

ФАЗОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СПЛАВА TiSi_2 , СПЕЧЁННОГО МЕТОДОМ SPS: АНАЛИЗ XRD

Бекпулатов Илхом Рустамович¹, Нормаматов Абдусаттор Маматраимович²,
Игамов Бахром Джураевич³, Камардин Алексей Иванович⁴

¹Доктор физ-мат наук (DSc), доцент Каршинского государственного университета, проректор по научной работе и инновациям 180119, г. Карши, Республика Узбекистан

²Базовый докторант Каршинского государственного университета 180119, г. Карши, Республика Узбекистан

³Кандидат физ-мат наук, доцент старший научный сотрудник Конструкторского бюро и научно-технического центра опытного производства Академии наук Республики Узбекистан

⁴Кандидат физ-мат наук, доцент старший научный сотрудник Конструкторского бюро и научно-технического центра опытного производства Академии наук Республики Узбекистан

¹E-mail: bekpulatov.ir@qarshidu.uz, ¹ORCID: 0000-0001-7955-3932

²E-mail: normamatovsattor522@gmail.com, ²ORCID: 0009-0001-9441-2713

³E-mail: igamov_bd@mail.ru, ³ORCID: 0009-0005-6465-1384

⁴E-mail: kadmon@bk.ru, ⁴ORCID: 0000-0002-7972-9798

Аннотация: Фазовый состав и кристаллическая структура сплава TiSi_2 были изучены с использованием рентгеновской дифракции (XRD) с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). При обработке методом Spark Plasma Sintering (SPS) при 950°C формируется орторомбическая метастабильная фаза TiSi_2 , о чём свидетельствуют дифракционные пики с широкой половинной шириной и низкой интенсивностью, указывающие на небольшой размер кристаллитов и высокую микроструктурную деформацию. При 1150°C образуется тетрагональная термодинамически стабильная монофазная TiSi_2 , о чём свидетельствуют узкие и интенсивные пики, отражающие высокую степень кристаллизации и снижение внутренних деформаций. Расчёты по формуле Шеррера показывают, что размер кристаллитов составляет 10–95 нм. Результаты XRD демонстрируют, что переход от метастабильной фазы к стабильной связан с активацией диффузии атомов при высокой температуре.

Ключевые слова: TiSi_2 , Spark Plasma Sintering (SPS), XRD, фазовая трансформация, метастабильная фаза, размер кристаллита, микроструктурное напряжение, интерметаллическое соединение.

Титановые силициды, в частности TiSi_2 , обладают высокой электрической проводимостью, термической стабильностью и низким удельным сопротивлением, что делает их важными интерметаллическими соединениями в микроэлектронике и высокотемпературных конструкционных материалах. Фазовый состав и кристаллическая структура TiSi_2 напрямую зависят от условий синтеза, особенно от температуры и кинетики диффузии, и определяют функциональные свойства материала [1–5]. Метод Spark Plasma Sintering (SPS) позволяет за короткое время получать плотные материалы с высокой фазовой чистотой благодаря совместному воздействию высокой температуры, импульсного электрического тока и механического давления [6–7]. В настоящей работе изучались механизмы формирования, фазовая эволюция и изменения кристаллической структуры сплава TiSi_2 при SPS при 950 °C и 1150 °C с использованием рентгеновской дифракции (XRD).

Фазовый состав и кристаллическая структура сплава TiSi_2 были изучены методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) после обработки методом Spark Plasma Sintering (SPS) при 950 °C и 1150 °C.

При 950 °C формируется орторомбическая метастабильная фаза TiSi_2 , что подтверждается дифракционными пиками при $2\theta \approx 28,9^\circ, 33,2^\circ, 36,1^\circ, 41,3^\circ$ и $49,6^\circ$, индексированными на плоскости (020), (021), (131), (200) и (151). Пики характеризуются низкой интенсивностью и широкой половинной шириной (FWHM), что указывает на малый размер кристаллита и высокий уровень микроструктурного напряжения. Эти особенности объясняются ограниченной подвижностью атомов, неполным завершением твердофазных реакций и высоким значением свободной энергии Гиббса.

При 1150 °C образуется тетрагональная термодинамически стабильная монофазная TiSi_2 . Основные дифракционные пики наблюдаются при $2\theta \approx 34,1^\circ, 37,8^\circ, 40,2^\circ, 53,1^\circ$ и $63,5^\circ$, индексированные на плоскости (101), (110), (111), (200) и (211). Пики отличаются высокой интенсивностью и узкой половинной шириной, что свидетельствует о значительном росте кристаллита, снижении внутреннего микронапряжения и высокой упорядоченности кристаллической решетки.

Усиление и сужение дифракционных пиков отражает активизацию кинетики кристаллизации: синергетическое воздействие высокой температуры, импульсного электрического тока и механического давления в процессе SPS резко ускоряет диффузию атомов. В этих условиях система переходит от метастабильной к термодинамически

стабильной фазе в соответствии с принципом минимизации свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Дополнительно, в спектре XRD не выявлены пики, соответствующие другим интерметаллическим соединениям системы Ti–Si (Ti_5Si_3 , TiSi) или оксидным фазам (TiO_2 , SiO_2), что подтверждает высокую фазовую чистоту и химическую стабильность синтезированного монофазного TiSi_2 (Рис. 1–2).

Расчеты по формуле Шеррера показывают, что размер кристаллита составляет 10–95 нм, что хорошо согласуется с данными SEM и подтверждает рост кристаллитов и высокую упорядоченность структуры при 1150 °C. Узкие и симметричные дифракционные пики, наблюдаемые для образцов TiSi_2 , спечённых при 1150 °C, свидетельствуют о минимальном уровне внутренних напряжений и микроструктурного деформационного поля. По расчетам по формуле Шеррера средний размер кристаллита составляет 10–95 нм, что хорошо согласуется с данными SEM и подтверждает рост кристаллитов и высокую упорядоченность структуры.

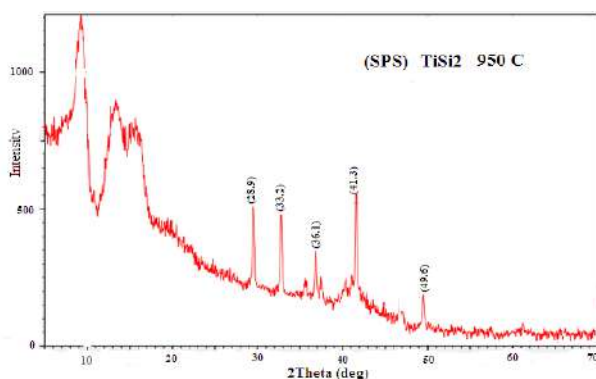


Рис. 1. XRD-спектр TiSi_2 , характерный для метастабильной фазы при 950 °C.

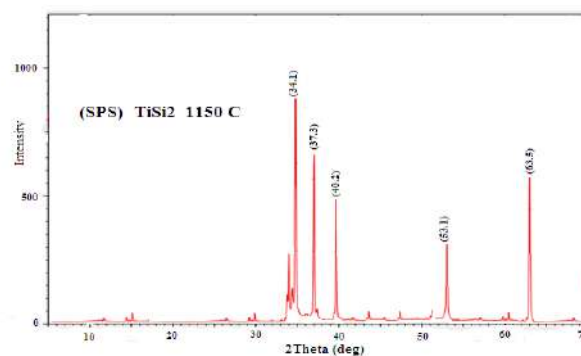


Рис. 2. XRD-спектр TiSi_2 , характерный для термодинамически стабильной фазы при 1150 °C.

Отсутствие выраженной текстуры в дифракционных спектрах указывает на изотропную и однородную кристаллическую структуру материала. Фазовая трансформация в диапазоне температур 950–1150 °C объясняется активацией атомной диффузии при высоких температурах и в условиях SPS, что приводит к переходу от метастабильной фазы к термодинамически стабильной, монофазной структуре TiSi_2 .

Литература

- [1] Banerjee, S.; Mohapatra, S.K.; Misra, M. Water Photooxidation by TiSi_2 – TiO_2 Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 12643–12649.
- [2] Pelleg, J.; Sade, G. $\text{TiB}_2/\text{TiSi}_2$ bilayer fabrication by various techniques: Structure and contact properties. *Phys. B Condens. Matter* 2006, 371, 20–34.

- [3] Ritterskamp, P.; Kuklya, A.; Stkamp, M.-A.; Kerpen, K.; Weidenthaler, C.; Demuth, M. A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation—Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7770–7774.
- [4] Liu, J.; Bai, Y.; Chen, P.; Cui, N.; Yin, H. Reaction synthesis of TiSi₂ and Ti₅Si₃ by ball-milling and shock loading and their photocatalytic activities. *J. Alloys Compd.* 2013, 555, 375–380.
- [5] Shon, I.-J.; Park, H.-K.; Kim, H.-C.; Yoon, J.-K.; Hong, K.-T.; Ko, I.-Y. One-step synthesis and densification of nanostructured TiSi₂–SiC composite from mechanically activated (TiC + 3Si) powders by high-frequency-induced heated combustion. *Scr. Mater.* 2007, 56, 665–668.
- [6] Lin, Y.; Zhou, S.; Liu, X.; Sheehan, S.; Wang, D. TiO₂/TiSi₂ Heterostructures for High-Efficiency Photoelectrochemical H₂O Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 2772–2773.
- [7] Chu, D.; Zhang, C.; Yang, P.; Du, Y.; Lu, C. WS₂ as an Effective Noble-Metal Free Cocatalyst Modified TiSi₂ for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation. *Catalysts* 2016, 6, 136.