

05.3

## Релаксация напряжений в кристаллах $\text{CrSi}_2$ , выращенных в условиях невесомости из расплава Zn системы Cr–Si–Zn

© Е.В. Калашников<sup>2,1</sup>, В.Н. Гурин<sup>1</sup>, С.П. Никаноров<sup>1</sup>, М.А. Яговкина<sup>1</sup>, Л.И. Деркаченко<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Московский государственный областной университет, Мытищи, Московская обл., Россия

E-mail: ekevkalashnikov1@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 марта 2019 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2019 г.

Принято к публикации 3 апреля 2019 г.

Приводятся и анализируются экспериментальные данные по исследованию микрокристаллов  $\text{CrSi}_2$ , выращенных в условиях невесомости из расплава Zn системы Cr–Si–Zn методом массовой кристаллизации и помещенных в земные условия. Обнаружены новые свойства таких кристаллов.

**Ключевые слова:** кристаллизация, невесомость, кристаллическая структура, релаксация, избыточное напряжение, дефекты, решеточные константы.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47960.17765

Эксперименты показывают, что кристаллизация в условиях невесомости (космический аппарат „Фотон“, программа „Сплав“) и в земных условиях существенно различается [1–8]. Процессы кристаллизации в невесомости активно изучаются [6,7]. Но что происходит спустя время с кристаллами, выращенными в условиях невесомости и возвращенными в земные условия, пока неизвестно. Поэтому цель настоящей работы состоит в контроле кристаллов  $\text{CrSi}_2$ , выращенных в условиях невесомости и возвращенных на Землю, не только сразу по возвращении, но и через различные промежутки времени.

Нами были предприняты попытки отслеживать состояние кристаллов первое время. Это было связано со следующими двумя причинами [1,2].

1. Микротвердость кристаллов существенно различалась:  $H_V = 1200 \pm 150$  GPa в условиях невесомости и  $H_V = 1450 \pm 150$  GPa в земных условиях.

2. Размеры микрокристаллов, выращенных в условиях невесомости ( $\sim 600 \mu\text{m}$ ), в 1.5–2 раза превышали размеры микрокристаллов, выращенных таким же методом на Земле ( $\sim 300 \mu\text{m}$ ).

Эти факты указывают на два очень важных свойства кристаллов, выращенных в условиях невесомости и в литературе не отмеченных. Кристаллы, выращенные в условиях невесомости и затем помещенные в земные условия, во-первых, имеют большее количество дефектов (чем кристаллы, выращенные в земных условиях), а во-вторых, находятся в напряженном состоянии. Тогда в земных условиях можно ожидать релаксацию кристаллов в состояние с меньшей внутренней энергией. В таком случае наиболее ожидаемыми каналами релаксации для снятия напряженного состояния будут возникновение дислокаций (I) или диффузия дефектов (II).

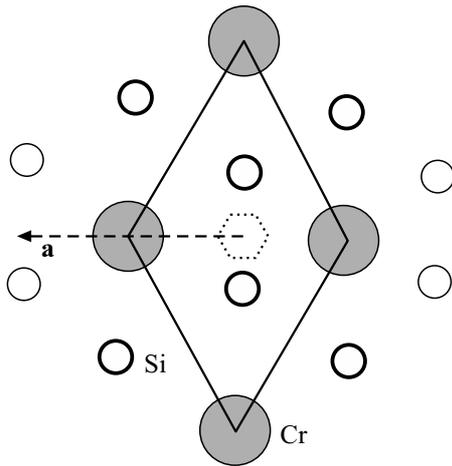
I. Например, в нитевидных кристаллах порядок времени релаксации напряжений через возникновение дис-

локаций  $\tau \sim 10$  s [9]. Так что кристаллы, выращенные в условиях невесомости и возвращенные на Землю, должны были релаксировать к минимальным напряжениям достаточно быстро. Однако за первые пять лет наблюдений за этими кристаллами никаких изменений не обнаружено (см. таблицу, столбцы 4 и 5). Кроме того, пластическое течение кристалла  $\text{CrSi}_2$  оказывается возможным только при температуре, большей  $800^\circ\text{C}$  [10]. Наши кристаллы хранились при комнатной температуре. Это предполагает, что канал релаксации напряжений микрокристаллов через возникновение дислокаций не работает. В таком случае можно ожидать, что в релаксации напряженного состояния будет реализован диффузионный механизм перемещения дефектов в виде вакансий по подрешетке Cr и/или Si. [Слоистая структура микрокристалла  $\text{CrSi}_2$  [11] обладает достаточно рыхлым строением (см. рисунок), допускающим такие вакансии. Это следует из таблицы, данные которой свидетельствуют о том, что в изменении размеров микрокристаллов задействованы *a*- и *c*-направления. Структура содержит три гексагональных слоя, которые повернуты относительно друг друга на  $60^\circ$ . Каждый слой (плоскость (001)) состоит из повторяющихся атомных рядов с последовательностью Cr–Si–Si–Cr. В гексагональном слое атомы Cr имеют шесть ближайших соседей из атомов Si. В свою очередь атом Si координирован тремя атомами Cr и тремя атомами Si].

II. Порядок времени релаксации напряжений через диффузию дефектов  $\tau \sim (L^2/D_{\text{Si}}) \sim 10^8 - 10^9$  s. Это следует из того, что вакансии, например, в подрешетке кремния при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  будут контролироваться очень малым коэффициентом самодиффузии кремния  $D_{\text{Si}} \sim 10^{-32}$   $\text{m}^2/\text{s}$  [12]. Тогда порядок времени релаксации избыточного напряжения, вызванного перемещениями вакансий, будет определяться минимальным расстоянием  $L \sim 10^{-3} = 0.4440 - 0.4430$  nm, равным из-

Параметры кристаллической решетки микрокристаллов  $\text{CrSi}_2$ 

Постоянные решетки	Табличные значения [10,11]	Кристаллы, выращенные в капсулах в земных условиях [1,2]	В условиях невесомости [1,2]	Кристаллы, возвращенные из условий невесомости на Землю	
				спустя 5 лет	спустя 30 лет
1	2	3	4	5	6
$a$ , nm	0.4428	0.4431(2)	0.4440(3)	0.4441(2)	0.4430(2)
$c$ , nm	0.6369	0.6369(4)	0.6398(9)	0.6398(3)	0.6370(3)



Гексагональный слой  $\text{CrSi}_2$ . Кристаллографическая плоскость (001). Ось  $c$  проходит нормально к вектору  $a$  решетки через центр шестиугольника и нормально к плоскости (001). Каждый следующий слой находится на расстоянии  $c/3$  и повернут относительно предыдущего на  $60^\circ$ .

менению постоянной решетки  $a$  (см. таблицу, столбцы 4 и 6).

По прошествии почти 30 лет ( $\tau \sim 10^9$  s) были проведены очередные измерения структуры микрокристаллов. Были обнаружены существенные изменения в кристаллах, выращенных в условиях невесомости.

Процедурам измерения свойств кристаллов предшествовали стандартные операции их подготовки. Кристаллы  $\text{CrSi}_2$ , выращенные в земных условиях и условиях невесомости в жидком Zn в кварцевой ампуле, выделяли из металлического слитка Zn путем растворения слитка в соляной кислоте. Для удаления остатков кислоты выделенные кристаллы промывались спиртом и водой. Детальное описание выделения и обработки кристаллов приведено в [1,2]. Все кристаллы хранились в бумажных файлах при комнатной температуре в изолированном от света и механических воздействий контейнере. Кристаллы  $\text{CrSi}_2$  для рентгеновских исследований готовились стандартно на начальной, промежуточной и конечной (спустя 30 лет после первого изучения) стадиях изучения кристаллов для порошковой дифрактометрии. Каждый раз проводился помол исходных образцов (кристаллов) на вибрмельнице в течение 15 min.

Подготовленные образцы исследовались на порошковом рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия). Результаты последних измерений приведены в столбце 6 таблицы.

Как видно из таблицы, микрокристаллы, выращенные в условиях невесомости, практически полностью вернулись в состояние, характерное для микрокристаллов, выращенных в условиях Земли.

Таким образом, можно сделать следующие основные выводы.

1. Кристаллы  $\text{CrSi}_2$ , выращенные в условиях невесомости из расплава Zn системы Cr–Si–Zn методом массовой кристаллизации и помещенные в земные условия, обладают избыточным напряжением.

2. Избыточное напряжение релаксирует в течение времени  $\tau \sim 10^9$  s.

## Благодарности

Рентгенодифракционные измерения выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

## Финансирование работы

Работа выполнена при (частичной) финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI62117X0018) в рамках исследований по теме 9.7 (0040-2014-0007).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Gurin V.N., Derkatchenko L.I., Nikanorov S.P. // Proc. AIAA/IKI Microgravity Science Symp. (Moscow, 13–17 May 1991). Washington: AIAA, 1991. P. 134–137.
- [2] Gurin V.N., Nikanorov S.P., Regel L.L., Derkachenko L.I. // Centrifugal materials processing / Eds L.L. Regel, W.R. Wilcox. N.Y.: Plenum Press, 1997. P. 197–202.
- [3] Стрелов В.И., Куранова И.П., Захаров Б.Г., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 863–890.
- [4] Kundrot C.E., Judge R.A., Pusey M.L., Snell E.H. // Cryst. Growth Design. 2001. V. 1. N 1. P. 87–99.

- [5] *Takahashi T., Ohuchi H., Nomura R., Okuda Y.* // *Sci. Adv.* 2015. V. 1. N 9. P. e1500825 (1–5).
- [6] *Vonortas N.S.* Protein crystallization for drug development: Final Report NASA. 2015. 30 p.
- [7] *Hayakawa Y., Kumar V.N., Arivanandhan M., Rajesh G., Koyama T., Momose Y., Sakata K., Ozawa T., Okano Y., Inatomi Y.* // *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* 2017. V. 34. N 1. P. 340111 (1–11).
- [8] *Шульпина И.Л., Захаров Б.Г., Парфеньев Р.В., Фарбитейн И.И., Серебряков Ю.А., Прохоров И.А.* // *ФТТ.* 2012. Т. 54. В. 7. С. 1264–1268.
- [9] *Петров Ю.В., Бородин И.Н.* // *ФТТ.* 2015. Т. 57. В. 2. С. 336–341.
- [10] *Inui H., Moriwaki M., Ando S., Yamaguchi M.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. V. 239–240. P. 63–68.
- [11] <http://aflowlib.duke.edu/users/egossett/lattice/struk/c40.html>
- [12] *Südkamp T., Bracht H.* // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. N 12. P. 125208.