847>.
20. **Dai G., Liu S., Liang Y., et al.** Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays / *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 264. P. 157 – 161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.160>.
21. **Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., et al.** Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / *Science*. 2001. Vol. 291. P. 854 – 856. <https://doi.org/10.1126/science.1056186>.
22. **Sooda S., Umar A., Mehta S., et al.** Highly effective Fe-doped TiO_2 nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds / *J. of Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 450. P. 213 – 223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.018>.
23. **Afonin N. N., Logacheva V. A., Gerasimenko Yu. V., et al.** Interaction of cobalt and titanium with a thin films of their oxides during vacuum annealing / *Condensed matter and interphases*. 2013. Vol. 15. N 3. P. 232 – 237 [in Russian].
24. **Logacheva V. A., Afonin N. N., Vakhtel V. M., et al.** Interaction of components in bilayer film system Fe – TiO_2 , obtained by magnetron sputtering / *Condensed matter and interphases*. 2016. Vol. 18. N 3. P. 345 – 355 [in Russian].
25. **Chambers S., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., et al.** Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO_2 anatase / *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79. P. 3467 – 3469. <https://doi.org/10.1063/1.1420434>.
26. **Cordischi D., Burriesci N., D'Alba F., et al.** Structural characterization of Fe/Ti oxide photocatalysts by X-ray, ESR, and Mössbauer methods / *J. Solid State Chem.* 1985. Vol. 56. P. 182 – 190. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90055-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90055-6).
27. **Sasaki J., Peterson N., Hoshino K.** Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO_{2-x}) / *J. Phys. Chem. Solids*. 1985. Vol. 46. N 11. P. 1267 – 1283. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90129-5).
28. **Cyuan-You S., Hwan-Wen L., Hong-Yang L.** Kirkendall porosity in barium titanate-strontium titanate diffusion couple / *Ceramics International*. 2009. Vol. 35. N 7. P. 2951 – 2958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.009>.
29. **Wang X., Feng J., Bai Y., et al.** Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures / *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 10983 – 11060. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00731>.
30. **Klingera L., Rabkinab E.** On the nucleation of pores during the nanoscale Kirkendall effect / *Materials Letters*. 2015. Vol. 161. P. 508 – 510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.004>.
31. **Zhang D., Jin C., Li Z., et al.** Oxidation behavior of cobalt nanoparticles studied by in situ environmental transmission electron microscopy / *Science Bulletin*. 2017. Vol. 62. N 11. P. 775 – 778. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.05.003>.