Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

УДК 532.61.08; 532.612

Оригинальная статья

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МОНОКРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ СО СВИНЦОМ

А.Х. Дышекова¹, А.М. Кармоков¹, А.И. Хасанов², Р.М. Калмыков¹, З.В. Шомахов¹

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет

им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского 173

²ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова»

364093, Россия, Чеченская Республика, Грозный, ул. Шерипова, 32

aminatdh@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.115

Аннотация: Методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа исследована межфазная граница раздела жидкого свинца с хлоридом натрия после охлаждения и разрыва контакта. На поверхностях разрыва образцов обнаружено накопление поверхностно-активных примесей, содержащихся как объеме свинца, так и в хлориде натрия. Как показывают результаты рентгеноспектрального анализа, содержание примесей на поверхности подложки хлорида натрия превышает объемное содержание на несколько порядков. На поверхности свинца также наблюдается значительное накопление примесей кремния и индия. В исследованных образцах наблюдается анизотропия растекания жидкого свинца по поверхности монокристаллов хлорида натрия. Линия разрыва, затвердевшей капли свинца с монокристаллической поверхностью хлорида натрия ориентации (110), заметно отклоняются от круга. Кроме того, на электронно-микроскопическом изображении межфазной поверхности свинца после отрыва от подложки хлорида натрия ориентации (100), наблюдаются участки в виде «сигары», в которых обнаружено накопление примесей. Данные участки имеют ориентации, совпадающие с кристаллографическим направлением подложки.

Ключевые слова: свинец, хлорид натрия, электронная микроскопия, межфазная граница, рентгеноспектральный анализ.

1. Введение

Свинец высокой и особой чистоты находит широкое применение в энергетических установках, в частности, в качестве теплоносителя в атомных реакторах [1], а также в некоторых технологиях современной микроэлектроники. Для очистки свинца используют различные адсорбенты [2], например, соли щелочных металлов. Добавление этих солей в небольших количествах в расплав свинца позволяет адсорбировать на межфазную границу те или иные примеси, содержащиеся в жидкости. В связи с этим, исследования межфазных взаимодействий жидкого свинца с твердыми щелочно-галогенидными кристаллами дает возможность определить характер таких взаимодействий. В работах [3, 4] были исследованы температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом чистых щелочно-галогенидных монокристаллов и рассчитаны энергетические характеристики межфазной границы. В продолжение этих работ, методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии, проведены исследования состава межфазного слоя на границе

монокристаллов хлорида натрия со свинцом после отрыва затвердевшей капли от поверхности монокристалла, а также характер растекания свинца по монокристаллической поверхности.

2. Методика эксперимента и описание результатов

Для исследования состава межфазного слоя на границе раздела монокристалл хлорида натрия – свинец, рабочая камера предварительно откачивалась до давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, после чего в камеру напускался аргон особой чистоты. Вся система нагревалась до температуры 900 К и выдерживалась в течение 40 минут. После охлаждения системы до комнатной температуры закристаллизованный свинец отрывали от монокристаллической подложки. Полученные таким образом поверхности разрыва кристалла и свинца исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan с микрозондом EDX.

Элементный состав границы раздела (зоны разрыва) определяли интегрально по поверхности *NaCl* (см. рис. 1 а) и в нескольких точках, одна из которых представлена на рис 1 б, которая попадает на частицу свинца вблизи межфазной границы.

На рис. 2 и рис. 3 представлены суммарные спектры, соответствующие рис. 1 а и рис. 1 б. Как видно из рис. 2, в спектре полученном от поверхности *NaCl* обнаруживаются только основные элементы *Pb*, *Na*, *Cl*, а также кислород и мышьяк. Очевидно, кислород окисляет свинец на воздухе, а мышьяк содержащийся в свинце в качестве примеси сегрегирует на межфазную границу в большом количестве. В данном случае, остальные примеси присутствующие в свинце не фиксируются, так как их содержание на общей поверхности ниже предела чувствительности прибора. Согласно ГОСТ 3778-65 содержание мышьяка в свинце составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

При исследовании состава в микрообъеме (соответствующей точке 19) обнаруживаются и другие элементы содержащиеся в свинце, такие как олово, сурьма и серебро. По видимому, эти элементы также как и мышьяк, сегрегируют на межфазную границу. Следует отметить, что содержание мышьяка на поверхности разрыва превышает в два раза максимально допустимое содержание этого элемента в исходном свинце.

Кроме того, исследование элементного состава поверхности разрыва по подложке вне частиц свинца, показывает, что в результате сегрегации на межфазной границе накапливаются в большом количестве кремний и индий. Эти элементы содержатся только в хлориде натрия. Согласно сертификату качества массовая доля примесей кремния и индия в хлориде натрия составляют $5 \cdot 10^{-4}$ % и $2 \cdot 10^{-6}$ %. На рис. 4 знаком «+» показаны точки исследования состава (точка 6-1-1).

Рис. 1. Изображение участка поверхности с частицами свинца: а – многослойное, б – участка в точке 19.

Рис. 2. Суммарный спектр состава поверхности показанной на рис. 1 а. Здесь и далее аппаратная ошибка в пределах 0,1 %.

В Таблице 1 представлены результаты спектрального анализа в различных точках поверхности.

При рассмотрении следа капли свинца на поверхности монокристаллов с кристаллографической ориентацией (100) и (110) обнаружено отклонение контура капли от правильного круга. Микрофотография поверхности монокристалла после отрыва свинца представлена на рис. 5.

Рис. 3. Суммарный спектр состава поверхности показанной на рис. 2 б (точка 19).

Рис. 4. Поверхность монокристалла $NaCl$ после отрыва капли свинца (знаком «+» показаны точки исследования состава).

Для грани (100) относительное отклонение составляет $\sim 3\%$ и эта величина находится в пределах ошибки измерения (см. рис. 5 а). Пятно контакта капли с подложкой в обоих случаях имеет эллиптическую форму,

причем для подложки (110) эксцентриситет составляет 10,3%, и большая ось эллипса совпадает с кристаллографическим направлением на поверхности среза [110], а малая – с [001]. В кристаллической решетке с ГЦК структурой межатомное расстояние по направлению [110] меньше, чем по направлению [001] на $\sqrt{2}/2 = 1,41/2 = 0,705$, т.е. $\sim 71\%$. Поэтому можно предположить, что такое значительное различие в межатомных расстояниях связано с поверхностным натяжением [5-7], которое влияет на макроскопическое растекание жидкости по поверхности кристалла.

Таблица 1. Состав поверхности хлорида натрия после отрыва свинца по результатам сканирующей электронной микроскопии.

Точки исследования	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>Cl</i>	<i>In</i>	<i>Pb</i>
1-1-1-1 P1	-	47,69	-	52,31	-	-
1-1-1-1 P2	8,87	42,59	-	44,97	-	3,58
1-1-1-1 P3	34,48	15,55	-	19,34	-	30,62
1-1-1-1 P1	19,13	5,89	-	33,71	-	41,26
1-1-1-1 P2	-	47,13	-	52,87	-	-
3-1-1-1 P1	39,21	24,97	-	7,93	-	27,89
3-1-1-1 P2	-	48,54	-	51,46	-	-
5-1-1-1 P1	16,50	1,06	-	38,02	-	44,42
5-1-1-1 P2	-	57,06	-	42,94	-	-
6-1-1 P1	26,00	-	7,34	-	66,66	-
6-1-1 P2	59,13	-	40,87	-	-	-

а

б

Рис. 5. След на поверхности монокристаллов после механического удаления свинца: а – $NaCl$ (100) и б – $NaCl$ (110).

Анализ морфологии поверхности свинца после отрыва от

монокристаллической подложки также показывает, что примеси содержащиеся в хлориде натрия адсорбируются на межфазную границу и концентрируются в виде «сигары» (см. рис. 6). Причем они вытянуты в соответствии с кристаллографическим направлением монокристалла. Составы образующихся сплавов в области «сигары» (точки 3, 4, на рис. 6) и на периферийных участках (точки 5, 6 на рис. 6) представлены в Таблице 2. Как видно из Таблицы 2, содержание примесей *Sn* (в свинце $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%) и *In* (в хлориде натрия составляет $2 \cdot 10^{-5}$ мас.%) во много раз превышает их содержание в *NaCl* и сплав состоит из легкоплавких элементов и, очевидно, также плавится при низких температурах.

Таблица 2. Состав поверхности свинца после отрыва от подложки *NaCl* по результатам сканирующей электронной микроскопии.

Точки анализа	Содержание элементов на межфазной границе <i>Pb – NaCl</i> , мас.%					
	<i>Pb</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>Sn</i>	<i>In</i>
3	63,3 ± 0,4	11,2 ± 0,3	3,4 ± 0,1		8,7 ± 0,3	13,5 ± 0,3
4	75,5 ± 0,5	6,5 ± 0,3	2,3 ± 0,1		5,9 ± 0,3	9,9 ± 0,3
5	90,5 ± 0,4	5,1 ± 0,4	1,5 ± 0,2	2,8 ± 0,2		
6	97,8 ± 0,3	1,4 ± 0,3	0,8 ± 0,1

Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение межфазной поверхности свинца после отрыва от подложки *NaCl* (110).

3. Заключение

Таким образом, методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа исследована межфазная граница раздела жидкого свинца с хлоридом натрия после охлаждения и разрыва контакта. На поверхности разрыва образцов обнаружено накопление поверхностно-активных примесей содержащихся как объеме свинца, так и в хлориде натрия. Причем, как показывают результаты рентгеноспектрального

анализа, их содержание на поверхности подложки хлорида натрия на несколько порядков превышает объемное содержание. А на поверхности свинца содержание примесей кремния и индия значительно превышает их содержание в объеме хлорида натрия. В исследованных образцах наблюдается анизотропия растекания жидкого свинца по поверхности монокристаллов хлорида натрия. При срывании линии отрыва затвердевшей капли свинца на поверхности монокристаллов хлорида натрия ориентации (100) и (110), наблюдается заметное отклонение от круга при растекании по поверхности (110). Кроме того, электронно-микроскопическое изображение межфазной поверхности свинца после отрыва подложки от подложки хлорида натрия ориентации (110), показывает наличие участков в виде «сигары», в которых накапливаются примеси. Данные области имеют ориентации, совпадающие с кристаллографическими направлениями подложки.

Библиографический список:

1. **Воеводин, В.Н.** Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века / В.Н. Воеводин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (90). – 2007. – № 2. – С. 10-22.
2. **Козин, Л.Ф.** Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л.Ф. Козин, А.Г. Морачевский. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.
3. **Кармоков, А.М.** Исследование межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галогенидными кристаллами / А.М. Кармоков, А.Х. Дышекова, О.А. Молоканов, Б.Н. Нагоев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 29-32.
4. **Дышекова, А.Х.** Межфазное взаимодействие расплава свинца с монокристаллом *NaCl* ориентации (100), (110) и (111) / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 2. – С. 93-96.
5. **Ниженко, В.И.** Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
6. **Rusanov, A.I.** Surface thermodynamics revisited / A.I. Rusanov // Surface Science Reports. – 2005. – V. 58. – P. 111-239. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.002.
7. **Задумкин, С.Н.** Физика межфазных явлений в конденсированных средах / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов, Б.С. Карамурзов, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова. – Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарского государственного университета, 2014. – 246 с.

References:

1. Voevodin V.N. Konstruktsionnye materialy yadernoj energetiki – vyzov 21 veka [Structural materials of nuclear power – challenge to 21 century], *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdenij i radiatsionnoe materialovedenie (90)* [Problems of Atomic Science and Technology. Series: Physics of radiation damage and radiation materials science (90)], 2007, issue 2, pp. 10-22. (In Russian).
2. Kozin L.F., Morachevsky A.G. *Fiziko-khimiya i metallurgiya vysokochistogo svintsa* [Physical chemistry and metallurgy of high-purity lead]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1991, 224 p. (In Russian).
3. Karmokov A.M., Dyshekova A.Kh., Molokanov O.A., Nagoev B.N. Issledovanie mezhfaznogo vzaimodejstviya zhidkogo svintsa s shchelочно-galoidnymi kristallami [The investigation of interphase interaction of lead liquid with alkali-halide crystals], *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, issue 1, pp. 29-32. (In Russian).
4. Dyshekova A.Kh., Karmokov A.M. Mezhfaznoe vzaimodejstvie rasplava svintsa s monokristallom *NaCl* oriyentatsii (100), (110) i (111) [Interphase interaction liquid of lead with monocrystal *NaCl* (100), (110), (111)].

- (111)], *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta [Proceeding of the Kabardino-Balkarian state university]*, 2011. vol. I, issue 2, pp. 93-96. (In Russian).
5. Nizhenko V.I., Flock L.I. *Poverkhnostnoe natyazhenie zhidkikh metallov i splavov* [Surface tension of liquid metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981, 208 p. (In Russian).
6. Rusanov A.I. Surface thermodynamics revisited, *Surface Science Reports*, 2005, vol. 58, pp. 111-239. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.002.
7. Zadumkin S.N., Khokonov Kh.B., Karamurзов B.S., Alchagirov B.B., Taova T.M. *Fizika mezhfaznykh yavleniy v kondensirovannykh sredakh* [Physics of interphase phenomena in condensed media]. Nalchik, Kabardino-Balkarian State University Publ., 2014, 246 p. (In Russian).

Original paper

MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF THE INTERFACE BOUNDARY OF SODIUM CHLORIDE SINGLE CRYSTALS WITH LEAD

A.Kh. Dyshekova¹, A.M. Karmokov¹, A.I. Khasanov², R.M. Kalmykov¹, Z.V. Shomakhov¹

¹*Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

²*Chechen State University of A.A.Kadyrov, Grozny, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.115

Abstract: The interface between liquid lead and sodium chloride after cooling and breaking the contact was investigated by the electron microscopy and X-ray spectral analysis. Accumulation of surface-active impurities, contained both in the bulk of lead and in sodium chloride was found on the fracture surface of the samples. As shown by the results of the X-ray diffraction analysis, the content of impurities on the surface of the sodium chloride substrate exceeds the bulk content by several orders of magnitude. A significant accumulation of silicon and indium impurities is also observed on the lead surface. Anisotropy of spreading of liquid lead over the surface of sodium chloride monocrystals is observed in the studied samples. The separation line of a solidified lead droplet on the surface of sodium chloride with orientation (110) deviates noticeably from a circle. In addition, on the electron microscopic image of the lead interface after detachment from the substrate of sodium chloride of orientation (110), there are areas in the form of a «cigar», in which the accumulation of impurities was detected. The orientation of these regions coincides with the crystallographic direction of the substrate.

Keywords: lead, sodium chloride, electron microscopy, interface, X-ray spectral analysis.

Дышекова Аминат Хусеновна – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Кармоков Ахмед Мацевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Хасанов Асламбек Идрисович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физической электроники ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова»
Калмыков Рустам Мухамедович – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и цифровых информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Aminat Kh. Dyshekova – Ph. D., Docent, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov
Ahmed M. Karmokov – Dr Sc., Professor, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov
Aslambek I. Khasanov – Ph. D., Docent, Physical Electronics Department, Chechen State University of A.A.Kadyrov
Rustam M. Kalmykov – Ph. D., Docent, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov
Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Docent, Electronics and Digital Information Technologies Department, Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 29.08.2021; после рецензирования/revised: 26.09.2021; принята/accepted 02.10.2021.