



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 27.08.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.09.2020

Опубликована онлайн 25.12.2020

УДК 537.226

Реакционная взаимодиффузия компонентов в нестехиометрической двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта

©2020 Н. Н. Афонин^{✉,а}, В. А. Логачева^б

^аВоронежский государственный педагогический университет,
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

^бВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Показана возможность использования математической формы теории Даркена, применённой к описанию эффекта Киркендалла в бинарных системах, к описанию реакционной взаимодиффузии в нестехиометрических поликристаллических плёночных оксидных системах с ограниченной растворимостью. Цель работы - моделирование реакционной взаимодиффузии в условиях вакуумного отжига тонкоплёночной системы, состоящей из двух нестехиометрических поликристаллических оксидов титана и кобальта. Нестехиометрический характер системы предполагает наличие в ней подвижных компонентов – свободных межузельных катионов кобальта и титана. Фазаобразование происходит в результате реакционной взаимодиффузии и захвата подвижных компонентов системы на межзёрненных ловушках. Предложенный механизм описывает распределённое по глубине системы образование фаз сложных оксидов.

Использовалась комплексная методика эмпирического исследования, содержащая методы Резерфордского обратного рассеивания, рентгенофазового анализа и моделирования. Значения характеристических параметров процесса определялись путем численного анализа полученных экспериментально концентрационных распределений компонентов в рамках разработанной модели. При вакуумном отжиге тонкоплёночной двухслойной системы нестехиометрических оксидов $TiO_{2-x}-Co_{1-y}O$ в диапазоне температур $T = 773-1073$ К определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта $D_{Co} = 5.1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-1.0 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}$ и титана $D_{Ti} = 1.38 \cdot 10^{-15} \cdot \exp(-0.31 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}$.

Показано, что при $T = 1073$ К происходит фазаобразование $CoTiO_3$ ромбоэдрической модификации. Протяжённость области фазаобразования сложных оксидов кобальта и титана увеличивается с ростом температуры вакуумного отжига и при 1073 К становится соизмеримой с общей толщиной плёночной системы.

Модель позволяет прогнозировать концентрационные распределения компонентов по глубине многослойных нестехиометрических систем, в которых возможна реакционная взаимодиффузия.

Ключевые слова: моделирование, реакционная взаимодиффузия, эффект Киркендалла, межфазные границы, поликристаллические пленки, сложные оксиды.

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Реакционная взаимодиффузия компонентов в нестехиометрической двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(4): 430–437. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Reactive interdiffusion of components in a non-stoichiometric two-layer system of polycrystalline titanium and cobalt oxides. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4): 430–000. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>

✉ Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В химии твёрдого тела наиболее развиты в теоретическом отношении представления о химических реакциях образования фаз продуктов реакции (интерметаллидов, оксидов) внутри диффузионной зоны, разделяющей фазы исходных реагирующих веществ [1, 2]. В этом случае общей особенностью механизмов, объясняющих фазообразование, является диффузия атомов к границе раздела двух материалов и реакции, которые имеют место в пограничном слое.

В условиях поликристаллического состояния материалов и ограниченной растворимости компонентов возможен механизм фазообразования не путем послойного роста на межфазной границе раздела (МФГ), а на границах зёрен по всей толщине контактирующих материалов. Подобный подход позволил описать взаимодиффузию и фазообразование в тонкопленочных поликристаллических системах металл-оксид: Fe-TiO₂ и Co-TiO₂ [3–5]. В [6] он был распространён на случай тонкопленочной двухслойной системы нестехиометрических оксидов TiO_{2-x}-Co_{1-y}O.

Механизм распределённого по глубине системы фазообразования был реализован в рамках численных моделей реакционной взаимодиффузии [3–6], использующих математический формализм теории Даркена [7]. Достоинством теории [7] является то, что концентрационные распределения компонентов по глубине бинарной системы определяются как результат решения краевой задачи для двух дифференциальных уравнений диффузии. Они содержат один эффективный коэффициент взаимодиффузии, являющийся линейной комбинацией индивидуальных коэффициентов диффузии компонентов.

Теория [7] впервые была предложена для описания взаимной диффузии в бинарной системе с неограниченной растворимостью компонентов. В работах [8,9] она была применена к описанию образования и роста пограничных фаз в диффузионной зоне.

Исходным допущением теории [7], а, следовательно, и условием использования её математического формализма, является положение о неизменности мольного объема системы, связанной с изменением её состава в результате химических превращений.

В работе [10] теория [7] была впервые развита на случай объемных реакций образования силицидов металла в процессе взаимодействия пленки силицидообразующего металла Ni с SiC. Результаты моделирования [10] существенно

расходятся с экспериментально определенным распределением компонентов внутри имеющей большую протяженность реакционной зоны. Это обусловлено, на наш взгляд, отсутствием учета изменения мольного объема системы в процессе силицидообразования.

В случае систем Fe-TiO₂, Co-TiO₂ и TiO_{2-x}-Co_{1-y}O [3–6] положение о неизменности мольного объема системы обосновано тем, что образование твердых растворов замещения на основе оксидов кобальта и титана происходит на границах зерен при наличии достаточного свободного объема, а также тем, что в твердофазной реакции участвуют только зернограничные атомы металлов, составляющие незначительную долю от всего связанного с кислородом металла в соответствующем оксиде.

Цель работы – определение значений параметров, характеризующих процесс реакционной взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе оксидов TiO_{2-x}-Co_{1-y}O, на основе численного анализа концентрационных распределений металлов в рамках модели реакционной взаимодиффузии [6].

2. Экспериментальная часть

Двухслойная система нестехиометрических оксидов была получена по методике, описанной в работе [6]. Магнетронное распыление кобальта (установка УВН-75М) осуществляли на подложки монокристаллического кремния марки КЭФ 4.5 (100) при режимах: напряжение разряда 420 В, сила тока 0.5 А, скорость 1.13 нм/с. Толщина пленок Co задавалась временем распыления и составляла ~100 нм. Последующее термическое оксидирование (с целью получения пленки оксида кобальта CoO) осуществляли в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода с расходом 30 л/ч при $T = 673$ К в течение 30 минут. На слой сформированного оксида кобальта методом магнетронного распыления осаждали металлический титан толщиной ~50 нм при режимах: напряжение разряда 380 В, сила тока 0.3 А, скорость 2.3 нм/с. Вакуумный отжиг проводили при остаточном давлении $P_{\text{ост}} = 2.7 \cdot 10^{-3}$ Па в интервале температур 773–1073 К в течение 30 минут. Концентрационные распределения компонентов по глубине системы определялись методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) на пучках протонов и однозарядных ионов гелия – 4 электростатического генератора ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований.

Микроструктура и толщина определялись методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сколах образцов в растровом электронном микроскопе JSM-6510) LV с разрешающей способностью в высоком вакууме 4 нм. Фазовый состав двухслойной пленочной системы анализировался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с (CoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$). Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS.

3. Результаты моделирования

В результате вакуумного отжига образуются нестехиометрические оксиды титана и кобальта. В оксиде титана основными дефектами являются междоузельные ионы титана, в CoO при низких давлениях кислорода доминирующей дефект ионы кобальта в междоузлиях [11].

В модели [6] полагается, что в условиях нестехиометрии в каждом из оксидов тонкопленочной двухслойной системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ металл существует в двух состояниях – частью в неподвижном, связанном с кислородом в соответствующий оксид состоянии, и частью в свободном (в виде межузельных катионов металлов Co^{2+} и Ti^{4+}) [11], способных к диффузионной миграции. При отжиге в вакууме системы оксидов $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ сложные оксиды титана и кобальта образуются на границах зёрен оксидов в результате взаимодиффузии межузельных катионов одного металла в плёнку оксида другого металла с необратимым захватом на межзёренные ловушки. Реакции захвата катионов ((1) и (2) в [6]) предусматривают замещение одного катиона другим, причём высвободившийся катион переходит в свободное состояние и может участвовать в процессе взаимодиффузии. Полная концентрация каждого из металлов складывается из концентрации свободных межузельных катионов, связанного с кислородом металла в составе ловушек на межзёренных границах его оксида, и концентрации связанного с кислородом металла, захваченного на ловушки в фазе оксида другого металла.

Метод моделирования как составляющая часть комплексной методики эмпирического исследования позволяет определить значения характеристических параметров процесса путем численного анализа полученных экспериментально концентрационных распределений компонентов в рамках модели. К параметрам

модели реакционной взаимодиффузии в тонкопленочной системе оксидов $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ [6], использующей математическую форму теории Даркена [7], относятся:

- индивидуальные коэффициенты диффузии титана D_{Ti} и кобальта D_{Co} ,
- доля свободного металла в каждой из фаз системы: титана r_1 (в TiO_{2-x}) и кобальта r_2 (в Co_{1-y}O), являющаяся количественной мерой нестехиометрии оксидных фаз системы, а также
- константы скоростей реакций ((1) и (2) в [6]) k_1 и k_2 захвата титана и кобальта на зернограничные ловушки в фазах Co_{1-y}O и TiO_{2-x} соответственно.

Уровень нестехиометрии оксидов зависит от способа их получения, температуры и состава среды отжига [11]. В литературных данных наблюдается существенный разброс в значениях нестехиометрии оксидов TiO_2 и CoO в условиях низкого давления кислорода и при высоких температурах отжига от 0.001 до 0.5 ат. % [12].

Для исследуемых оксидов в тонкопленочном состоянии данные по нестехиометрии отсутствуют, поэтому для определенности будем полагать одинаковый уровень нестехиометрии обеих фаз системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$: для титана и кобальта $r = r_1 = r_2 = 0.01$.

На рис. 1 приведен пример расчёта распределений относительных концентраций C титана (1–5) и кобальта (1'–5') по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ при отсутствии химических превращений в зависимости от уровня её нестехиометрии r . Как видно из рис. 1, интенсивность массопереноса в исследуемой системе существенно зависит от значения r , определяющего уровень концентраций подвижных компонентов. Эта зависимость влияет на значения индивидуальных коэффициентов диффузии титана и кобальта, определяемые путём численного анализа экспериментальных концентрационных распределений в рамках модели [6].

Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений компонентов в рамках модели определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии титана и кобальта в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$.

На рис. 2 а–г представлены концентрационные распределения титана и кобальта по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$, полученные методом РОР, в сравнении с результатами моделирования полной концентрации металлов и её части, захваченной на ловушки в фазах оксидов титана и кобальта. Распределения последней характеризуют область фазообразования слож-

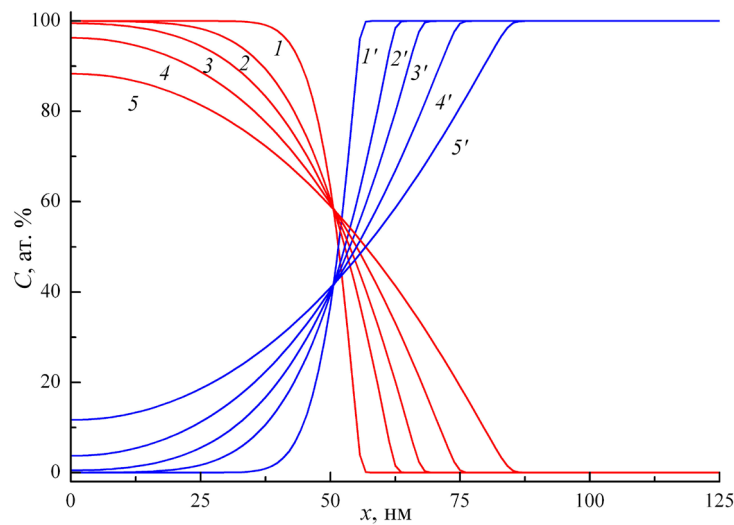


Рис. 1. Распределение по глубине относительных концентраций C титана (1-5) и кобальта (1'-5') в зависимости от уровня нестехиометрии r системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$. Расчёт при $r = r_1 = r_2$, $k_1 = k_2 = 0$, $D_{\text{Co}} = 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Ti}} = 1.0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ и времени отжига 30 мин. Доля свободного металла r : 1, 1' - 0.001; 2, 2' - 0.005; 3, 3' - 0.01; 4, 4' - 0.02; 5, 5' - 0.04

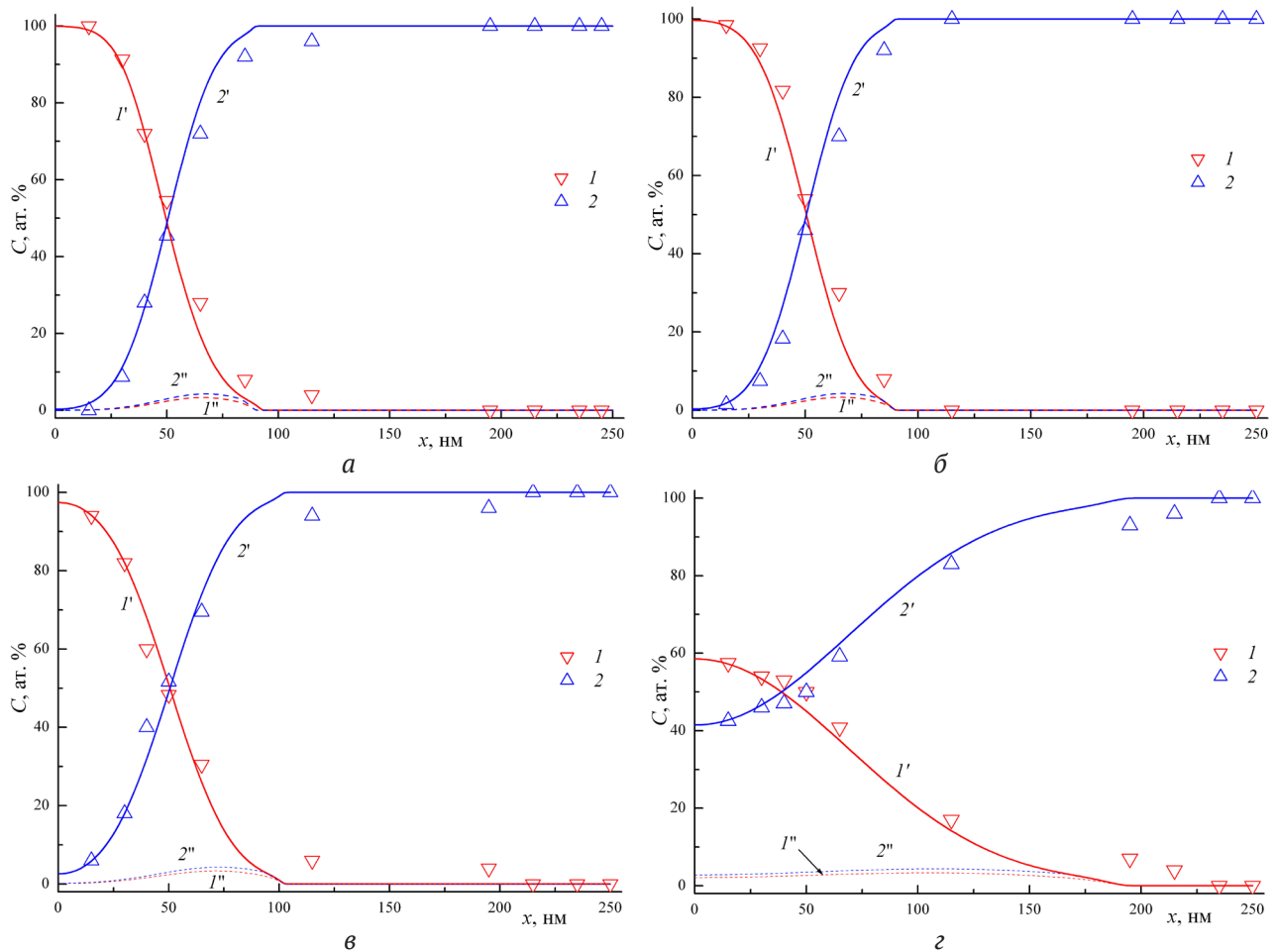
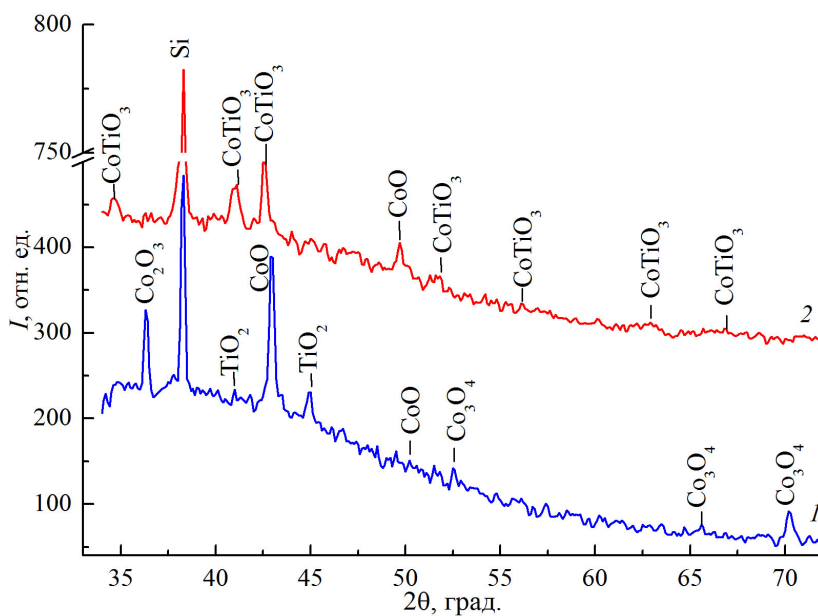


Рис. 2. Распределения по глубине системы $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ относительных суммарных концентраций C (1, 1') и связанных с кислородом металлов (2, 2'): титана, захваченного на ловушки в фазе оксида кобальта Co_{1-y}O (1') и кобальта, захваченного на ловушки в фазе оксида TiO_{2-x} (2'). Время отжига 30 мин, температура: 773 К (а); 873 К (б); 973 К (в); 1073 К (г). Точки – эксперимент (метод РОР), кривые – расчёт при значениях D_{Co} и D_{Ti} из рис. 4 (точки 1, 2)

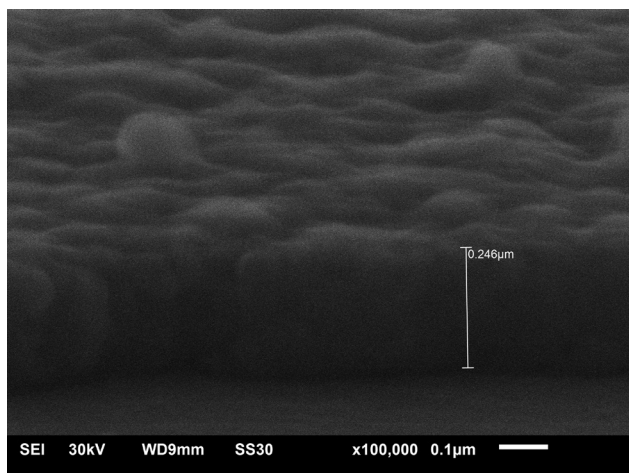
ных оксидов кобальта и титана. Как видно из рис. 2, протяжённость этой области увеличивается с ростом температуры вакуумного отжига и при 1073 К становится соизмеримой с общей толщиной плёночной системы (рис. 2 г). Таким образом, процесс фазообразования происходит не на межфазной границе, а имеет распределенный по глубине характер.

Нам рис. 3 представлена определенная методом РФА эволюция фазового состава исследуемой системы при вакуумном отжиге. После магнетронного распыления металлического титана на слой оксида кобальта (рис. 3 кривая 1) в пленке были обнаружены фазы оксидов кобальта: CoO кубической модификации с параметрами решетки: $a = 4.240 \text{ \AA}$ (пространственная группа

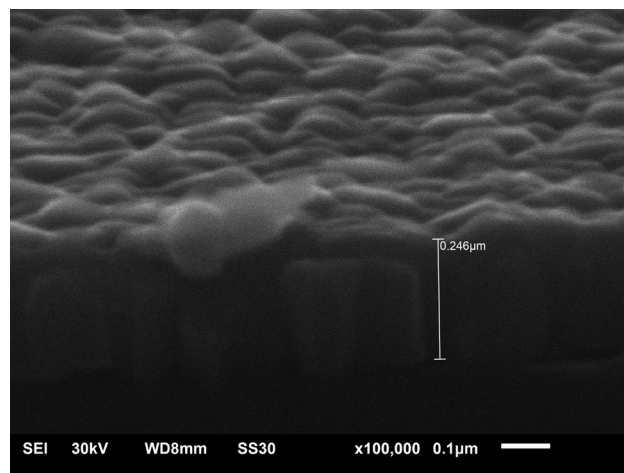
$Fm\bar{3}m$) [JCPDS Cardno. 01-075-0418] и Co_3O_4 гранецентрированной кубической структуры шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с параметрами решетки: $a = 8.065 \text{ \AA}$. На дифрактограмме присутствуют рефлексы незначительной интенсивности оксида титана TiO_2 в тетрагональной структуре рутила (пространственная группа $P42/mnm$), параметры решетки: $a = b = 4.5890 \text{ \AA}$, $c = 2.9540 \text{ \AA}$ [JCPDS Cardno. 01-073-1765]. На микрофотографии скола пленочной системы видны два слоя: нижний оксидов кобальта толщиной $\sim 200 \text{ нм}$ и верхний слой оксида титана толщиной $\sim 40 \text{ нм}$ (рис. 3 а). После вакуумного отжига при $T = 1073 \text{ К}$ (рис. 3, кривая 2) в результате взаимодействия CoO и TiO_2 образуется сложный оксид CoTiO_3 ромбоэдрической модификации



а



б



в

Рис. 3. Дифрактограммы (а) и микрофотографии скола пленочной системы $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ пленки после магнетронного распыления (б) и вакуумного отжига при $T = 1073 \text{ К}$ (в)

(пространственная группа $R-3(148)$), с параметрами решетки: $a = b = 5.044 \text{ \AA}$, $c = 13.961 \text{ \AA}$ [JCPDS Cardno. 00-001-1040]. На микрофотографии скола пленочной системы наблюдается однородная пленка, толщина которой в процессе отжига осталась неизменной толщиной $\sim 246 \text{ нм}$, рис. 3 б.

Температурная зависимость индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и титана приведена на рис. 4 (точки 1 и 2 для кобальта и титана соответственно). В диапазоне температур 773–1073 К они изменяются в пределах $D_{\text{Co}} = 1.75 \cdot 10^{-14} \div 1.04 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Ti}} = 1.25 \cdot 10^{-15} \div 4.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. При этих значениях параметров достигнуто хорошее соответствие экспериментальных распределений (точки) расчётным для полных концентраций титана (кривые 1') и кобальта (кривые 2') (рис. 2 а-г) при неизменных $k_1 = 1.10^{-21} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 = 1.10^{-25} \text{ см}^3/\text{с}$, $r_1 = r_2 = 0.01$.

Аппроксимация температурных зависимостей на рис. 3 уравнением Аррениуса дает в пленочной системе $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ для индивидуального коэффициента диффузии кобальта:

$$D_{\text{Co}} = 5.1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-1.0 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с} \quad (1)$$

и титана

$$D_{\text{Ti}} = 1.38 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-0.31 \text{ эВ}/(kT)) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (2)$$

Как видно из рис. 4, по значению D_{Co} и D_{Ti} близки к значениям индивидуальных коэффициентов диффузии титана и кобальта в системе

металл-оксид Co-TiO_2 , полученным численным анализом концентрационных распределений (метод вторично-ионной масс-спектрометрии) в рамках модели глубокой реакционной взаимодействия, реализующей тот же подход [4]. Более высокие значения индивидуального коэффициента диффузии, определённые для кобальта по сравнению с результатами работы [4], объясняются разными методами определения концентрационных распределений, методик формирования и различием в уровне нестехиометрии исследуемых систем Co-TiO_2 и $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$.

4. Выводы

Показана возможность использования математической формы теории Даркена [7] к описанию реакционной взаимодействия в нестехиометрических поликристаллических плёночных оксидных системах с ограниченной растворимостью.

Модель реакционной взаимодействия [6] позволяет хорошо описать экспериментальные концентрационные распределения титана и кобальта по глубине двухслойной пленочной системы нестехиометрических оксидов $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ при вакуумном отжиге в температурном диапазоне 773–1073 К.

Определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии (температурные зависимости (1) и (2)), характеризующих процесс реакционной взаимодействия и фазообразо-

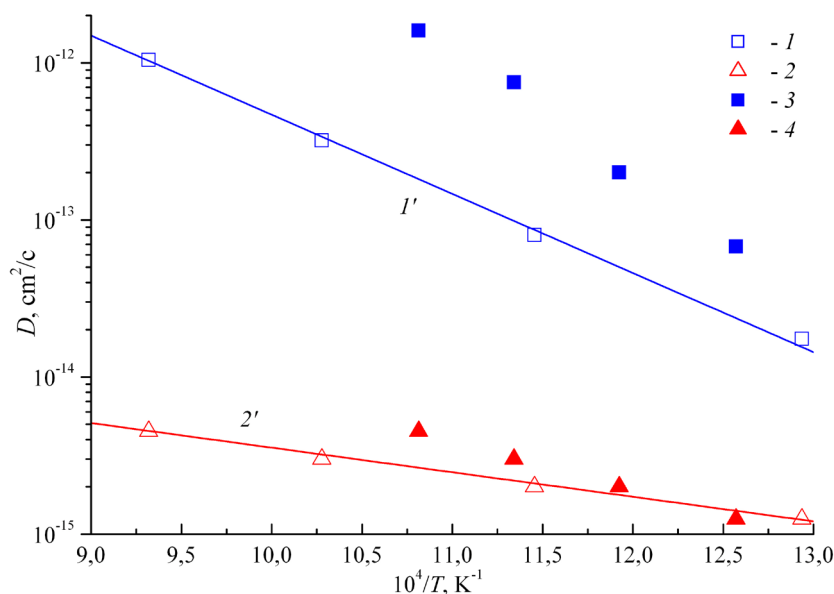


Рис. 4. Температурная зависимость индивидуальных коэффициентов диффузии металлов в пленочных системах $\text{TiO}_{2-x}\text{-Co}_{1-y}\text{O}$ и Co-TiO_2 . Точки – результаты численного анализа для кобальта (1, 3) и титана (2, 4); кривые 1', 2' – аппроксимации уравнением Аррениуса для кобальта (1) и титана (2), (3, 4) – результаты работы [4]

вания в тонкоплёночной двухслойной системе оксидов $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$.

Протяжённость области фазообразования сложных оксидов кобальта и титана увеличивается с ростом температуры вакуумного отжига и при 1073 К становится соизмеримой с общей толщиной плёночной системы.

Определённые с помощью численного анализа индивидуальные коэффициенты диффузии кобальта и титана в системе $\text{TiO}_{2-x}-\text{Co}_{1-y}\text{O}$ и уровень нестехиометрии находятся в хорошем соответствии с литературными данными [13–15]. В [16] при отжиге нанокристаллических плёнок TiO_2 в атмосфере Ag коэффициент зернограничной диффузии составил значение $1.04 \cdot 10^{-13}$ см²/с при $T = 673$ К. Разброс в значениях коэффициента зернограничной диффузии, предполагают, связан со структурными изменениями на границах зерен и образование аморфной зернограничной фазы [17, 18]. Зернограничные комплексы наблюдались в системе WO_3 и TiO_2 , легированного CuO [19, 20]. Эти зернограничные фазы немногочисленны, имеют нанометровую ширину, поэтому не видны в микроскопах с невысоким разрешением. В результате, определённые коэффициенты зернограничной диффузии при разных температурах не соответствовали значениям, определённым для монокристаллов.

Модель позволяет прогнозировать концентрационные распределения компонентов по глубине многослойных нестехиометрических систем, в которых возможна реакционная взаимодиффузия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Чеботин В. Н. *Физическая химия твёрдого тела*. М.: Химия; 1982. 320 с.
2. Третьяков Ю. Д. *Твердофазные реакции*. М.: Химия; 1978. 360 с.
3. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия и фазообразование в тонкоплёночной системе Fe–TiO₂. *ФТП*. 2017;51(10): 1351–1356. DOI: <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.10.45012.8531>
4. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Модификация кобальтом тонких плёнок рутила при магнетронном распылении и вакуумном отжиге. *ЖТФ*. 2018;88(4): 621–627. DOI: <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.04.45734.2436>
5. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019;85(9): 35–41. DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-35-41>
6. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкоплёночной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 358–365. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1157>
7. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AMIE*. 1948;175: 184–190.
8. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах*. М.: Наука; 1981. 350 с.
9. Kulkarni N. S., Bruce Warmack R. J., Radhakrishnan B., Hunter J. L., Sohn Y., Coffey K. R., ... Belova I. V. Overview of SIMS-based experimental studies of tracer diffusion in solids and application to Mg self-diffusion. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2014;35(6): 762–778. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0344-4>
10. Александров О. В., Козловский В. В. Моделирование взаимодействия никеля с карбидом кремния при формировании омических контактов. *ФТП*. 2009;43(7): 917–923.
11. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир; 1975. 396 с.
12. Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C. C. Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II. Defect diagrams. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003;64(7): 1057–1067. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(02\)00480-8](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(02)00480-8)
13. Iddir H., Ögüt, S., Zapol P., Browning N. D. Diffusion mechanisms of native point defects in rutile TiO₂: *Ab initio* total-energy calculations. *Physical Review B*. 2007;75(7): DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.073203>
14. Hoshino K., Peterson N. L., Wiley C. L. Diffusion and point defects in TiO_{2-x}. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1985;46(12): 1397–1411. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90079-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90079-4)
15. Fiebig J., Divinski S., Rösner H., Estrin Y., Wilde G. Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained α-Ti deformed by equal channel angular pressing. *Journal of Applied Physics*. 2011;110(8): 083514. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3650230>
16. Straumal P. B., Stakhanova S. V., Wilde G., Divinski S. V. ⁴⁴Ti self-diffusion in nanocrystalline thin TiO₂ films produced by a low temperature wet chemical process. *Scripta Materialia*. 2018;149: 31–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.01.022>

17. Patrick R. Cantwell, Ming Tang, Shen J. Dillon, Jian Luo, Gregory S. Rohrer, Martin P. Harmer. Grain boundary complexions. *Acta Materialia*. 2014;62: 1–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.037>

18. Dillon S. J., Tang M., Carter W. C., Harmer M. P. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science. *Acta Materialia*, 2007;55(18): 6208–6218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.029>

19. Grain boundary complexion transitions in WO_3 - and CuO-doped TiO_2 bicrystals. *Acta Materialia*. 2013;61(5); 1691–1704. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.044>

20. Nie J., Chan J. M., Qin M., Zhou N., Luo J. Liquid-like grain boundary complexion and sub-eutectic activated sintering in CuO-doped TiO_2 . *Acta*

Materialia. 2017;130: 329–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.037>

Информация об авторах

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественнонаучных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nafonin@vspu.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>.

Логачева Вера Алексеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kcmf@main.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.