УДК 539.25: 620.18

## НАНОТОНКИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ С РОТАЦИОННЫМ ИСКРИВЛЕНИЕМ РЕШЁТКИ ВОКРУГ ТРЁХ ВЗАИМНО ПЕРПЕНДИКУЛЯРНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ В. Б. Малков<sup>1</sup>, академик РАН Г. П. Швейкин<sup>2</sup>, С. В. Плаксин<sup>1,\*</sup>, В. Г. Пушин<sup>3</sup>, А. В. Малков<sup>4</sup>, О. В. Малков<sup>4</sup>, Б. В. Шульгин<sup>5</sup>

### Поступило 24.06.2019 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции исследованы нанотонкие пространственные диссипативные структуры (ПДС), полученные термоградиентной обработкой аморфной плёнки селена путём одностороннего нагрева её нижней поверхности при T=413 К. Установлено, что полученные нанотонкие ПДС гексагонального селена обладают специфическим искривлённым габитусом и нелинейной веерообразной системой изгибных контуров на их электронно-микроскопическом изображении; решётка нанотонких ПДС испытывает упругопластическое ротационное искривление вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений; углы ротации решётки нанотонких ПДС гексагонального селена достигают: вокруг [001] 25°, вокруг направления, перпендикулярного [001] и лежащего в плоскости аморфной плёнки, 32°, вокруг направления, перпендикулярного первым двум и не лежащего в плоскости аморфной пленки, 35°.

*Ключевые слова*: диссипативная структура, гексагональный селен, решётка, ротационное искривление. **DOI**: https://doi.org/10.31857/S0869-56524886619-623

Формирование диссипативных структур с ротационным искривлением решётки в аморфной плёнке может быть осуществлено методом взрывной кристаллизации [1] или термоградиентной обработкой аморфной плёнки путём одностороннего нагрева её нижней поверхности [2, 3]. Ротационное искривление решётки диссипативных структур, сформировавшихся в аморфной плёнке, достигает 100 град/мкм [4]. Высокая скорость формирования диссипативных структур в аморфной плёнке при взрывной кристаллизации, несколько десятков метров в секунду [1], не позволяет получать диссипативные структуры заданных размеров и, соответственно, проводить исследования структур с заданными размерами методами электронной микроскопии и электронографии [5, 6].

Принимая во внимание вышеизложенное, формирование нанотонких пространственных диссипативных структур (ПДС) гексагонального селена с ротационным искривлением решётки и заданными размерами осуществлялось термоградиентной обработкой аморфной плёнки путём одностороннего нагрева её нижней поверхности [2, 3].

Характерной деталью электронно-микроскопических изображений нанотонких ПДС с ротационным искривлением решётки являются системы изгибных контуров [2–4]. Появление системы изгибных контуров на электронно-микроскопическом изображении нанотонкой ПДС обусловлено или её изгибом как целого, или изгибом её решётки [2, 3].

При термоградиентной обработке аморфной плёнки селена путём нагрева её нижней поверхности при T=413 К в аморфной плёнке формируются нанотонкие ПДС гексагонального селена, обладающие специфическим искривлённым габитусом, на электронно-микроскопическом изображении которых присутствует нелинейная веерообразная система изгибных экстинкционных контуров (рис. 1а).

После завершения термоградиентной обработки аморфной плёнки производилась закалка нанотонких ПДС гексагонального селена путём охлаждения аморфной плёнки на воздухе. В процессе закалки нанотонких ПДС гексагонального селена, сформировавшихся в аморфной плёнке, происходит фиксация структурных дефектов решётки нанотонких ПДС — атомов и вакансий, смещённых из своих равновесных положений. При резком изменении температуры нанотонкой ПДС в ней сохраняется концентрация неравновесных структурных дефектов [7], соответствующая температуре односторон-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> ЗАО НПЦ "Росна", Екатеринбург

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>\*</sup>E-mail: Plaksin@ihte.uran.ru

Номера рефлексов	Межплоскостные расстояния Эксперимент (Å)	Межплоскостные расстояния Теория (Å)	Индексы Миллера	
рефленсев	Skelleplimetil (11)		ттынери	
1	2,977	2,975	$\overline{1}01\overline{1}$	
2	2,976	2,975	$01\overline{1}\overline{1}$	
3	2,186	2,167	1120	
4	2,046	2,060	1102	

**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния и индексы Миллера для микроэлектронограммы от "левой" части нанотонкой ПДС гексагонального селена с искривлённым габитусом





**Рис. 1.** Микрофотография нанотонкой ПДС гексагонального селена с искривлённым габитусом и нелинейной веерообразной системой изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (а); микроэлектронограммы от "левой" (б) и "правой" (в) периферийных частей нанотонкой ПДС. JEM-200CX "JEOL" Ltd, Япония.

него нагрева нижней поверхности аморфной плёнки селена. Закалка неравновесных структурных дефектов позволяет нанотонкой ПДС оставаться устойчивой, её структура как бы "замораживается" и приобретает возможность существования без обмена энергией и веществом с внешней средой. Закалка неравновесных структурных дефектов завершает формирование в аморфной плёнке нанотонких ПДС гексагонального селена. После закалки нанотонкие ПДС, сформировавшиеся в аморфной плёнке, обладают всеми признаками нанотонких кристаллов.

При микродифракционных исследованиях [5] нанотонких ПДС гексагонального селена с искривлённым габитусом (рис. 1а) от периферийных частей нанотонких ПДС получены микроэлектронограммы (рис. 1б, в). От "левой" части нанотонкой ПДС гексагонального селена получена микроэлектронограмма, представленная на рис. 1б. От "правой" части

Номера рефлексов	Межплоскостные расстояния Эксперимент (Å)	Межплоскостные расстояния Теория (Å)	Индексы Миллера
1	2,977	2,975	1011
2	2,977	2,975	$\overline{1}10\overline{1}$
3	2,046	2,060	0112
4	2,180	2,167	$2\overline{1}\overline{1}0$

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния и индексы Миллера для микроэлектронограммы от "правой" части нанотонкой ПДС гексагонального селена с искривлённым габитусом

нанотонкой ПДС получена микроэлектронограмма, представленная на рис. 1в.

В табл. 1 приведены результаты расчёта микроэлектронограммы от "левой" части нанотонкой ПДС гексагонального селена (рис. 16). В табл. 2 приведены результаты расчёта микроэлектронограммы от "правой" части нанотонкой ПДС гексагонального селена (рис. 1в).

Результаты расчёта микроэлектронограмм (рис. 16, в) позволяют определить их положение в обратной решётке нанотонкой ПДС гексагонального селена (рис. 2). Положение микроэлектронограмм от "левой" и "правой" частей нанотонкой ПДС гексагонального селена в её обратной решётке характеризуется зеркальной симметрией (рис. 2). Расчёты, выполненные по стандартным кристаллографическим формулам, позволяют установить, что решётка исследуемых нанотонких ПДС гексагонального селена с искривлённым габитусом (рис. 1а) испытывает упругопластическое ротационное искривление вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений: вокруг [001], совпадающего с наименьшим размером нанотонкой ПДС, вокруг направления, перпендикулярного [001] и лежащего в плоскости аморфной плёнки, и вокруг направления, перпендикулярного первым двум (рис. 1а).

На упругопластический характер ротационного искривления решётки нанотонких ПДС, формирующихся в аморфной плёнке селена, указывают, с одной стороны, особенности их изгибных экстинкционных контуров. Действительно, изгибные экстинкционные контуры нанотонкой ПДС гексагонального селена (рис. 1а) в их периферийной части являются прерывистыми. С другой стороны, высокие значения углов ротационного искривления решётки нанотонкой ПДС вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений исключают чисто упругий характер ротационного искривления её решётки.

В итоге электронно-микроскопических и микродифракционных исследований установлено, что нанотонкая ПДС гексагонального селена (рис. 1а) находится в неравновесном состоянии и её решётка испытывает упругопластическое ротационное ис-



**Рис. 2.** Обратная решётка гексагонального селена и положение микроэлектронограмм от "левой" и "правой" периферийных частей нанотонкой ПДС гексагонального селена с искривлённым габитусом (рис. 1а).

кривление вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений. Углы ротации решётки данной нанотонкой ПДС гексагонального селена составляют: вокруг [001] 25° (рис. 2), вокруг, направления, перпендикулярного [001] и лежащего в плоскости аморфной плёнки, 32°, вокруг направления, перпендикулярного первым двум, 35°.

Микродифракционные исследования нанотонких ПДС гексагонального селена с искривлённым габитусом позволяют не только фиксировать упругопластическое ротационное искривление их решётки вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений, но и выявить зеркальную симметрию положения микроэлектронограмм от "левой" и "правой" частей нанотонких ПДС в их обратной решётке (рис. 2) и, соответственно, зеркальную симметрию положения микроэлектронограмм в обратном пространстве нанотонких ПДС гексагонального селена [8].

Поскольку вращение обратной решётки нанотонкой ПДС гексагонального селена (рис. 2) является результатом ротации прямой решётки нанотонкой ПДС, или ротации макромолекул селена – структурных единиц, образующих решётку нанотонкой ПДС гексагонального селена, постольку кооперативные движения структурных единиц нанотонкой ПДС гексагонального селена представляют собой кооперативные ротации макромолекул селена вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений.

Таким образом, формирование нанотонких ПДС гексагонального селена с упругопластическим ротационным искривлением решётки вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений происходит в аморфной плёнке при её термоградиентной обработке одностороннем нагреве нижней поверхности аморфной плёнки с последующей закалкой путём охлаждения на воздухе — и является результатом выполнения всех необходимых и достаточных условий формирования нанотонких ПДС [9], а именно:

 а) нанотонкие ПДС с искривлённым габитусом формируются в термодинамически открытой системе,

б) система удалена от равновесия,

в) система описывается нелинейными уравнениями,

в) формирование нанотонких ПДС гексагонального селена — результат кооперативного движения структурных единиц их решётки — кооперативной ротации макромолекул селена вокруг трёх взаимно перпендикулярных направлений.

**Благодарности.** Эксперименты по формированию нанотонких пространственных диссипативных

структур гексагонального селена проведены в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" Института физики металлов УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // Успехи физических наук. Взрывная кристаллизация аморфных веществ. 1989. Т. 157. Вып. 2. С. 311–338.
- 2. Патент РФ 2 637 396. Способ получения диссипативных структур. / Малков В.Б., Николаенко И.В., Швейкин Г.П., Малков А.В., Пушин В.Г., Шульгин Б.В., Малков О.В., Плаксин С.В. Опубл. 04.12.2017. Бюл. № 34.
- Малков В.Б., Николаенко И.В., Швейкин Г.П., Пушин В.Г., Малков А.В., Малков О.В., Шульгин Б.В. Формирование диссипативных структур в аморфной плёнке // ДАН. 2018. Т. 478. № 5. С. 543–545.
- 4. *Квеглис Л.И., Кашкин В.Б.* Диссипативные структуры в тонких нанокристаллических пленках / Сибирский федеральный университет: Проспект, 2015. 204 с.
- 5. *Хирш П. и др*. Электронная микроскопия тонких кристаллов / Пер. с англ. под ред. Л.М. Утевского. М.: Мир, 1968. 574 с.
- 6. Патент РФ 2 534 719. Способ диагностики реальной структуры кристаллов / Малков В.Б., Николаенко И.В., Швейкин Г.П., Малков А.В., Пушин В.Г., Малков О.В., Шульгин Б.В. Опубл. 10.12.2014. Бюл. № 34.
- 7. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах / Пер. с англ. Темкина Д.Е. и Эстрина Э.И., под ред. Любова Б.Я. М.: Мир, 1966. 283 с.
- Вайнштейн Б.К., Звягин Б.Б. Об отражении в обратном пространстве симметрии обратной решетки // Кристаллография. 1963. Т. 8. Вып. 2. С. 147–157.
- Асхабов А.М. Кристаллогенезис и эволюция системы "кристалл-среда" / Отв. ред. академик РАН Н.П. Юшкин. Санкт-Петербург: Наука, 1993. 154 с.

# NANOTONE SPATIAL DISSIPATIVE STRUCTURES WITH ROTATIONAL CURVING OF THE GRID AROUND THREE MUTUALLY PERPENDICULAR DIRECTIONS

V. B. Malkov<sup>1</sup>, Academician of RAS G. P. Shveikin<sup>2</sup>, S. V. Plaksin<sup>1</sup>, V. G. Pushin<sup>3</sup>, A. V. Malkov<sup>4</sup>, O. V. Malkov<sup>4</sup>, B. V. Shulgin<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Institute of the High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>3</sup> M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>4</sup>ZAO NPTs ROSNA, Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>5</sup> Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

#### Received June 24, 2019

Transmission electron microscopy and microdiffraction have been used to investigate nanothin spatial dissipative structures (SDS) obtained by thermogradient processing of an amorphous selenium film by one-sided heating of its lower surface at T=413 K. It has been established that the obtained nanothin SDS of hexagonal selenium possess a specific curved habit and a nonlinear fan-shaped system of bending contours in their electron-microscopic image; the lattice of nanothin SDS undergoes an elastic-plastic rotational curvature around three mutually perpendicular directions; the lattice rotation angles of nanothin SDS hexagonal selenium reach: around [001], 25°, around the direction perpendicular to [001] and lying in the plane of the amorphous film 32°, around the direction perpendicular to the first two and not lying in the plane of the amorphous film 35°.

Keywords: dissipative structure, hexagonal selenium, lattice, rotational curvature.