

Федеральное агентство по образованию
Томский государственный университет
Сибирское отделение Российской академии наук

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XI РОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ СТУДЕНЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

13–15 мая 2008 г.

Томск, Россия

ОРГАНИЗАТОРЫ:

- Томский государственный университет
- Сибирский физико-технический институт
им. В.Д. Кузнецова при ТГУ
- НОЦ «Физика и химия высокоэнергетических систем»
- Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
- Институт сильноточной электроники СО РАН
- Институт неорганической химии СО РАН
- Институт физики полупроводников СО РАН

Томск
2008

УДК 539.2; 533.9; 537

ББК В37

Ф50

Ф50 Физика твердого тела: Сборник материалов XI Российской научной студенческой конференции (13–15 мая 2008 г., Томск). – Томск: Томский государственный университет, 2008. – 250 с.

ISBN 5-94621-244-3

Сборник содержит материалы, представленные студентами и аспирантами на XI Российскую научную студенческую конференцию по физике твердого тела. Тематика конференции посвящена исследованию электронного строения, кристаллической структуры, фазовых переходов, электрофизических, поверхностных, оптических и механических свойств твердого тела.

УДК 539.2; 533.9; 537

ББК В37

Редакционная коллегия:

к.ф.-м.н., доцент Жоровков М.Ф., д.ф.-м.н., профессор Ивонин И.В.,
к.ф.-м.н., доцент Кузнецов В.М., к.ф.-м.н., доцент Торопов С.Е.,
д.ф.-м.н., профессор Тюменцев А.Н., к.ф.-м.н., доцент Эрвье Ю.Ю.

ISBN 5-94621-244-3

© Томский государственный университет, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Физика металлов

Поведение кулоновских шаров при импульсном внешнем воздействии <i>Абдрашитов А.В., Зольников К.П., Псахье С.Г.</i>	9
Исследование физико-механических и структурных свойств пористых проницаемых сплавов на основе никелида титана, легированных алюминием <i>Артюхова Н.В., Моногенов А.Н.</i>	12
Рентгенофазовый анализ материала с градиентным модифицированным поверхностным слоем <i>Бутуханов Н.И., Миронов Ю.П.</i>	17
Изучение особенностей модификации структурно-фазового состояния сплава системы V – Zr – C в процессе термомеханической обработки <i>Васильева Е.А.</i>	19
Электронно-микроскопическое исследование особенностей зеренной и дефектной структуры нанокристаллического сплава Mo-Re после интенсивной пластической деформации <i>Винс С.А.</i>	21
Особенности формирования высокодефектных структурных состояний в сплаве V-4Ti-4Cr в зависимости от условий многократного всестороннего прессования <i>Гриняев К.В.</i>	23
Развитие мартенситных превращений в нано- и субмикроструктурном TiNi <i>Демиятова Д., Скозьский А.Б.</i>	25
Особенности процессов рекристаллизации высокодефектных структурных состояний в гетерофазном сплаве V-4Ti-4Cr после интенсивной пластической деформации <i>Денисов К.И.</i>	27
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе карбосилицида титана <i>Еркаев П.А.</i>	29
Исследование развития каскадов атомных соударений в кристаллитах ванадия, содержащих межзеренные границы <i>Железняков А.В., Зольников К.П.</i>	31
Уплотнение высокодисперсных порошковых систем ZrO ₂ (Me _x O _y) при прессовании <i>Жуков И.А., Буякова С.П.</i>	36

Влияние легирования водородом на механические свойства высокоуглеродистой аустенитной стали Гадфильда <i>Захарова Г.Г., Астафурова Е.Г.</i>	40
Исследование дефектной структуры и фазового состава аустенитной стали 02X17H14M2 после холодной прокатки <i>Захарова М.И.</i>	41
Антиструктурные дефекты в фазе B2 TiNi <i>Калачева Е.В., Марченко Е.С.</i>	44
Изучение эффекта сверхэластичности в образцах никелида титана с тонкопленочными покрытиями, нанесенными методом магнитного напыления <i>Колобова О.А., Редлих К.П., Нейман А.А.</i>	49
Получение субмикроструктурного (наноструктурного) титана с высокими механическими свойствами <i>Коробицын Г.Н., Ерошенко А.Ю., Суворов К.А.</i>	53
Сплавы с эффектами памяти формы на основе никелида титана. Влияние кобальта на структурно-фазовые состояния <i>Кучина А.С., Марченко Е.С., Маликов Д.Е.</i>	55
Расчет вклада интерференции неупругого межэлектронного взаимодействия в плотность электронных состояний углеродных наноструктур <i>Литвиновская Н.Г., Пономарев А.Н.</i>	59
Влияние термообработки на структурно-фазовые состояния в многокомпонентных сплавах Ti(Ni, Co, Mo) <i>Малахова Е.А., Кучина А.С., Марченко Е.С.</i>	63
Влияние легирования кобальтом на характеристики фазовых переходов в сплавах на основе никелида титана марки ТН-10 <i>Маликов Д.Е.</i>	68
Расчет физических характеристик сплавов с учетом особенностей распределения электронной плотности <i>Меньщикова Т.В.</i>	72
Исследование структуры после ТМО СВС-сплавов на основе никелида титана легированных Fe, Mn, Al <i>Мусохранова З.А.</i>	75
Использование программного пакета Lammps для решения термодинамических задач атомного масштаба <i>Никонов А.Ю., Дмитриев А.И.</i>	79
Исследование магнитного порядка монослоев переходных металлов в кремнии <i>Отроков М.М.</i>	80

Исследование закономерностей отклика блочных сред в условиях динамических воздействий <i>Панченко А.Ю., Шилько Е.В., Псахье С.Г.</i>	85
Исследование нелинейного отклика монокристаллов при всестороннем импульсном нагружении <i>Парфёнов Н.А., Зольников К.П.</i>	87
Композиционные материалы на основе никелида титана <i>Перепелкин М.А., Моногенов А.Н.</i>	89
Исследование переходной области соединения стоматологической керамики со сплавом на основе никелида титана <i>Проконова Н.Д.</i>	92
Влияние равноканального углового прессования на формирование ультрамелкозернистого состояния и микротвёрдость в сплаве $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ <i>Рахматулина Т.В.</i>	96
Влияние тонких напыленных слоев из Mo, Ta на физико-механические свойства TiNi. <i>Редлих К.П., Колобова О.А., Нейман А.А.</i>	100
Электронномикроскопическое исследование особенностей микроструктуры механокомпозита 3Ti-Al после обработки в шаровых мельницах <i>Скоренцев А.Л.</i>	104
Влияние состояния границ зерен на развитие активированной рекристаллизации в субмикроструктурном молибдене <i>Созова А.В., Мишин И.П.</i>	106
Влияние состава на размер зерна и тип границ зерен в сплавах на основе никелида титана <i>Солдатова М.И., Ходоренко В.Н.</i>	110
Эффект памяти формы в ферромагнитных монокристаллах Ni-Fe-Ga-Co <i>Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.</i>	113
Влияние режима уплотнения на возможность формирования наноструктуры продукта реакции <i>Товпицец А.О.</i>	116
Откольное разрушение крупнозернистых и ультрамелкозернистых материалов при воздействии наносекундного релятивистского сильноточного электронного пучка <i>Яковлев Е.В., Марков А.Б.</i>	120

Секция 2. Физика полупроводников и диэлектриков

Захват носителей заряда в InAs/AlAs КТ: роль транспорта по смачивающему слою <i>Абрамкин Д.С., Шамирзаев Т.С.</i>	124
Спектральная зависимость термоиндуцированного поглощения в кристалле силиката висмута <i>Акрестина А.С., Аверкина М.Ю., Басько Н.С., Гриднева Е.С.</i>	126
Метод лазерного Z-сканирования в исследованиях фотосегнетоэлектрических кристаллов <i>Баснин П.П., Яцкевич Е.В.</i>	129
S-диод с оптическим управлением <i>Бахнарюк А.А., Скакунов М.С.</i>	132
Электрофизические свойства эпитаксиальных пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, после низкоэнергетического ионного воздействия <i>Волков В.С.</i>	137
Импеданс полистирольных композитов, содержащих углеродные нанолуковичные структуры, в диапазоне от 500 Гц до 500 кГц <i>Гаврилов Н.Н., Окопруг А.В., Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И., Булушева Л.Г.</i>	139
Влияние температуры и электрического поля на фотоэлектрические спектры гетеронаноструктур с квантовыми точками InAs/GaAs <i>Гладышев Е.Е., Братцев А.С., Гориков А.П.</i>	141
Теоретический расчёт зависимости электронного сродства от состава твёрдого раствора HgCdTe <i>Горн Д.И.</i>	143
Влияние вида обработки поверхности n-GaAs(100) на поведение статических вольт-амперных характеристик контактов Pd/n-GaAs с барьером Шоттки <i>Дейс О.В., Земскова Н.В., Бурмистрова В.А., Шмаргунов А.В., Федюнина М.Р.</i>	147
Светоиндуцированные структуры в ионообменных приповерхностных слоях и волноводах на подложках кристаллов ниобата и танталата лития <i>Здорникова О.О., Шлыков В.Е.</i>	151
Влияние предварительных химических обработок на морфологию поверхности эпитаксиального n-GaAs <i>Земскова Н.В., Дейс О.В., Бурмистрова В.А., Шмаргунов А.В., Федюнина М.Р.</i>	153
Фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе ГЭС КРТ МЛЭ <i>Зотов Е.А., Привалов А.С., Дзядух С.М.</i>	157

Исследование электрофизических свойств МДП-структур на основе ГЭС КРТ МЛЭ <i>Зотов Е.А., Привалов А.С., Дзядух С.М.</i>	160
Динамический эффект поля в гетеронаноструктурах In(Ga)As/GaAs <i>Истомин Л.А., Карпович И.А., Тухов С.В.</i>	163
Поведение керамических материалов при термической обработке электронным лучом <i>Климов А.С., Барков А.В.</i>	167
Формирование фоторефрактивных голограмм в кристалле титаната висмута при фазовой модуляции сигнального пучка <i>Колегов А.А., Ефанов А.А.</i>	171
Оптические свойства оксианионных солей натрия <i>Корабельников Д.В.</i>	175
Особенности проявления эффектов магнитострикции и магнитосопротивления в немагнитных кристаллах азида серебра <i>Коробка Е.В.</i>	178
Фотоиндуцированное поглощение, наведенное в титанате висмута лазерными импульсами наносекундной длительности <i>Лапоухов А.С., Азишев И.Н.</i>	180
Резонансное туннелирование в нанокластерах Au на поверхности тонких пленок SiO ₂ /Si при исследовании методом комбинированной АСМ/СТМ <i>Лапина М.А.</i>	184
Модификации амплитудных спектров в детекторных структурах из арсенида галлия <i>Лелеков М.А., Прокопьев Д.Г., Дучко А.Н.</i>	188
Электронно-микроскопическое исследование образования наночастиц серебра на поверхности микрокристаллов AgBr <i>Морозова Т.В.</i>	192
Пространственное размещение структурных подрешеток в кристаллах со структурой AlPS ₄ <i>Николаева Е.В.</i>	196
Исследование рельефа и поверхностного потенциала эпитаксиальных пленок GaAs методом атомно-силовой микроскопии <i>Новиков В.А., Ивонин И.В., Божков В.Г., Торхов Н.А.</i>	199
Исследование поверхностного потенциала полупроводниковых структур с барьером Шоттки методом атомно-силовой микроскопии <i>Новиков В.А., Назарчук Ю.Н.</i>	203

Исследование температурной зависимости проводимости аморфных полупроводников <i>Перминов А.В.</i>	207
Исследование механизмов роста углеродных нанотрубок на различных прекурсорах <i>Петров М.А.</i>	211
Исследование условий получения наночастиц серебра и золота при химическом осаждении <i>Подлегаева Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В.</i>	213
Влияние H ₂ и NO ₂ на проводимость нанокристаллических тонких пленок SnO ₂ <i>Рудов Ф.В.</i>	217
Температурная зависимость коэффициента поглощения в кристалле силиката висмута <i>Стремужевская А.С., Логвиненко А.Н., Вишнев А.С.</i>	222
Исследование свойств гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge <i>Турапин А.М., Чарыков И.В.</i>	226
Исследование методом атомно-силовой микроскопии влияния технологических обработок на состояние поверхности GaAs (100) <i>Тюхрин Т.С.</i>	229
Исследование контакта Au-ZrN-n-GaAs с барьером Шоттки <i>Федюнина М.Р., Бурмистрова В.А., Дейс О.В., Земскова Н.В.</i>	233
Анализ однородности свойств высокоомного GaAs:Cr по величине и спектральной зависимости коэффициента поглощения <i>Чарухин А.А.</i>	237
Исследование шумов в детекторах на основе GaAs компенсированного хромом <i>Шатров А.Н.</i>	239
Особенности адсорбционного отклика на NO ₂ тонких пленок WO ₃ с различной микроструктурой <i>Юркин Д.М.</i>	242
Характеристики тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе ZnS:Cu,Al <i>Яскевич Т.М., Тяжев А.В.</i>	246

Секция 1. ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

Поведение кулоновских шаров при импульсном внешнем воздействии

А.В. Абдрашитов, К.П. Зольников, С.Г. Псахье
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск
Simoom@sibmail.com

Columb ball under external impulse impact

A.V. Abdrashitov, K.P. Zolnikov, S.G. Psakhie
Institute of strength physics and material science SB RAS, 634021, Tomsk
Simoom@sibmail.com

Исследование поведения пылевой плазмы при динамических воздействиях, генерации в ней волн различной природы (ударных волн, солитонов, конусов Маха и т.д.), особенностей их распространения и затухания представляет одно из актуальных направлений в физике плазмы [1, 2]. Интерес в изучении особенностей внешних воздействий на пылевую плазму обусловлен, в частности, тем, что, варьируя характер внешних нагрузений и их природу, можно менять не просто пространственное расположение, но и упорядоченность пылевых частиц, и тем самым менять структурные и другие свойства этой системы.

Как правило, исследования пылевой плазмы, как теоретические, так и экспериментальные, проводятся применительно к пылевым частицам сферической формы. Объектом исследования в данной работе являются так называемые кулоновские шары (КШ) – пылевые системы из частиц одного размера сферической формы, полученные в ходе недавних экспериментов [3–5].

В результате наблюдений было установлено, что КШ имеют оболочечное строение с распределением частиц отличным от свойственного системам с чисто кулоновским взаимодействием. Подобные системы в удерживающем поле чисто электростатической природы интенсивно изучаются в настоящее время методами компьютерного моделирования в связи с рядом важных приложений [6, 7].

Основной целью исследования системы пылевых частиц в данной работе являлось изучение структурного отклика КШ различного размера при механическом (электронейтральном) нагружении внешней оболочки и при скачкообразном изменении внешнего электрического поля.

Все расчеты по изучению поведения КШ при внешних воздействиях проводились на основе метода молекулярной динамики. В нашей модели КШ было принято, что взаимодействие пылевых частиц определяется их дебаевскими потенциалами вида

$$\varphi(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} e^{-\frac{r}{\lambda_D}},$$

а удерживающее поле имело вид: $\vec{F}_{conf} = \alpha \vec{r}$

При импульсном радиальном сжатии внешней оболочки в КШ формируются сходящиеся сферические волны. Результаты расчетов показали, после нагружения колебания оболочек КШ характеризуются биениями. Биения связаны с тем, что частоты колебаний оболочек близки по величине и отличаются лишь фазой. Через несколько десятков колебаний биения значительно ослабевают вследствие синхронизации радиальных колебательных движений пылевых частиц в различных оболочках. Расчеты показали, что при с увеличении интенсивности импульсного воздействия амплитуды колебаний возрастают, тогда как частоты колебаний оболочек практически не изменяются. При этом частоты колебаний пылевых частиц в оболочках в значительной степени зависят от размера КШ.

В зависимости от интенсивности радиального нагружения внешней оболочки можно выделить три режима структурного отклика КШ. При малых импульсных воздействиях оболочечная структура сохраняется (первый режим), при более высоких скоростях нагружения оболочечная структура КШ разрушается (второй режим). КШ при таких величинах нагружения переходит в “жидкообразное” состояние. При еще более высоких импульсных нагружениях внешней оболочки КШ разрушается вследствие того, что пылевых частиц в центральной области приобретают энергии достаточные для того, чтобы покинуть пределы КШ.

Кроме того, изучены структурные особенности отклика КШ при скачкообразном изменении внешнего электрического поля. При таком воздействии не только амплитуда, но и частота колебания оболочек КШ зависит от величины скачка электрического поля. В отличие от первого способа нагружения, даже трехкратное увеличение внешней силы, связанное с соответствующим по величине скачком электрического поля, не приводит к разрушению КШ, поскольку колебания всех слоев КШ син-

хронизированы с момента изменения внешней силы. Тем не менее, если закачиваемая энергия ведет к достаточному увеличению кинетической энергии, то оболочечная структура КШ разрушается.

Литература

1. **Фортвов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А. и др.** Пылевая плазма // УФН. 2004. Т. 174. С. 495–544.
2. **Цытович В.Н.** Плазменно-пылевые кристаллы, капли и облака // УФН. 1997. Т. 167. С. 57–99.
3. **Arp O., Block D., Piel A., Melzer A.** Dust Coulomb balls: three-dimensional plasma crystals // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 95. P. 165004.
4. **Arp O., Block D., Kindworth M., Piel A.** Confinement of Coulomb balls // Phys. Plasmas. 2005. Vol. 12. P. 122102.
5. **Bonitz M., Block D., Arp O. et al.** Structural properties of screened Coulomb balls // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 075001.
6. **Mathey T., Hansen J.P., Drewsen M.** // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. P. 165001.
7. **Ferreira W.P., Munarin F.F., Nelissen K. et al.** // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 72. P. 021406

Исследование физико-механических и структурных свойств пористых проницаемых сплавов на основе никелида титана, легированных алюминием

Н.В. Артюхова, А.Н. Моногенов

НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы СФТИ
при ТГУ, 634034, Томск
iogik@sibmail.com

The researching of physics-mechanical and structural properties of porous permeable alloys based on nickel titanium doped by aluminum

N.V. Artuhova, A.N. Monogenov

NIIMM SPTI under TSU, 634034, Tomsk
iogik@sibmail.com

Введение

Пористые сплавы на основе TiNi, полученные спеканием порошка титана и никеля используются в качестве имплантатов в стоматологии, к ним предъявляются в ряде случаев повышенные требования не только к сквозной проницаемости, но и к прочностным свойствам. Прочностные свойства напрямую зависят от качества порошков, режимов спекания, конечной пористости и структурных характеристик полученных заготовок. К первостепенным задачам в совершенствовании материалов относятся повышение прочностных свойств при испытании на изгиб, так как пористые сплавы на основе никелида титана удовлетворяют высоким медико-техническим требованиям при испытании образцов на сжатие.

Применение алюминия в качестве легирующей добавки при спекании никелид-титановых сплавов ведет к более раннему разогреву шихты из-за экзотермичности процесса растворения никеля алюминием, что повышает качество пористого сплава при сохранении сквозной проницаемости. Используя алюминий, можно вполне направленно увеличивать прочностные свойства сплава в определенном температурном диапазоне. Из литературных данных известно, что легирование до 9 ат.% Al приводит к увеличению предела прочности на сжатие [1]. Такой эффект объясняется тем, что выпадает вторичная фаза $(Ti,Al)_2Ni$, и происходит упрочнение твердого раствора матрицы алюминием. В литературе отсутствуют сведения о влиянии алюминия на режимы спекания, структуру и прочностные свойства пористых сплавов на основе никелида титана.

Представляется актуальным проведение комплексных исследований влияния легирования алюминием на прочностные свойства пористого сплава на основе никелида титана, полученного методом спекания.

Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов использовались порошки никеля марки ПНК-ОТ4, титана марки ПТОМ-2 и алюминия марки АСД-1. Среднее значение размера фракций 20–43 мкм.

Для получения пористых проницаемых образцов TiNiAl использовался метод спекания порошков Ti, Ni, Al. Спекание проводили в электровакуумной печи марки СНВЭ-1.31/15-И4.

Предел прочности на изгиб цилиндрического стержня длиной l , диаметром d , рассчитывался по формуле [2]:

$$\sigma = \frac{8Pl}{\pi d^3}, \quad (1)$$

где P – нагрузка в центральной точке прогиба.

Используя приближение [3] расчет деформации был проведен по формуле:

$$\varepsilon = \frac{2dh}{l^2 + 4h^2} \quad (2)$$

где h – стрела прогиба.

Пористость определялась методом взвешивания и рассчитывалась согласно формуле:

$$P = \left(1 - \frac{m_{\text{пор}}}{m_{\text{лит}}}\right) 100\%, \quad (3)$$

где $m_{\text{пор}}$ – масса пористого образца, $m_{\text{лит}}$ – масса литого образца.

Экспериментальные результаты

При однократном спекании в интервале температур 1028–1128 К пористые образцы сплава на основе никелида титана разрушались, после незначительного воздействия повышение же температуры приводило к припеканию образцов к графитовой подложке, что затрудняло их извлечение и приводило к изменению их геометрических размеров. Однако, после однократного спекания образцы имеют хотя и низкую прочность, но из-за усадки порошка легко извлекаются из графитовой формы. Используя двукратное спекание в той же самой области температур, были

разработаны режимы спекания. Экспериментальным путем были определены температуры и режимы спекания сплавов (табл. 1).

Таким образом, был проведен подбор оптимального режима спекания пористых образцов TiNi, легированных алюминием.

Т а б л и ц а 1

Подбор оптимального температурного режима спекания пористых материалов на основе никелида титана, легированных алюминием 1,5 ат.%

С Al, ат.%	σ_f , кг/мм ²	ε , %	П, %	Режим спекания
1,5	разрушаются		72	T ₁ =1028 К, 30 мин T ₂ =1128 К, 30 мин
1,5	0,39	1,12	67,5	T ₁ =1048 К, 30 мин T ₂ =1148 К, 30 мин
1,5	0,43	0,93	67,5	T ₁ =1068 К, 30 мин T ₂ =1168 К, 30 мин
1,5	7,3	0,3	61	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1248 К, 30 мин
1,5	Припекание к формовке		–	T ₁ =1218 К, 30 мин T ₂ =1328 К, 30 мин

Проведена оценка механических свойств пористых материалов, полученных при оптимальном режиме двукратного спекания: T₁=1148 К, 30 мин; T₂=1248 К, 30 мин, при содержании легирующего элемента Al от 0 до 2 ат.% (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Прочностные свойства, пористость, режимы спекания пористых материалов на основе никелида титана, легированных алюминием до 2 ат.%

С Al, ат.%	σ_f , кг/мм ²	ε , %	П, %	Режим спекания
0	13,64	0,46	57,5	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1248 К, 30 мин
0,5	9,04	0,61	56,3	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1248 К, 30 мин
1,0	8	0,36	61	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1248 К, 30 мин
1,5	7,5	0,3	61	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1248 К, 30 мин
2,0	6,73	0,21	61	T ₁ =1118 К, 30 мин T ₂ =1208 К, 30 мин

Установлено, что с ростом содержания алюминия необходимо понижать температуры спекания, иначе образцы теряют свою правильную геометрическую форму и характеристику сквозной проницаемости. Так, при концентрации Al 2 ат.% требуется снижение температур первого и

второго спекания, иначе образцы после второго спекания приплавлялись к стенкам подложки. С увеличением концентрации легирующего элемента, предел прочности на изгиб и пластические свойства снижаются, а пористость в свою очередь повышается.

После проведенного исследования был сделан вывод, о том, что максимальных прочностных характеристик при использовании графитовой формовки сложно достичь из-за реакции материала с подложкой графита.

В связи с этим, были проведены исследования по спеканию на вольфрамовой подложке. Это позволило повысить температуру второго спекания с сохранением заданной при первом спекании формы без припекания образцов к подложке. Прочностные свойства пористых спеченных образцов из никелида титана представлены в табл. 3.

Таблица 3

Прочностные свойства, пористость, режим спекания пористых материалов на основе никелида титана, легированных алюминием до 2 ат.%. (первое спекание в графитовой форме, второе на вольфрамовой подложке)

С Al, ат.%	σ_f , кг/мм ²	ε , %	П, %	Режим спекания
0	16	1.2	52.01	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1478 К, 30 мин
0,1	17.4	1.55	56.42	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1478 К, 30 мин
0,2	45.15	1.74	46.35	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1478 К, 30 мин
0,5	57.3	2.53	37.53	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1478 К, 30 мин
1,5	48.35	1.82	33.05	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1478 К, 30 мин
2,0	17.63	1.5	49.9	T ₁ =1148 К, 30 мин T ₂ =1478 К, 30 мин

Увеличение прочности пористых образцов на основе никелида титана происходит при легировании алюминием от 0,1 до 2 ат.%. При этом, максимальный пик предела прочности на изгиб приходится на концентрацию алюминия 0,5 ат.%.

До тех пор пока, алюминий играет роль лишь дополнительной вторичной энергии при локальном разогреве пористой заготовки, улучшая однородность спекания частиц титана и никеля, увеличение концентрации алюминия свыше 2 ат.% приводит к выпадению избыточного алюминия в виде вторичных фаз Ti₃Al, которые ведут к охрупчиванию пористых образцов сплавов на основе никелида титана.

Выводы

1. Разработана технология увеличения предела прочности на изгиб в три раза пористых проницаемых сплавов TiNi, путем легирования алюминием до 0,5 ат. %.

2. Установлена зависимость предела прочности на изгиб от концентрации Al (максимум $\sigma_f = 57,3 \text{ кг/мм}^2$ при 0,5 ат. %).

Литература

1. *Meng L.J., Li Y., Zhao X.Q. et al.* The mechanical properties of intermetallic Ni_{50-x}Ti₅₀Al_x alloys (x j 6, 7, 8, 9) // Intermetallics. 2007. № 15. P. 814–818.
2. *Золоторевский В.С.* Механические испытания и свойство металлов. М.: Metallurgia, 1974. С. 182–187.
3. *Никелид* титана – медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.

Рентгенофазовый анализ материала с градиентным модифицированным поверхностным слоем

¹ Н.И. Бутуханов, ² Ю.П. Миронов

¹Томский государственный университет, 634050, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения, 634021, Томск
k_vector@mail.ru

X-rays analysis of gradient material with a modified surface layer

N.I. Butukhanov, Y.P. Mironov

¹Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of strength physics and materials science SB RAS, 634021, Tomsk
k_vector@mail.ru

Формирование наноструктурных состояний в металлических веществах приводит к изменению их механических и физических свойств, таких как: повышение прочности, твердости, пластичности и упругости, электрохимических свойств, коррозионной стойкости. Однако задача формирования наноструктуры в объеме материала макроскопических размеров сложна и зачастую неоправданна. Во многих случаях требуемые физические и химические свойства материала определяются его поверхностным слоем. Контролируемый дизайн поверхности и модификация поверхностных слоев часто помогают достичь требуемых результатов.

Рентгеноструктурный анализ обычно дает усредненную информацию о структурно-фазовом и упруго-напряженном состоянии поверхностного слоя толщиной до 10÷100 мкм. Следовательно, при изучении материала с модифицированным поверхностным слоем, вопрос о толщине и объеме слоя, участвующем в рентгеновской дифракции становится одним из важнейших. Для получения корректных результатов необходимо уметь оценивать и варьировать весь объем этого слоя.

При исследовании материала по схеме «на отражение» рентгеновский луч проникает на небольшую глубину. Эта глубина зависит от нескольких факторов, таких как: длина волны, коэффициент поглощения, угла падения луча на поверхность, интенсивности, его расходимости и др. Удобно пользоваться понятием эффективного поглощающего слоя h , величина которого задается формулой:

$$h = \frac{-(\ln 0,05)}{\mu \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \delta} \right)} .$$

Здесь μ – линейный коэффициент ослабления лучей, α – угол падения луча, δ – угол выхода дифрагированного луча.

В случае фокусировки по Брэггу–Брентано (симметричная съемка $\alpha = \delta = \theta$)

$$h = \frac{-(\ln 0,05) \cdot \sin \Theta}{2\mu}.$$

При симметричной съемке значение толщины h максимально. Уменьшая угол α или δ можно уменьшить толщину анализируемого слоя. Таким образом, толщину эффективного поглощающего слоя можно варьировать изменяя либо ориентацию образца, либо длину волны излучения. В геометрии косых съемок, при существенной разнице между углами α и δ , толщина h практически полностью зависит от величины меньшего из них и величины коэффициента ослабления μ , и слабо зависит от θ . Метод съемки под малым углом α получил название метода скользящего рентгеновского пучка. Для определения величины h для никелида титана обычно используется значение коэффициента μ , рассчитанного по величинам массовых коэффициентов ослабления для чистых титана и никеля. Его получают, пользуясь законом аддитивности: для сложного вещества поглощение рентгеновских лучей есть сумма поглощений всеми образующими его элементами и в приближении не зависящего от характера связи между ними.

Однако, что не менее важно, с изменением угла съемки изменяется не только глубина проникновения, но и площадь, освещаемая рентгеновским лучом. В первом приближении объем освещенного излучением материала можно вычислить как объем параллелепипеда $V = S \cdot h$, где S – площадь освещенной поверхности материала, h – глубина проникновения рентгеновских лучей. Величина S зависит от размера применяемых щелей, угла скольжения и расходимости пучка рентгеновского излучения. Расходимость, вообще говоря, является фактически индивидуальной характеристикой для каждого конкретного дифрактометра и определяется исходя из экспериментальных данных. В настоящей работе измерения проводились на дифрактометре ДРОН-7.

Зависимость объема исследуемого слоя от угла скольжения позволяет производить полноценный рентгенофазовый анализ для материалов с модифицированным градиентным поверхностным слоем.

Литература

1. *Савицкая Л.К.* Рентгеноструктурный анализ. Томск: СКК-Пресс, 2006. 276 с.
2. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Физматлит, 1961. 863 с.

Изучение особенностей модификации структурно-фазового состояния сплава системы V – Zr – C в процессе термомеханической обработки

Е.А. Васильева

Томский государственный университет, 634050, Томск
engeny@inbox.ru

Studying of modification features of structurally-phase condition in V – Zr – C alloy system in the thermo-mechanical treatment process

E.A. Wasiljeva

Tomsk State University, 634050, Tomsk
engeny@inbox.ru

Создание на основе тугоплавких ОЦК металлов перспективных конструкционных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации является в настоящий момент одним из наиболее востребованных направлений материаловедения. В этих материалах достигаются такие показатели механических свойств, как высокий уровень жаропрочности и коррозионной стойкости, малая подверженность низкотемпературному радиационному охрупчиванию и набуханию и т.д.

Как известно [1], при работе с тугоплавкими материалами на основе ОЦК металлов, существует материаловедческая проблема, связанная с их высокой активностью к примесям внедрения (С, N, О и др.). В результате взаимодействия этих примесей с металлической матрицей могут образовываться грубые выделения второй фазы, что часто приводит к значительному ухудшению механических свойств таких сплавов. Для модификации подобных гетерофазных структурных состояний используются различные способы термомеханической обработки (ТМО), реализуемые посредством чередования деформации и отжига, целью которых является диспергирование и перераспределение частиц второй фазы по объему материала. Подобные обработки позволяют реализовать совместное дисперсионное плюс субструктурное упрочнение, что приводит к значительному повышению параметров механических свойств с высокой термической стабильностью.

Сочетая такие свойства, как низкая плотность ($6,1 \text{ г/см}^3$), малое сечение захвата тепловых нейтронов и высокая технологическая пластичность [2], малоактивируемые сплавы на основе ванадия в настоящее время рассматриваются как одни из перспективных материалов для применения в атомной и термоядерной энергетике [3].

В связи с вышесказанным, в настоящей работе проведено исследование возможности модификации гетерофазной структуры сплава системы V – Zr – C в процессе реализации термомеханической обработки.

Изучено влияние условий ТМО на характер диспергирования и термическую стабильность грубодисперсной фазы. Для этого методами оптической металлографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, проведено сравнительное исследование структурно-фазовых состояний материала после различных стадий ТМО. Электронографический анализ проводился на репликах с экстракцией частиц вторых фаз с использованием в качестве эталона – напыленного на углеродные реплики алюминия, точность измерения параметров решетки составляет при этом $\pm 0,001$ нм.

Проведено исследование влияния высокотемпературных отжигов в интервале 1300–1800°C на морфологию и фазовый состав грубодисперсных выделений второй фазы.

С применением методов просвечивающей электронной микроскопии изучены особенности дефектной структуры объема и границ зерен после различных стадий ТМО и модифицирующих отжигов. Проанализировано влияние размеров и пространственного распределения частиц фаз внедрения на характер процессов рекристаллизации.

Показано, что подбор оптимальных условий и режимов ТМО с учетом температуры гомогенизации, параметров диффузии элементов внедрения и особенностей диспергирования грубодисперсных частиц второй фазы в процессе обработки исследуемого сплава позволяет существенным образом модифицировать исходное структурно-фазовое состояние, что приводит к существенному росту механических свойств.

Литература

1. *Григорович В.К., Шефтель Е.Н.* Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М.: Наука, 1980. 304 с.
2. *Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Дименберг И.А., Коротаев А.Д., Шуба Я.В., Чернов В.М., Потапенко М.М.* Особенности формирования наноструктурных состояний при больших пластических деформациях сплава V-4%Ti-4%Cr // Перспективные материалы. 2006. № 1. С. 5–19.
3. *Solonin M.I., Chernov V.M., Gorokhov V.A. et al.* Present status and future prospects of the Russian program for fusion low-activation materials // Journal of Nuclear Materials. 2000. Vol. 283–287. P. 1468–1472.

**Электронно-микроскопическое исследование особенностей
зеренной и дефектной структуры нанокристаллического сплава
Mo-Re после интенсивной пластической деформации**

С.А. Винс

Томский государственный университет, 634050. Томск
svetlana-vins@rambler.ru

**Transmission electron microscopy investigation of features of grains
and defective structure of nanocrystalline Mo-Re alloy after severe
plastic deformation by high pressure torsion**

S. V. Vins

Tomsk State University, Tomsk
svetlana-vins@rambler.ru

Формирование нанокристаллических (НК) и субмикрокристаллических (СМК) состояний в объемных металлических материалах методами интенсивных пластических деформаций является одним из перспективных направлений современного материаловедения. На сегодняшний день накоплено достаточно большое количество результатов о структурных особенностях таких материалов [1, 2]. Но, не смотря на это, существуют лишь единичные работы с количественным определением параметров зеренной и дефектной структуры и комплексным анализом механизмов формирования НК и СМК состояний при различных условиях интенсивного внешнего воздействия.

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы структурные особенности нанокристаллического сплава Mo-Re после интенсивной пластической деформации (ИПД) методом кручения под давлением. Структурная аттестация формирующихся в процессе ИПД высокодефектных состояний проведена с количественным определением характерных параметров зеренной и дефектной структуры (размеры зерен и субзерен, кривизна кристаллической решетки, градиенты векторов разориентации).

ИПД образцов (диски диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм) осуществлялась при комнатной температуре, посредством вращения на 1, 3, 5, 7 оборотов под давлением 40 т.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что уже после кручения на один оборот в материале формируется наноструктурное состояние. Изучение структурных особенностей преимущественно проведено в сечении перпендикулярном плоскости наковален, так как при ре-

лизации схемы кручения под давлением данное сечение является наиболее информативным [3]. В результате аттестации микроструктуры в различных сечениях образцов обнаружена высокая анизотропия зеренной и дефектной структуры получаемых НК состояний. Проведенный анализ показал, что характерные размеры зерен с высокоугловыми границами в направлении параллельном плоскости наковален лежат в интервале 100÷200 нм, в то время как, в направлении перпендикулярном плоскости наковален (вдоль оси кручения) их размеры не превышают 50–70 нм.

С применением специальных методов темнопольного анализа высоких непрерывных разориентировок, позволяющих выделить «структурную» (присущую объемным образцам) кривизну кристаллической решетки, были также определены размеры характерных микрообъемов градиентных дисклинационных субструктур, которые способны быть зародышами дискретных границ разориентации и тем самым определять размеры субмикро- или нанозерен и субзерен.

Одним из наиболее важных результатов настоящей работы является обнаружение двухуровневых структурных состояний формирующихся в процессе ИПД, что проявляется во фрагментации наноразмерных (50÷150 нм) зерен с высокоугловыми границами на более мелкие (10÷20 нм) нанофрагменты с малоугловыми границами разориентации. Особенностью таких структур является сложный характер высокодефектного структурного состояния, характеризуемого высокими значениями кривизны кристаллической решетки (χ_{ij} более 50 град/мкм).

В целом проведенное исследование показало, что после кручения под давлением в Mo-Re формируется нанокристаллическое состояние со сложной внутренней структурой зерен-нанокристаллитов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование» (CRDF, RUXO-016-TO-06).

Литература

1. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
2. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические системы. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
3. *Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Пинзисин Ю.И. и др.* Особенности микроструктуры и механизмы формирования субмикроструктурной меди, полученной методами интенсивной пластической деформации // ФММ. 2003. Т. 96, № 4. С. 33–43.

Особенности формирования высокодефектных структурных состояний в сплаве V-4Ti-4Cr в зависимости от условий многократного всестороннего прессования

К.В. Гриняев

Томский государственный университет, 634050, Томск
daemonmv@inbox.ru

Features of high-defected structural states formation in V-4Ti-4Cr alloy in dependence of conditions of multiple multiaxial pressing

K.V. Grinyaev

Tomsk State University, 634050, Tomsk
daemonmv@inbox.ru

Существующие на сегодняшний день методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1, 2], применяющиеся для формирования нанокристаллических и субмикрокристаллических состояний в металлических материалах, часто обладают весьма ограниченной технологической применимостью. В большей степени это связано с малым размером получаемых образцов и высокой неоднородностью формирующейся структуры. Тем не менее, такие методы ИПД как равноканальное угловое прессование и различные варианты многократного всестороннего прессования иликовки обладают большими перспективами применения непосредственно в технологических циклах обработки металлов и сплавов.

Целью настоящей работы является изучение зависимости особенностей формирования высокодефектных структурных состояний в гетерофазном сплаве системы V-4Ti-4Cr от условий многократного всестороннего прессования.

Образцы ванадиевого сплава были деформированы методом многократного прессования со сменой оси деформации (2- и 3-осная деформации) в пресс-форме при комнатной температуре. В обоих случаях было проведено до 16 циклов прессования с достижением, по аналогии с обычной прокаткой, значений истинной логарифмической деформации $\epsilon \approx 5,8$.

Методами просвечивающей электронной микроскопии проведена структурная аттестация с количественным определением параметров зеренной и дефектной структуры сплава V-4Ti-4Cr после ИПД в различных условиях многократного всестороннего прессования. Для изучения влияния схемы деформации на характеристики анизотропии микроструктуры исследования проводились в различных сечениях.

В процессе электронномикроскопического анализа было установлено, что формирующаяся в процессе 3-осного прессования структура характеризуется высокой неоднородностью, что выражается в наличии полосовой структуры с шириной полос более 1 мкм на фоне крупных зерен размерами от 10 до 20 мкм.

Исследование образцов после 2-осного прессования позволило установить, что в объеме материала удастся формировать структурные состояния с субмикронными размерами зерен-кристаллитов. В частности, в некоторых областях образцов наблюдается микрополосовое структурное состояние с характерной шириной полос $0,1 \div 0,5$ мкм вытянутых в направлении третьей оси, не участвующей в деформации. При этом установлено, что такое структурное состояние характерно для сечений параллельных этой оси. В сечении перпендикулярном данной оси наблюдается преимущественно равноосная зеренная структура.

С применением специальных методов [3] темнопольного анализа высоких непрерывных разориентировок, позволяющих выделить «структурную» (присущую объемным образцам) кривизну кристаллической решетки определены характерные значения компонент тензора изгиб-кручения χ_{ij} . Проведены соответствующие этим экспериментально определенным значениям оценки величины локальных внутренних напряжений на субмикронном масштабном уровне.

В процессе проведенного исследования установлено, что варьирование условиями многократного всестороннего прессования приводит к качественным различиям формирующихся структурных состояний.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта по Российско-американской программе «Фундаментальные исследования и высшее образование» (CRDF, RUXO-016-TO-06).

Литература

1. **Валиев Р.З., Александров И.В.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
2. **Валиев Р.З., Александров И.В.** Объемные наноструктурные металлические системы. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
3. **Тюменцев А.Н., Пинжсин Ю.П., Коротаев А.Д., Третьяк М.В., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З.** Электронно-микроскопические исследования границ зерен в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией // Физика металлов и материаловедение. 1998. Т. 86, вып 6. С. 110–120.

Развитие мартенситных превращений в нано- и субмикроструктурном TiNi

Д. Демиятова, А.Б. Скосырский
Сибирский физико-технический институт, ТГУ, Томск
balcha6@sibmail.com

Evolution of martensite transformations in nano- and submicrocrystalline TiNi

D. Demiyatova, A.B. Skosyrsky
Siberian physico-technical institute TGU, Tomsk
balcha6@sibmail.com

В последнее время все больший интерес проявляется к разработке способов получения ультрамелкозернистых (нано- и субмикроструктурных) сплавов на основе никелида титана с использованием специальных методов интенсивной пластической деформации и к исследованию их функциональных свойств.

В настоящей работе методами резистометрии проведено сопоставительное исследование влияния размера нано- и субмикроструктурных зерен на последовательность и характеристические температуры мартенситных превращений в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$. Нано- и субмикроструктурные структуры были получены из двух аморфно-нанокристаллических состояний, которые были сформированы при многократной прокатке при комнатной температуре с суммарной степенью осадки 80%. Первое нанокристаллическое состояние (состояние 1) было получено при прокатке сплава с исходной субмикроструктурной структурой, сформированной посредством интенсивной пластической деформации при повышенной температуре. Второе наноструктурное состояние (состояние 2) было получено при таком же режиме прокатки, но уже с исходной крупнозернистой структурой. Обнаружено, что в обоих состояниях наблюдается наноструктура с признаками начала аморфизации (средний размер нанозерен составляет 44 нм для первого и 37 нм для второго состояний).

Для определения характеристических температур прямых и обратных мартенситных превращений измеряли температурную зависимость электросопротивления при непрерывном охлаждении и нагреве образцов. Полученные при этом значения температур начала образования ромбоэдрического (T_R) и моноклинного $B19'$ (M_S) мартенсита и завершения образования мартенсита (M_f), а также температуры начала (A_S) и окончания (A_f) обратного превращения $B19' \rightarrow B2$ представлены в таблице.

Влияние температуры отжига на размер зерен, характеристические температуры мартенситных превращений в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ с исходной аморфно-нанокристаллической структурой

Сплав $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$	$T_{отж}$, °C	d , нм	T_R , °C	M_S , °C	M_F , °C	A_S , °C	A_F , °C
Состояние 1	20	37	41	-6	-82	10	20
	250	52	61	-24	-72	-5	25
	350	103	56	-19	-66	-1	29
	450	160	42	-4	-43	22	38
Состояние 2	20	44	44	7	-80	-16	7
	250	70	59	-38	-67	-4	22
	350	163	61	-31	-57	-8	30
	450	310	50	-9	-12	13	32

Оказалось, что в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ с исходной крупнозернистой и субмикроструктурной структурами с ростом температуры отжига характеристические температуры прямого мартенситного превращения T_R и M_S изменяются следующим образом: T_R изменяется незначительно, M_S сначала сильно понижается, а при температурах отжига выше $250^\circ C$ повышается до значений, соответствующих состоянию после прокатки, в тоже время M_F увеличивается с ростом температуры отжига. A_S и A_F изменяются с ростом температуры отжига аналогично, соответственно M_S и M_F .

Согласно полученным экспериментальным данным при нано- и субмикроструктурных структурах в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$, чем больше размер зерен, тем выше температура конца прямого мартенситного превращения и уже температурный интервал мартенситного превращения ($M_S \div M_F$). Однако при использованном в нашей работе способе вариации размера зерен при нано- и субмикроструктурной структурах при повышении температуры отжига наряду с ростом размера зерен протекают процессы возврата, приводящие к уменьшению внутренних напряжений, концентрации точечных и плотности дислокаций и к восстановлению дальнего порядка. Эти процессы возврата протекают при разных температурах отжига, поэтому влияние каждого из них на развитие мартенситных превращений будет проявляться при разных размерах зерен. Наиболее сильное влияние указанные факторы оказывают на температуры начала прямых мартенситных превращений, вследствие чего наблюдается немонотонная зависимость температур начала прямых мартенситных превращений T_R и M_S .

Особенности процессов рекристаллизации высокодефектных структурных состояний в гетерофазном сплаве V-4Ti-4Cr после интенсивной пластической деформации

К.И. Денисов

Томский государственный университет, 634050, Томск
deni@sibmail.com

Features of high-defect states recrystallization processes in heterophase V-4Ti-4Cr alloy after severe plastic deformation by multiple multiaxial pressing

K.I. Denisov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
deni@sibmail.com

Одним из традиционных способов повышения прочностных свойств металлических материалов является измельчение зеренной структуры. Хорошо известный метод чередования деформационной и последующей термической обработки вблизи температуры рекристаллизации, уже несколько десятилетий назад позволял получать в металлах и сплавах микронные и субмикронные размеры зерен [1]. В настоящее время для формирования в металлических материалах мелкокристаллических (МК), субмикрокристаллических (СМК) и нанокристаллических структурных состояний используются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как кручение под давлением, равноканальное угловое пресование, многократная всесторонняя ковка и прессование и т.д. [2].

Среди перечисленных методов ИПД наиболее привлекательным в технологическом отношении является многократное всестороннее пресование. Данный метод позволяет получать МК и СМК структурные состояния в наиболее крупных объемных образцах. Но для формирования требуемых параметров зеренной структуры необходим подбор оптимальных условий деформационной и термической обработок, с учетом особенностей структурно-фазового состояния материала.

Целью настоящей работы является изучение процессов рекристаллизации высокодефектных структурных состояний в гетерофазном сплаве системы V-4Ti-4Cr после интенсивной пластической деформации методом многократного всестороннего прессования.

Образцы ванадиевого сплава были подвергнуты интенсивной пластической деформации методом многократного всестороннего прессования в пресс-форме при комнатной температуре. После 16 циклов прессования

конечное значение истинной логарифмической деформации, по аналогии с обычной прокаткой, составило $e \approx 5,8$.

С целью формирования в высокодефектном состоянии максимального количества мелких зерен или их зародышей были проведены пятиминутные отжиги при температурах 900 и 1000°C с быстрым нагревом и охлаждением. Для этого предварительно деформированные образцы V-4Ti-4Cr с защитным покрытием из меди помещали в трубчатую печь типа СУОЛ, нагретую до необходимых температур. Дальнейшая модификация структуры проведена в процессе часового отжига в вакууме при 1000°C.

Сравнительное исследование структурных состояний образцов на разных стадиях обработки проводилось методами оптической металлографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Установлено, что важной особенностью структуры является сильная локализация деформации в процессе ИПД и высокая неоднородность распределения частиц фаз внедрения, что оказывает значительное влияние на дальнейшие процессы рекристаллизации. Анализ полученных результатов показал, что распределение зерен крайне неоднородно, при этом крупные зерна образуются, как правило, в местах, свободных от примесей, тогда как в областях с повышенной концентрацией частиц второй фазы и участках локализации деформации наблюдается большое количество мелких зерен. Зерна минимального размера наблюдаются после пятиминутного отжига при 900°C. Но после часового отжига в вакууме при 1000°C наиболее мелкие зерна формируются в образце, отожженном непосредственно после ИПД, средний размер зерен при этом не превышает 10 мкм.

Как показали исследования, классическая схема измельчения зеренной структуры в данном случае не работает, а рост зерен определяется одновременным протеканием процессов рекристаллизации и модификации гетерофазной структуры.

В целом представленные результаты свидетельствуют о чрезвычайно сложном характере рекристаллизации, зависящей от структурно-фазового состояния материала. При выборе оптимальных условий для формирования однородного по структуре и составу материала требуется учитывать одновременное действие нескольких конкурирующих процессов.

Литература

1. *Сверхмелкое зерно в металлах* / Под ред. Л.К. Гордиенко. М.: Металлургия, 1973. 384 с.
2. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе карбосилицида титана

П.А. Еркаев

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН,
Томский государственный университет
Sidkurt554@sibmail.com

Self-propagating high-temperature synthesis of composite materials on basis of carbosilicide of titanium

P.A. Erkaev

Department of Structural Macrokinetics
of the Tomsk Scientific Centre of the SB RAS,
Tomsk State University
Sidkurt554@sibmail.com

В настоящее время очень актуальна проблема получения материалов со специальными свойствами на основе титана. Одним из таких материалов является карбосилицид титана (Ti_3SiC_2), обладающий высокой тепло- и электропроводностью, низкой плотностью ($4,52 \text{ г/см}^3$), высоким значением модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа) [1].

Целью настоящей работы является получение пористых композиционных материалов на основе карбосилицида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Синтез Ti_3SiC_2 проводили методом СВС [2]. В качестве исходных материалов использовали порошки титана марок ПТС (< 280 мкм) и ПТОМ (< 100 мкм), кремния КР-1 (< 20 мкм) и углерода в виде сажи ПМ-75 (< 0,033 мкм).

Порошки смешивали в ступке, далее прессовали в стальной пресс-форме до начальной пористости 40%. Реакцию СВС проводили в атмосфере аргона, максимальная температура горения составила 2100°C .

На первом этапе экспериментов порошки брали в стехиометрическом соотношении: $3Ti+1Si+2C$. По данным рентгеноструктурного анализа в продуктах синтеза кроме основной фазы Ti_3SiC_2 присутствует значительное количество карбида титана (> 20 об.%). По литературным данным это обусловлено испарением кремния в процессе синтеза [2, 3]. Чтобы снизить содержание TiC в исходную смесь был добавлен кремний. Однако, увеличение мольной доли кремния на 50% относительно стехиометрии приводит к появлению еще одной фазы SiC в основном продукте. Экспериментально было найдено оптимальное мольное соотношение для получения продукта

с минимальным количеством TiC. Мольное соотношение $3\text{Ti}+1,2\text{Si}+2\text{C}$, которое дает наибольшее содержание основной фазы (85 об.%), было выбрано за базовый состав для дальнейших экспериментов.

Следующую серию экспериментов проводили с целью изучения влияния исходных порошков титана на фазовый состав конечного продукта. Для этого были выбраны порошки марок ПТС (80–100 мкм) и ПТОМ (~ 20 мкм). С помощью рентгеноструктурных исследований (дифрактометр «XRD-6000» Shimadzu Cu K_{α}) был изучен фазовый состав СВС продуктов. Анализ показал, что образец, для синтеза которого использовали порошок титана марки ПТС, содержит 88,13 об.% Ti_3SiC_2 , 11,87 об.% TiC. Образцы, для получения которых использовали титан марки ПТОМ, содержали 82,2 об.% Ti_3SiC_2 , 11,8 об.% карбида титана и 6 об.% оксида титана.

На основании выполненных исследований определены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие получение продукта с наибольшим содержанием фазы Ti_3SiC_2 : мольное соотношение компонентов $3\text{Ti}+1,2\text{Si}+2\text{C}$, порошок титана марки ПТС.

Литература

1. *Истомин П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А.* Получение Ti_3SiC_2 // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 3. С. 292–297.
2. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
3. *Lis J., Pampuch R., Stobierski L.* Reactions during SHS in a Ti-Si-C system // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. 1992. Vol. 1, № 3.
4. *Li J.T., Miyamoto Y.* Fabrication of monolithic Ti_3SiC_2 ceramic through reactive sintering of Ti/Si/2TiC // Journal of Materials synthesis and processing. 1999. Vol. 7, № 2.

Исследование развития каскадов атомных соударений в кристаллитах ванадия, содержащих межзеренные границы

А.В. Железняков, К.П. Зольников

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
jeleznyakov@usgroups.com

Investigation of atomic cascade evolution in vanadium crystallite with grain boundaries

A.V. Zheleznyakov, K.P. Zolnikov

Institute of strength physics and material science SB RAS, Tomsk
jeleznyakov@usgroups.com

Одним из основных проявлений радиационного воздействия на материал является генерация в нем каскадов атомных смещений. Эволюция структурных повреждений в материалах, находящихся в условиях радиационного облучения, представляет значительный интерес с точки зрения долговременных предсказаний изменений их механических свойств. Возникновение и развитие каскадов атомных смещений ведет к формированию структурных дефектов. На первой стадии возникновения каскада число радиационных дефектов резко возрастает, затем оно достигает максимума и при последующей стадии релаксации их число уменьшается и выходит на насыщение. В металлах и сплавах радиационно-стимулированные дефекты распределяются неоднородно по объему и могут спонтанно образовывать небольшие кластеры, состоящие из точечных дефектов.

Формируемые кластеры могут быть достаточно стабильными и оказывать влияние на кинетические свойства изучаемого материала. Отметим, что моделирование каскадов атомных смещений, анализ образующихся дефектов, изучение их эволюции и формирование относительно устойчивых радиационных дефектов, как правило, проводится для материалов с идеальной структурой [1–4]. Однако, хорошо известно, что наличие протяженных границ раздела может оказать существенное воздействие на многие свойства материала [5, 6]. В частности, присутствие протяженных границ раздела, например межзеренных, может оказать влияние не только на особенности зарождения радиационных дефектов, но и на характер их накопления и последующие процессы деградации механических свойств материала [7, 8].

Экспериментальное изучение процессов генерации каскадов атомных смещений чрезвычайно затруднительно, поэтому моделирование является

наиболее подходящим способом получения знаний о процессах, происходящих в материале при облучении. На атомном уровне моделирование генерации каскадов атомных смещений, их последующего частичного возврата в исходное положение и эволюции к результирующему распределению дефектов может быть проведено в рамках молекулярно-динамического подхода.

В данной работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование влияния межзеренных границ на характер развития каскадов атомных смещений и формирование радиационных дефектов в кристаллитах ванадия. Для описания межатомного взаимодействия в кристаллитах ванадия был использован межатомный потенциал, рассчитанный в рамках приближения Финниса–Синклера (Finnis–Sinclair), взятый из частного сообщения М.И. Менделеева (МИМ) (<http://lamps.sandia.gov>). Используемый потенциал позволяет с достаточно высокой точностью описывать характеристики важные при моделировании каскадов атомных соударений, таких как параметр решетки, упругие модули, энергии образования и миграции точечных дефектов и т.д.

Молекулярно динамические вычисления проводились на основе программы Lammmps, разработанной в Sandia National Laboratories министерства энергетики США. Все расчеты были выполнены с использованием суперкомпьютера Skif-cyberia томского государственного университета.

Для расчета влияния протяженных дефектов на характер развития каскадов в работе моделировались наклонные симметричные границы двух типов: $\Sigma 13 (320)[001]$ и $\Sigma 17 (410)[001]$. Выбор данных типов границ обусловлен тем, что наклонные симметричные границы в виду периодичности их структуры позволяют использовать периодические граничные условия. Кроме того, два вышеуказанных типа границ наиболее сильно различаются величиной межзеренной энергии [5]. В связи с этим фактом, представлялось интересным выяснить влияние энергии межзеренных границ на характер эволюции кластеров атомных смещения и формирование радиационных дефектов после релаксации структуры моделируемых кристаллитов. Выбор кристаллитов ванадия в качестве объекта исследования обусловлен тем, что сплавы на основе ванадия являются одними из наиболее перспективных в атомной и термоядерной энергетике. В рамках поставленной задачи в данной работе изучалось влияние удаленности первично выбитого атома от границы зерна на характер развития каскадов в кристалле ванадия.

Для моделирования каскадов атомных смещений в данной работе использовались периодические граничные условия. Размеры моделируемых кристаллитов зависели от энергии первично выбитого атома (ПВА). В

настоящих расчетах число атомов в расчетной ячейке менялось от 65 000 (для значений энергии ПВА меньших 500 эВ) до 450 000 (для энергий ПВА больших 500 эВ).

Моделируемые кристаллиты ванадия, перед генерацией в них каскадов атомных смещений, релаксировались при температуре 10 К. Сразу после инициирования ПВА в образце начинается развиваться “цепная” последовательность атомных смещений. Число смещенных атомов и размеры радиационно-поврежденной зоны растут одновременно до тех пор, пока энергия, переданная ПВА, не распределится по объему моделируемого образца таким образом, что не останется атомов с энергией, превышающей энергию порогового смещения. Этот этап развития каскада называется баллистическим и его окончание характеризуется тем, что число дефектов, сформированных атомными смещениями, достигает максимума. После этого начинается рекомбинационный этап (фаза релаксации), в течение которого число дефектов уменьшается до тех пор, пока не достигнет некоторой относительно стабильной величины, после которого только диффузионные процессы будут менять число и характер распределения дефектов в образце. Этот этап, обычно, называется основным состоянием радиационного повреждения. Следует отметить, что кинетическая температура на стадии рекомбинации в области каскада достигает высоких значений, а ее максимальное значение называется температурным пиком.

Анализ поврежденности моделируемого кристаллита проводился с учетом количества пар Френкеля и заселенности кластеров, сформированных каскадом. Пара Френкеля определялась как межузельный атом и ближайшая к нему устойчивая вакансия. Для выявления положений вакансий и межузельных атомов в моделируемом образце существует два способа. Первый способ основан на анализе заполненности смещенными атомами сфер определенного радиуса, а второй способ основан на использовании ячеек Вигнера–Зейтца. Каждая сфера или ячейка Вигнера–Зейтца связаны с узлами исходной решетки. Радиус сферы (ее центр совпадает с узлом решетки) в данной работе выбирался равным 0,3 параметра решетки ванадия. Если атом покидает сферу или ячейку, то он считается «смещенным» атомом. Если в процессе моделирования каскада внутри сферы или ячейки нет атомов, то считается, что в данном месте образовалась вакансия, а если внутри сферы или ячейки два или более атомов, то такой случай соответствует межузельной атомной конфигурации. Отметим, что оба способа дают достаточно близкие результаты для учета количества сформированных структурных дефектов в соответствующий момент времени [2]. В данной работе был использован первый способ.

Кластером считалась группа точечных дефектов, расстояние между ближайшими из которых не превосходит величину радиуса второй координационной сферы в идеальной решетке ванадия. В процессе моделирования, используя специальные средства визуализации, отслеживалась эволюция зон повреждения во времени с целью выявления возможного перекрытия двух частей каскада. Отслеживание велось исходя из общих соображений о перекрытии частей каскада, поскольку до настоящего времени нет четкого критерия для определения каскадного перекрытия, также как нет точного определения субкаскадного расщепления.

На основании проведенных исследований можно заключить, что наличие протяженных границ раздела в материалах оказывает существенное влияние на характер развития каскадов атомных смещений, возникающих при радиационном облучении. В частности, такие границы аккумулируют в своей области значительную долю радиационных дефектов, среди которых могут формироваться кластеры достаточно большого размера, и в значительной степени препятствуют распространению каскадов атомных смещений по другую сторону границы.

По-видимому, для каждой энергии ПВА существует некоторая пороговая величина его удаленности от границы раздела. Начиная с этого порогового расстояния и более него, граница раздела данного типа становится непроницаемым барьером на пути каскада атомных смещений, который генерируется ПВА с меньшей энергией.

Однако для подтверждения этого вывода необходимо провести более детальные и многочисленные исследования с получением большого набора количественных результатов по моделированию характера развития каскадов атомных смещений вблизи границ различного типа. Такого рода исследования представляют интерес для проектирования и последующего создания материалов с повышенной радиационной стойкостью, используемых в атомной энергетике, в частности, для оболочек атомных реакторов.

Таким образом, одним из способов повышения радиационной стойкости материалов может стать модификация внутренней структуры ванадиевых или других сплавов на основе формирования в них интерфейсных границ, которые могут служить эффективным барьером на пути распространения каскадов атомных смещений, и аккумулировать в своей области значительную долю радиационных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (гос. контракт № 02.513.11.3129 и гос. контракт № 02.513.11.3200).

Литература

1. *Alonso E., Caturla M.-J., Diaz de la Rubia T., Perlado J.M.* Simulation of damage production and accumulation in vanadium // *J. Nucl. Mater.* 2000. Vol. 276. P. 221–229.
2. *Souidi A., Becquart C.S., Domain C., Terentyev D., Malerba L., Calder A.F., Bacon D.J., Stoller R.E., Osetsky Yu.N., Hou M.* Dependence of radiation damage accumulation in iron on underlying models of displacement cascades and subsequent defect migration // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 355. P. 89–103.
3. *Bacon D.J., Gao F., Osetsky Yu.N.* Computer simulation of displacement cascades and the defects they generate in metals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 1999. Vol. 153. P. 87–98.
4. *Osetsky Yu.N., Bacon D.J.* Defect cluster formation in displacement cascades in copper // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 2001. Vol. 180. P. 85–90.
5. *Javier Perez Perez F., Roger Smith.* Modelling radiation defects at grain boundaries in bcc iron // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 1999. Vol. 153. P. 136–141.
6. *Sugio K., Shimomura Y., Diaz de la Rubia T.* Computer Simulation of Displacement Damage Cascade Formation near Sigma 5 Twist Boundary in Silver // *Journal of the Physical Society of Japan.* 1998. Vol. 67, № 3. P. 882–889.
7. *Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Гирсова Н.В.* Влияние состояния границ размера зерен на механизмы ползучести субмикроструктурного никеля // *Физика металлов и металловедение.* 2001. Т. 91, № 5. С. 107–112.
8. *Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др.* Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 231 с.

Уплотнение высокодисперсных порошковых систем $ZrO_2 (Me_xO_y)$ при прессовании

И.А. Жуков, С.П. Буйкова

Томский государственный университет, Томск
Gofral@yandex.ru

The compacting fine-grained powder systems $ZrO_2 (Me_xO_y)$

I.A. Zhukov, S.P. Buyakova

Tomsk State University, Tomsk
Gofral@yandex.ru

Структура материалов, получаемых по порошковой технологии, начинает формироваться в процессе прессования порошков, суть которого заключается в уменьшении объёмом начального объёма порошковой системы за счет постепенного заполнения пустот частицами. В отличие от консолидированных материалов, деформирование дисперсной порошковой системы сопровождается уменьшением её начального объёма за счет перемещения частиц порошка, их деформации для порошков пластичных материалов и разрушения для хрупких. Одна из первых и наиболее удачных количественная зависимость плотности порошковой системы от давления прессования предложена М.Ю. Бальшиным:

$$\lg p = -m \lg \beta + \lg p_{max},$$

где p – приложенное давление прессования, p_{max} – давление прессования, обеспечивающее максимальную плотность порошковой системы, m – постоянная, учитывающая природу прессуемого материала и называемая показателем прессования, а β – относительный объём прессовки ($\beta = \gamma_k / \gamma_{пр}$, γ_k – плотность компакта, $\gamma_{пр}$ – плотность прессовки). В графической форме это уравнение даёт прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс численно равен показателю прессования, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен логарифму давления прессования, обеспечивающего максимальную плотность порошкового материала после прессования.

Как показал анализ публикаций, касающихся уплотнения порошковых систем, при прессовании порошков с одинаковой прочностью частиц показатель прессования m в большом интервале давлений остаётся неизменным. Иная ситуация наблюдается при компактировании высокодисперсных порошков, в частности, хрупких по своей природе порошков

оксидов металлов, отличительная особенность прессования этих порошковых систем в четком проявлении стадийности уплотнения, диаграммы прессования состоят из нескольких участков с разным наклоном. При этом в качестве причины стадийности уплотнения рассматривается периодическая трансформация структуры материала, вызванная последовательной деформацией структурных элементов порошка, имеющих разную прочность и принадлежащих к разным масштабным уровням (агломератов, агрегатов, отдельных частиц).

В данной работе прослежено влияние соотношения доли агрегатов и доли обособленных частиц в нанокристаллических порошках $ZrO_2(Me_xO_y)$ на показатель прессования m .

В качестве материала для исследований уплотнения при прессовании высокодисперсных порошков использовались порошки диоксида циркония составов $ZrO_2 - Y_2O_3$ (3 мольн.%) и $ZrO_2 - MgO$ (8,6 мольн.%), а также порошок оксида алюминия Al_2O_3 . Все порошки находились в нанокристаллическом состоянии (размер кристаллитов не превышал 70 нм), но отличались соотношением количества составляющих их изолированных частиц и агрегатов, что позволило проследить влияние морфологии структурных элементов высокодисперсных порошков на скорость их уплотнения.

Прессование порошков осуществлялось на универсальной испытательной машине «Instron-1185» до давления ≈ 700 МПа со скоростью перемещения платформы машины $3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Порошки прессовались в стальной прессформе с подвижным верхним пуансоном, диаметр внутренней полости матрицы составлял $\varnothing = 15$ мм, высота $h = 80$ мм. При прессовании порошков производилась непрерывная запись диаграммы в координатах нагрузка (P, κ_2) – изменение высоты засыпки порошка в прессформе (ΔL).

С высоким коэффициентом корреляции диаграммы прессования порошков в двойных логарифмических координатах $\lg P - \lg \beta$ ($R > 0,99$) аппроксимируется полиномом второй степени. По наклону к оси $\lg \beta$ касательных, проведенных в начале диаграммы и в конце можно определить величины показателя прессования соответственно в начале компактирования порошковой системы m_1 и на заключительном этапе m_2 , в то время как коэффициент при квадратичном члене уравнения полинома будет соответствовать скорости изменения величины m в процессе уплотнения порошковой системы. Такого рода обработка диаграммы прессования порошка $ZrO_2(Y_2O_3)$ показала, что величина m уменьшалась по мере уплотнения порошка в прессформе от $m_1 \approx 6$ до $m_2 = 4$, а скорость её изменения \dot{m} составила 0,29.

Обнаружено, что для исследуемых порошков, состоящих из агрегатов и изолированных частиц, величина показателя прессования уменьшается по мере уплотнения порошковой системы, а для порошка, состоящего практически только из агрегатов с незначительной разницей в размере, остаётся неизменной на протяжении всего процесса компактирования (диаграмма прессования такого порошка при логарифмировании преобразовалась в линию), рис. 1.

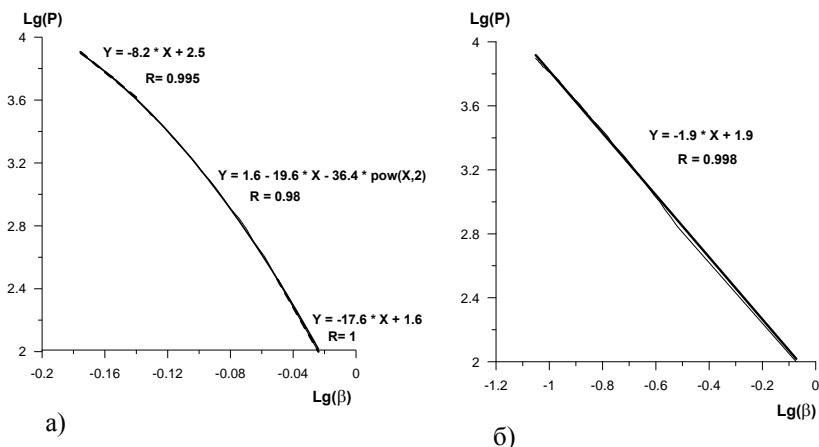


Рис. 1. Диаграммы прессования в двойных логарифмических координатах (а) порошка $ZrO_2(MgO)$, состоящего из агрегатов (доля агрегатов 10%) $\langle d \rangle = 96$ мкм и изолированных частиц $\langle d \rangle = 0,13$ мкм, и (б) порошка $ZrO_2(MgO)$, состоящего из агрегатов $\langle d \rangle = 5,3$ мкм (доля агрегатов $> 95\%$)

Величины m_1 и m_2 , так, и \dot{m} уменьшаются с увеличением числа агрегатов в исследуемых порошках. Но при этом зависимости m_1 и m_2 от доли агрегатов имеют линейный характер, рис. 2, а зависимость скорости изменения величины показателя прессования имеет обратный s-образный вид. Величина \dot{m} для высокодисперсных порошков ZrO_2 резко уменьшается с преобладанием доли агрегатов над долей изолированных частиц в порошках.

Интерес вызывает то обстоятельство, что уменьшение величины показателя прессования наблюдается и с увеличением числа агрегатов в высокодисперсном порошке, и с увеличением его плотности в процессе компактирования. Очевидно, что уменьшение величины m при уплотнении порошков также связано со своего рода «агрегированием». При компактировании в порошковой системе формируются области с наиболее плотной укладкой частиц порошка и области с меньшей плотностью.

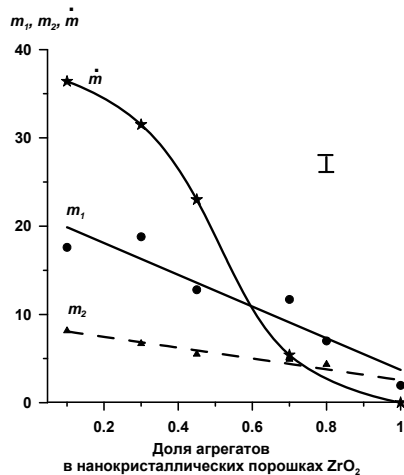


Рис. 2. Зависимость показателей прессования m_1 и m_2 на начальном и конечном этапах компактирования высокодисперсных порошковых систем ZrO_2 и Al_2O_3 , а также скорость изменения \dot{m} от доли агрегатов в этих порошках

Используя понятия теории перколяции, в дискретной порошковой системы в процессе её деформирования происходит зарождение и рост кластеров со взаимным расположением в них частиц, отличным от матричного. На начальной стадии компактирования порошковой системы кластерам с плотной укладкой частиц противостоит связанная совокупность кластеров с рыхлой структурой, пронизывающих объем порошковой системы. С развитием процесса уплотнения размеры кластеров с плотной укладкой частиц возрастают, и связанная совокупность рыхлых кластеров разрывается, а совокупность плотных кластеров становится непрерывной.

Влияние легирования водородом на механические свойства высокоуглеродистой аустенитной стали Гадфильда

Г.Г. Захарова^{1,2}, Е.Г. Астафурова^{1,2}

¹Томский государственный университет, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
astafe@ispms.tsc.ru

The influence of hydrogen alloying on mechanical properties of high-carbon austenitic Hadfield steel

G.G. Zakharova^{1,2}, E.G. Astafurova^{1,2}

¹Tomsk State University, Tomsk

²Institute of strength physics and materials science SB RAS, Tomsk
astafe@ispms.tsc.ru

В работе исследовали влияние времени и режимов наводороживания на механические свойства (предел текучести, пластичность, характер кривых течения) закаленных [001] монокристаллов сталей Fe-13Mn-1,3C (I) и Fe-13Mn-1,03C (II) (мас.%). Наводороживание стали I проводили электролитически в 1N растворе H₂SO₄ при температуре электролита 25°C и плотности тока $j = 100 \text{ mA/cm}^2$, времена наводороживания – $t_{\text{навод}} = 5, 10, 25 \text{ ч}$. Наводороживание стали II осуществляли в среде водорода с давлением $P_{\text{H}_2} = 0,3 \text{ кгс/см}^2$ при температуре $T = 300^\circ\text{C}$, время наводороживания $t_{\text{навод}} = 5 \text{ ч}$.

После электролитического насыщения водородом при временах наводороживания ($t_{\text{навод}} = 5, 10, 25 \text{ ч}$) стадийность кривых течения [001] монокристаллов существенно не изменяется. В кристаллах [001] после $t_{\text{навод}} = 5 \text{ ч}$ происходит повышение $\tau_{\text{кр}}$ на 16 МПа. Возрастание $\tau_{\text{кр}}$ со временем наводороживания нелинейное, максимального значения $\tau_{\text{кр}}$ достигает при $t_{\text{навод}} = 5 \text{ ч}$, последующее увеличение времени наводороживания приводит к слабому увеличению $\tau_{\text{кр}}$, по сравнению с исходным значением. Коэффициент упрочнения линейно возрастает с увеличением времени наводороживания, пластичность изменяется слабо.

Наводороживание в газовой среде также не влияет на стадийность кривых течения. Наблюдается повышение предела текучести в ориентации [001] – на 56,4 МПа, по сравнению с кристаллами без водорода. Это означает, что легирование водородом приводит к эффектам твердорастворного упрочнения. При этом пластичность монокристаллов возросла на 9%.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 07-08-00064 и Министерства образования и науки РФ в рамках программы BRNE (№ 016-02).

Исследование дефектной структуры и фазового состава аустенитной стали 02X17H14M2 после холодной прокатки

М.И. Захожева

Томский государственный университет, 634050, Томск
iojig@sibmail.com

Defect structure and phase composition investigation of austenitic stainless steel 02Cr17Ni14Mo2 after cold rolling

M.I. Zachojeva

Tomsk State University, 634050, Tomsk
iojig@sibmail.com

В работах [1, 2] показано, что прокатка при комнатной температуре аустенитной стали 02X17H14M2 до степеней деформации $\varepsilon = 70\text{--}90\%$ приводит к формированию дефектной структуры, состоящей из микродвойников деформации и полос локализации деформации с внутренней фрагментированной структурой. Внутри дефектной структуры обнаруживаются [3] частицы мартенситных α - и ε фаз. При этом методами измерения намагниченности насыщения от напряженности магнитного поля при разных степенях деформации [3] показано, что содержание α -фазы при деформации $\varepsilon = 99\%$ не превышает 0,5%. Размеры частиц этой фазы по данным электронной микроскопии составляют $\sim 3\text{--}10$ нм. В работах [1–3] развиваются представления об участии механизма локальных обратимых превращений мартенситного типа $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ (ГЦК-ОЦК-ГЦК) в формировании дефектной структуры при больших степенях деформации аустенитных сталей. Известно, что деформация при пониженных температурах увеличивает термодинамический стимул деформационных $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений.

В настоящей работе предпринята попытка снижением температуры деформации достичь увеличения содержания α -мартенсита. Более высокое содержание этой фазы позволит получить новые данные о роли α -фазы в механизме локальных обратимых превращений мартенситного типа. В связи с этим целью настоящей работы является исследование дефектной структуры и фазового состава аустенитной стали 02X17H14M2 (Cr-16,8Ni-14,1Mn-1,0Mo-2,1N-0,01C-0,007Si-0,04) после больших степеней деформации прокаткой при пониженных температурах.

Прокатку проводили после выдержки образцов при температуре жидкого азота ($T = -196^\circ\text{C}$) в интервале деформаций $\varepsilon \approx 70\text{--}90\%$. Дефектную

структуру исследовали на электронном микроскопе ЭМ-125. Фазовый состав стали после прокатки, изучали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000.

Проведенные исследования показали, что после деформации $\varepsilon \approx 90\%$ внутри фрагментированной структуры обнаружены частицы мартенситных α - и ε фаз. На рис. 1. представлено светлопольное изображение, микродифракционная картина и темнопольные изображения в рефлексах α - и ε фаз. Характерный квазикольцевой вид микродифракционной картины свидетельствует о наличии фрагментированной структуры γ -аустенита. Внутри этой структуры на темнопольном изображении выявляются частицы нанокристаллического масштаба α - и ε фаз.

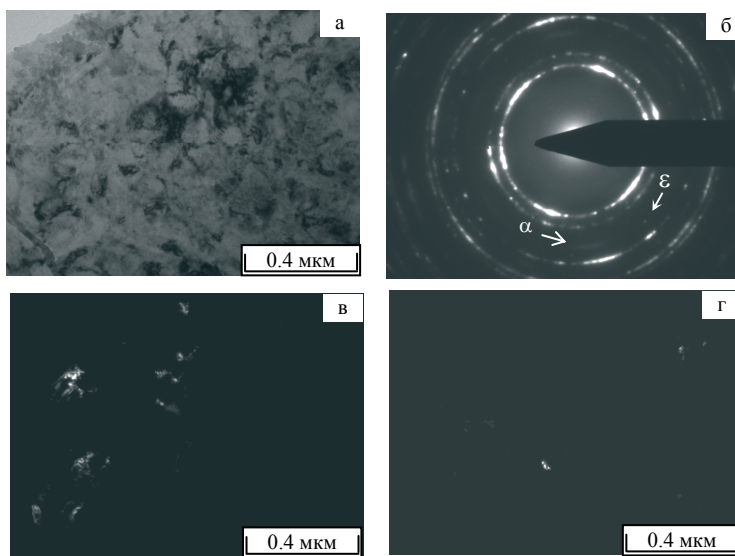


Рис. 1. Дефектная структура стали после холодной деформации прокаткой до $\varepsilon \approx 90\%$: (а) – изображение в светлом поле; (б) – микродифракционная картина к (а), (в) – темнопольное изображение в рефлексе $g = [200]$ α -мартенсита, (г) – темнопольное изображение в рефлексе $g = [1120]$ ε -мартенсита

Эти результаты подтверждаются данными рентгеновских исследований. На рентгеновских дифрактограммах обнаруживаются слабые пики мартенситных α - и ε фаз. Содержание этих фаз составляет при этом 3–4%. Предполагается, что малые размеры частиц (десятки нанометров) пред-

ставляют определенные трудности в обнаружении этих фаз рентгеновским методом.

Таким образом, деформация прокаткой при низких температурах до $\varepsilon \approx 90\%$, приводит к формированию α - и ε -фаз нанокристаллического масштаба.

По сравнению с прокаткой при комнатной температуре, содержание α фазы возрастает с 0,5 до 3–4%. Предполагается, что мартенситные α - и ε фазы участвуют в формировании дефектной структуры, в том числе с реализацией механизма локальных обратимых ($\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$) превращений мартенситного типа.

Литература

1. *Литовченко И.Ю., Шевченко Н.В., Тюменцев А.Н., Пинжсин Ю.П.* Атомные модели образования дислокаций и механического двойникования в нанокристаллах с ГЦК решеткой // Физ. мезомех. 2005. Т. 8, № 4. С. 5–12.
2. *Тюменцев А.Н., Литовченко И.Ю., Пинжсин Ю.П., Коротаев А.Д. и др.* Новый механизм локализации деформации в аустенитных сталях. I. Модель неравновесных фазовых (мартенситных) превращений в полях высоких локальных напряжений // ФММ, 2003. Т. 95, № 2. С. 86–95.
3. *Литовченко И.Ю., Шевченко Н.В., Тюменцев А.Н., Найден Е.П.* Фазовый состав и дефектная субструктура аустенитной стали 02X17N14M2 после деформации прокаткой при комнатной температуре // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9, Спец. выпуск. С. 137–140.

Антиструктурные дефекты в фазе B2 TiNi

Е.В. Калачева, Е.С. Марченко
Томский государственный университет, Томск
Katusha_kalacheva@sibmail.com

Antisite defects in the B2 TiNi phase

E.V. Kalacheva, E.S. Marchenko
Tomsk State University, Tomsk
Katusha_kalacheva@sibmail.com

В сплавах с термоупругими мартенситными превращениями, когда движущая сила фазового перехода соизмерима с упругой энергии, связанной с несоответствием кристаллических решеток исходной и конечной фаз, то возрастает роль точечных дефектов при зарождении и росте новой фазы [1]. Это явление очень хорошо проявляется в сплавах с B2 структурой на основе никелида титана. В данной работе поставлена цель на основе кристаллогеометрического анализа и размерного фактора исследовать особенности в изменении структур B2 и $R(\omega)$ при образовании в них антиструктурных дефектов.

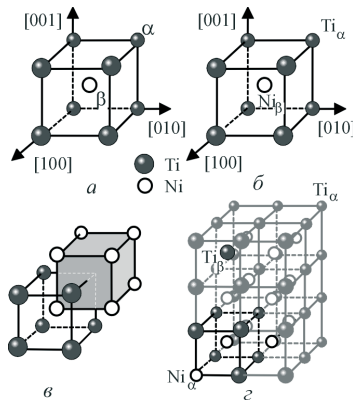


Рис. 1. Элементарная ячейка фазы структуры B2 с выделенными α - и β -узлами (а). В фазе TiNi с B2 структурой (б): в α -узлах располагаются атомы Ti, в β -узлах атомы Ni. Две элементарные ячейки простой кубической решетки вставленные друг в друга (в). Блок из 12 элементарных ячеек структуры B2 с двумя антиструктурными дефектами Ni_{α} и Ti_{β} (г)

Решетка структуры В2 простая кубическая (точечная группа O_h , пространственная группа O_h^1). В структуре В2 (рис. 1, а) одна из подрешеток ($i=1$), составленная из узлов типа α с координатой (000), занята атомами сорта А, вторая подрешетка: ($i=2$) из узлов типа β с координатой $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ замещается атомами сорта В. В том случае, когда атомы Ni и Ti находятся на «чужих» подрешетках, называется антиструктурными дефектами. Кристаллическую решетку упорядоченного твердого раствора представляют в виде нескольких подрешеток, каждая из которых занята атомами определенного сорта [1]. Структуру В2 можно представить в виде двух вложенных друг в друга простых кубических решеток у которых атомы разного сорта А и В занимают одинаково эквивалентные позиции (рис. 1, б). Для описания распределения атомов по узлам кристаллической решетки упорядоченного сплава используем параметр дальнего порядка (η) по Горскому–Брэггу–Вильямсу [1]. Степень атомного дальнего порядка в упорядоченных сплавах описывается при помощи вероятности замещения узлов, принадлежащих различным подрешеткам разного сорта:

$$\eta = \frac{P_i^A - C_A}{1 - \nu}$$

где C_A – концентрация атомов сорта А, P_i^A – вероятность найти в узле i -го типа атом сорта А, ν – доля узлов (концентрация) сорта i -го типа. В полностью неупорядоченном сплаве узлы кристаллической решетки неразличимы, вероятность обнаружить в каком-либо из них атом сорта А равна концентрации C_A и $\eta=0$. В полностью упорядоченном сплаве стехиометрического состава $C_A = \nu$ и $P_i^A = 1$, тогда $\eta=1$. При частичном упорядочении $0 < \eta < 1$.

Для фазы TiNi со сверхструктурой В2 стехиометрического состава $C_A = 0,5$, $\nu = 0,5$ и $P_i^A = 1$. По мере разупорядочения сплава P_i^A уменьшается и концентрация антиструктурных дефектов растет и становится равной $1 - P_i^A$. Вероятность их образования зависит от избыточной энергии (ΔE) их формирования:

$$\Delta E^{Ni} = E_{\beta}^{Ni} - E_{\alpha}^{Ni} \quad \text{и} \quad \Delta E^{Ti} = E_{\beta}^{Ti} - E_{\alpha}^{Ti}$$

При попадании в «чужой» узел атома другого сорта у этого атома изменяется его окружение и типы, и число парных связей меняется с «правильных» на «неправильные». На рис. 1, а, б в структуре В2 все атомы находятся в правильных позициях. Координационное число на первой

координационной сфере $Z_1=8$. У атомов Ni, расположенных в β -узлах, все 8 соседей – это атомы Ti, и у атомов Ti, расположенных в α -узлах также 8 соседей, но только это атомы Ni. Соответственно у атомов Ni восемь связей Ni–Ti (рис. 1, в). Связей Ni–Ni или Ti–Ti на первой координационной сфере при полном порядке нет. При образовании антиструктурных дефектов парные связи Ni–Ti частично меняются на Ni–Ni или Ti–Ti связи, т.е. появляются «неправильные» связи. На рис. 1, г расположение атомов почти такое же как на рис. 1, б, за исключением того, что атом Ni из находится в α -узле с координатой (100), а атом Ti занимает положение в β -узле с координатой $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Соответственно понизилась степень порядка и образовалось два антиструктурных дефекта. Параметр порядка в пределах изображенного на рис 1, г блока из 12 элементарных ячеек понизился в среднем до $\eta \cong 0,833$.

При возникновении антиструктурных дефектов внутренняя энергия фазы TiNi возрастает. Это происходит по двум причинам. Во-первых, число и тип межатомных связей изменились. Число разноименных связей Ni–Ti на первой координационной сфере уменьшилось, число «неправильных» связей Ni–Ni и Ti–Ti возросло. Это изменение энергии может быть учтено при помощи энергии упорядочения W для бинарного сплава для фазы TiNi в приближении взаимодействия ближайших соседей

$$W = U_{\text{TiNi}} - \frac{U_{\text{NiNi}} + U_{\text{TiTi}}}{2}.$$

где U_{TiNi} TiNi, U_{NiNi} и U_{TiTi} потенциальная энергия взаимодействия между атомами разного сорта TiNi и одинаковыми TiTi и NiNi, соответственно. В [1] показано, что атому Ni энергетически более выгодно находится в узле подрешетки Ti. Атому Ti выгодно быть в узле своей подрешетки. Это соответствует тому, что антиструктурные дефекты из атомов Ni должны преимущественно образовываться на титановой подрешетке

Вторая причина возрастания внутренней энергии фазы TiNi при возникновении антиструктурных дефектов связана с различными размерами атомов Ti и Ni. Вследствие этого вокруг антиструктурных дефектов возникают статические смещения. На рис. 1, г приведен частный случай, когда антиструктурные дефекты противоположного типа Ni_α и Ti_β расположены рядом через одну элементарную ячейку. Такая ситуация реализуется не всегда. Как правило, антиструктурные дефекты противоположного типа удалены друг от друга достаточно далеко, и их поля смещений не взаимодействуют.

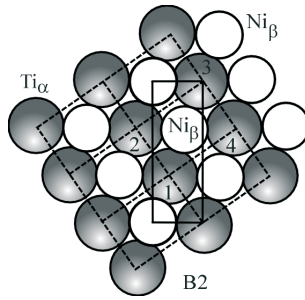


Рис. 2. Схема расположения атомов Ti Ni в плоскости (110) в структуре B2 с выделенным фрагментом «линейного объекта» предвестника R(ω)-фазы

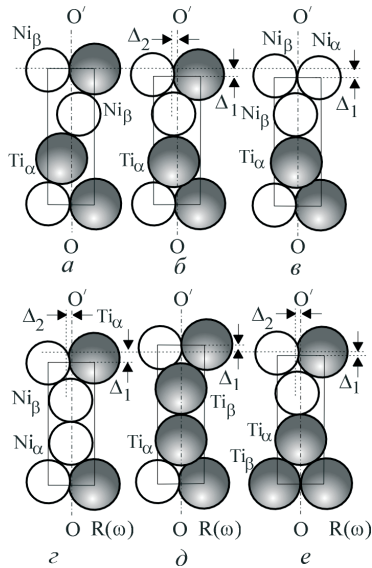


Рис. 3. Схема расположения атомов Ni и Ti в плоскости (110) в структуре B2 с выделенным фрагментом «линейного объекта» до перехода (а) и положения атомов после фазового перехода при образовании R(ω)-фазы (б). Различные варианты в расположении антиструктурных дефектов Ni $_{i\alpha}$ (в,з) и Ti $_{i\beta}$ (д,е)

Поскольку обмен местами атомов Ni и Ti происходит при миграции вакансий, то возможно образование комплексного дефекта у которого антиструктурные дефекты разделены вакансией, которая может находиться по отношению к ним на первой или любой другой координационной сфере. В TiNi фаза B2 в результате мартенситного перехода может образоваться R(ω)-фаза [1].

На рис 2 приведена схема расположения атомов в плоскости (110)_{B2} и фрагмент «линейного объекта» R(ω)-фазы в масштабе в соответствии с размерами атомов Ti и Ni и размерами параметров элементарных ячеек характерных для B2 и R(ω)-фаз. Видно, что в плоскости (110)_{B2} атомы Ni имеют контакты только с 4 атомами Ti. Как следует из рассмотрения схемы перестройки решетки при фазовом переходе B2→R(ω) атомы Ti и Ni смещаются навстречу друг друга относительно осевой линии OO' (рис. 3, а, б).

На рис. 3, в-е приведены варианты расположения антиструктурных дефектов Ni_α и Ti_β замещения атомов R(ω)-фазе. Видно, что величина смещения Δ_2 и величина сжатия решетки Δ_1 в области «линейного дефекта» R(ω)-фазы зависят от сорта антиструктурных дефектов и от их расположения в узлах элементарной ячейки R(ω)-фазы. Таким образом, кристаллография смещений атомов при наличии антиструктурных дефектов в структурах фаз B2 и R(ω) достаточно разнообразна и интересна.

Литература

1. *Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др.* Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: МИЦ, 2006. 296 с.
2. *Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В. и др.* Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.

**Изучение эффекта сверхэластичности в образцах никелида титана
с тонкопленочными покрытиями, нанесенными методом
магнитного напыления**

О.А. Колобова¹, К.П. Редлих¹, А.А. Нейман²

¹Томский государственный университет, 634050, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск

Kolobova_Olga@sibmail.com

**Study of the effect of super-elasticity in the patterns
of TiNi with the thin-film coatings, are sputtered
by the magnetron sputtering technic**

O.A. Kolobova¹, K.P. Redlikh¹, A.A. Neyman²

¹Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634021, Tomsk

В настоящее время разработаны новые, основанные на использовании ионно- и электроннолучевых технологий, способы модификации металлических материалов, позволяющие формировать поверхностные слои с принципиально новыми структурами и свойствами. Такая поверхностная обработка позволяет существенно увеличить коррозионную стойкость, износостойкость, микротвёрдость поверхностного слоя. Создание слоев с высокими коррозионными и прочностными свойствами для сплавов на основе никелида титана является важнейшей задачей в связи с расширением применения этих материалов в медицине в качестве имплантатов.

Использование для модификации поверхности сплавов на основе TiNi метода магнетронного напыления представляется перспективным по ряду причин. Он позволяет проводить модификацию тонких поверхностных слоев металлов и сплавов с контролем и точным воспроизводством их химического состава, кристаллической структуры, физических и механических свойств, улучшая физико-механические свойства поверхностных слоев, что приводит к повышению биологической совместимости этих материалов.

Целью данной работы являются исследование влияния метода магнетронного напыления на эффект сверхэластичности (СЭ), развиваемого образцами из TiNi с различными состояниями поверхностных слоев.

Сплав для исследования выплавлен из исходных компонентов: Ti – иодидный, Ni – марки НО методом электродугового шестикратного переплава. Получен слиток состава Ti_{49,5}Ni_{50,5}. Сплав испытывает МП при температурах: М_н = 283 К, М_к = 261 К, А_н = 299 К, А_к = 322 К. Образцы для механических испытаний вырезались из слитка методом электроэро-

зионной резки. Перед испытаниями образцы отжигали в течение 1 ч при $T=1073$ К в вакууме (10^{-3} Па) с последующим охлаждением с печью.

Поверхности образцов перед нанесением тонкоплёночного покрытия механически шлифовали до зеркального блеска с последующей электролитической полировкой. После подготовки зеркальной поверхности образцы подвергались магнетронному напылению плёнок однокомпонентных составов (элементами Mo, Ta).

Обработка поверхности методом магнетронного напыления выполнена при следующих режимах: диаметр мишени 70 мм, температура подложки $t=200^{\circ}\text{C}$, расстояние от мишени до образца $h=70$ мм, скорость напыления $v=10$ мкм/час, давление Ar при напылении $P=0,3$ Па, ток магнетрона $J=2,5$ А, напряжение $U=270$ В, напряжение на подложке $U=0$ В.

Для измерения параметров эффекта сверхэластичности (СЭ) были подготовлены следующие группы образцов:

1 группа – образцы с исходной (электролитически полированной) поверхностью;

2 группа – образцы с тонкоплёночным покрытием однокомпонентного элемента Mo, созданных методом магнетронного напыления;

3 группа – образцы с тонкоплёночным покрытием однокомпонентного элемента Ta, созданных методом магнетронного напыления.

Каждая группа содержит по шесть образцов. Группы 2, 3 разделены на две подгруппы, различающиеся толщиной нанесённой плёнки – 200 и ~500 нм.

Из рис. 1 видно, что качественный вид диаграмм нагружения – разгрузки и их изменение в зависимости от температур испытания ($T_{\text{исп}}$) для всех групп образцов подобен. Диаграммы модифицированных образцов характеризуются наличием протяженной площадки мартенситной текучести. Величина мартенситного сдвига τ_m увеличивается с ростом температуры испытаний, что хорошо видно из рис. 2.

Температурные зависимости деформационно-силовых параметров СЭ, полученных из диаграмм нагружения-разгрузки исходных и модифицированных образцов сплава $\text{Ti}_{49,5}\text{Ni}_{50,5}$ приведены на рис. 3. Как видно, деформационные вклады (рис. 3 б–г) зависят от поверхностной модификации в меньшей степени, чем величины силовых параметров. Для всех образцов в интервале температур 273–303 К напряжение мартенситного сдвига τ_m характеризуется линейными температурными зависимостями. В случае модификации поверхностных слоёв наблюдается заметное снижение, примерно в 2 раза, величины напряжения мартенситного сдвига τ_m . При этом величина обратной деформации остаётся сравнимой с её значением в исходном образце без покрытия.

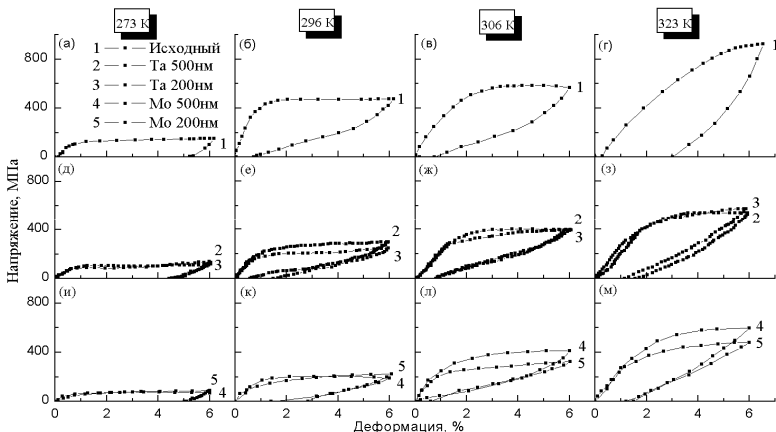


Рис. 1. Диаграммы нагружения – разгрузки образцов сплава $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ с поверхностью: 1 – исходная; модифицированной магнитным напылением Mo с толщиной 500 нм и 200 нм (4 – 5); Ta с толщиной 500 нм и 200 нм (2–3)

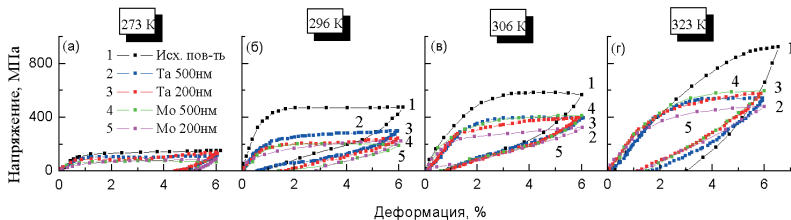


Рис. 2. Диаграммы нагружения – разгрузки образцов сплава $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ с поверхностью: исходный – 1, с пленками Mo 200 нм, 500 нм (5–4), Ta 200 нм, 500 нм (3–2)

Установлено (рис. 3, б) что изменение величины деформации, соответствующей началу площадки мартенситной текучести γ_m коррелирует с поведением τ_m в зависимости от вида поверхностной модификации. Температурные кривые γ_m для образцов с модифицированными поверхностями расположены выше исходного образца. Видно, что кривые для образцов с покрытиями из Ta 500 и 200 нм лежат выше кривых образцов с покрытиями из Mo 500 и 200 нм.

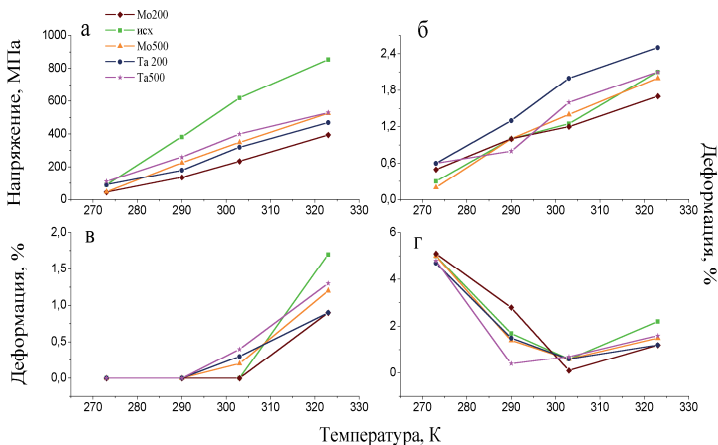


Рис. 3. Температурные зависимости: напряжения начала площадки мартенситной текучести (а), деформации начала формирования площадки мартенситной текучести (б), остаточной деформации (в) и деформации недовозврата (г) в исходных образцах $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, с пленками 200 нм и ~500 нм (Mo, Ta)

На рис. 3, в, г приведены температурные зависимости величин деформации остаточной $\gamma_{ост}$ и недовозврата $\gamma_{нв}$. Видно, что в интервале 273÷305 К деформационное поведение образцов с покрытиями Ta 200 нм и Mo 500 нм подобно поведению исходного образца. Они легко деформируются при сравнительно низких величинах приложенных напряжений (100–350 МПа), сохраняют накопленную деформацию, если при снятии нагрузки температура не изменялась, и возвращают деформацию полностью при нагревании их до 373 К. Напротив, в образцах, с покрытиями Ta 500 нм и Mo 200 нм, после каждого цикла испытаний наблюдается почти в 1,5–2 раза больший, чем в отмеченной выше группе образцов, недовозврат деформации $\gamma_{нв}$ и $\gamma_{ост}$ даже после дополнительного их нагревания.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 06–02–08003_офи, Госконтракта 02.523.11.3007.

Получение субмикроструктурированного (наноструктурного) титана с высокими механическими свойствами

²Г.Н. Коробицын, ²А.Ю. Ерошенко, ¹К.А. Суворов

¹Томский государственный университет, 634050, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения, 634021, Томск
konsu@inbox.ru.

Reception the submicrocrystalline (nanostructural) titan with high mechanical properties

²G.P. Korobicin, ²A.Yu. Eroshenko, ¹K.A. Suvorov

¹Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634021, Tomsk
konsu@inbox.ru

Титан и сплавы на его основе являются распространенными конструкционными материалами. Сочетание высокой прочности, коррозионной стойкости делает их привлекательными для многих областей применения, таких как авиация, космонавтика, химическая промышленность, и особенно медицина. Большой интерес представляет применение этих материалов для медицины в качестве имплантатов, а также материалов для изготовления медицинских инструментов, для травматологии, ортопедии, стоматологии [1].

Перспективность применения титана и титановых сплавов в качестве имплантатов обусловлена их уникальной коррозионной стойкостью и практически полной биологической совместимостью с живой тканью. В отличие от нержавеющей сталей и кобальтовых сплавов, часто используемых в медицине, применение титана и титановых сплавов не вызывает воспалительных и аллергических реакций, а также отторжение внедренного имплантата [2, 3]. Однако нелегированный титан обладает недостаточно высокими прочностными свойствами и уступает по прочности, износостойкости и стойкости к усталостным нагрузкам титановым сплавам медицинского назначения, таким как ВТ 6 и ВТ 16.

Задача поиска оптимального соотношения прочностных характеристик, которыми обладают легированные титановые сплавы, с максимальной биологической совместимостью (чему соответствует чистый титан) является одной из важнейших проблем в медицине. Повышение прочностных свойств технически чистого титана может быть реализовано за счет формирования по всему объему материала ультрамелкозернистого состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Одними из наиболее перспективных и базовых методов ИПД, на наш взгляд,

являются методы равноканального углового прессования, совместно с прокаткой [4–7], и многоступенчатого, многоосного прессования при комнатной температуре и многократной сменой оси деформации [8], так как они позволяют получать заготовки объемных наноструктурных металлов с достаточно большими размерами, пригодными для изготовления имплантатов различного типа.

Представленные в работах [8–9] результаты исследования микроструктуры и механических свойств титана показали, что в наноструктурном состоянии его механические характеристики (предел текучести, предел прочности, микротвердость) достигают свойств высокопрочных легированных титановых сплавов. В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктуры, механических характеристик и закономерностей локализации пластической деформации ультрамелкозернистого (наноструктурного) титана ВТ1-0, полученного комбинированным методом многократного одноосного прессования со сменой оси деформации и последующей прокатки. Формирующаяся при этом ультрамелкозернистая структура (с характерным размером элементов зеренно-субзеренной структуры менее 100 нм) обеспечивает максимальные прочностные характеристики титана, такие как предел текучести – 1010 МПа, предел прочности – 1110 МПа и микротвердость – 3300 МПа, сопоставимые с характеристиками титановых сплавов медицинского назначения. Для повышения пластичности ультрамелкозернистого титана образцы отжигали при температурах до 300°C.

Литература

1. **Карлов А.В., Шахов В.П.** Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск, 2001. 478 с.
2. **Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues**, American Society for Testing and Materials, USA. 1996. P. 475.
3. **Биосовместимость** / Под ред. В.И. Севастьянова. М., 1999. С. 368.
4. **Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф.** Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Навука і тэхніка, 1994. С. 232.
5. **Копылов В.И., Чувильдиев В.Н.** Нанокристаллические материалы, полученные методом РКУП-прессования // Наноструктурные материалы: получение и свойства. Минск: НАНБ, 2000. С. 13–17.
6. **Валиев Р.З., Александров И.В.** Наноструктурные материалы, полученные методом интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. С. 272.
7. Валиев Р.З. // Металлы. 2000. № 1. С. 15–21.
8. **Салицев Г.А., Валяхметов О.Р., Галеев Р.М., Малышева С.П.** // Металлы. 1996. № 4. С. 86–91.
9. **Шаркеев Ю.П., Братчиков А.Д., Колобов Ю.Р., Ерошенко А.Ю., Легостаева Е.В.** // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спец. выпуск. С. 107–110.

Сплавы с эффектами памяти формы на основе никелида титана. Влияние кобальта на структурно-фазовые состояния

А.С. Кучина, Е.С. Марченко, Д.Е. Маликов
Томский государственный университет, 634036, Томск
anna_kuchina@mail.ru

Shape memory alloys based on nickel titanium. Influence of cobalt on structure-phase states

A.S. Kuchina, E.S. Marchenko, D.E. Malikov
Tomsk State University, 634036, Tomsk
anna_kuchina@mail.ru

1. Введение

Сплавы на основе никелида титана представляют собой материалы с особыми и подчас уникальными физико-техническими характеристиками, так называемые функциональные материалы. Интерес к всестороннему изучению интерметаллического соединения TiNi связан с проявлением в нем эффекта памяти формы [2, 3]. В настоящее время становится ясно, что комплекс уникальных свойств в сплавах на основе TiNi может быть получен в многокомпонентных сплавах.

Целью данной работы является изложение экспериментальных исследований по влиянию кобальта на структурно-фазовые состояния в многокомпонентном сплаве TiNi(Co,Mo). Это связано с тем, что, с одной стороны, в литературе очень мало работ, посвященных изменению структурно-фазовых состояний в многокомпонентных сплавах на основе никелида титана. С другой стороны, в сплавах на основе никелида титана, используемых в медицине, кроме основных сплавообразующих элементов всегда присутствуют примесные элементы, сопутствующие Ni и Ti. В качестве примесного элемента в чистом Ni всегда присутствует кобальт. Концентрация этого элемента зависит от марки используемого Ni.

Объектом нашего исследования были выбраны две серии четырехкомпонентных сплавов. Когда атомы Ni замещаются атомами Co ($Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Co_x$) и когда атомы Ti замещаются атомами Co ($Ti_{50-x}Ni_{49,7}Mo_{0,3}Co_x$).

2. Материалы и методы исследования

Сплавы, легированные кобальтом, были получены в индукционной печи. Плавка осуществлялась в атмосфере инертного газа аргона. Полу-

ченные таким образом слитки были распилены на полосы толщиной ~ 1 мм, которые затем для гомогенизации были отожжены при температуре 850°C в течение 1 ч.

При приготовлении сплавов в работе были использованы две схемы легирования тройных сплавов на основе никелида титана в области эквивалентного состава $\text{Ti}_{49,95}\text{Ni}_{49,75}\text{Mo}_{0,3}$. Первая схема легирования, когда атомами Co замещаются атомы Ni – это сплавы в области квазибинарного разреза TiNi–TiCo ($\text{Ti}_{49,95}\text{Ni}_{49,75-x}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$). Вторая схема: атомами Co замещаются атомы Ti – это сплавы в области квазибинарного разреза TiNi–NiCo ($\text{Ti}_{49,95-x}\text{Ni}_{49,75}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$). Концентрация атомов Co менялась от 0 до 3 ат.% с шагом 0,5 ат.%. Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре “XRD – 6000” Shumadzu с использованием CuK_α -излучения. Стандартным четырехточечным методом [1] было проведено изучение температурных зависимостей кривых электросопротивления в исследуемых сплавах. Из анализа этих зависимостей были определены характеристические температуры МП.

3. Результаты и обсуждение

На основе рентгенофазового анализа установлено, что сплавы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49,7-x}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$ при комнатной температуре находятся в двухфазном состоянии. Размеры атомов Ni и Co мало отличаются друг от друга $R_{\text{Co}} - R_{\text{Ni}} = 0,006$ нм и при замещении атомов Ni на атомы Co (~ 2 ат.%Co) в фазе с B2 структурой зависимость атомного объема от концентрации будет слабо меняться согласно закону Зена. (рис. 1, б, кривая I).

В сплавах с легирующим компонентом Co больше 2 ат.% наблюдается значительное отклонение от закона Зена. Такое отклонение от линейной зависимости атомного объема от концентрации связано с существованием критического состава в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49,7-x}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$. Полученные данные позволяют выделить в сплавах две области (рис. 1, области I и II) с разной интенсивностью изменения структурно-фазовых состояний от концентрации легирующего элемента.

Таким образом, установлено, что в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49,7-x}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$ существует предельная концентрация легирующего элемента (~ 2 ат.%Co), при достижении которой начинает заметно меняться характер межатомного взаимодействия.

Из сравнения концентрационных зависимостей атомных объемов в исследуемых сплавах видно, что в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49,7-x}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$ (рис. 1, б) интенсивность изменения атомных объемов от концентрации другая, чем в сплавах $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{49,7}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$ (рис. 2, б). Из сравнения концентрационных

зависимостей характеристических температур МП и атомных объемов в фазе В2 видно две разные по своему характеру зависимости и атомного объема в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Co_x$ и $Ti_{50-x}Ni_{49,7}Mo_{0,3}Co_x$ от концентрации (рис. 1 и 2). Причем в сплавах на основе никелида титана при замещении атомов Ti на атомы Co резко возрастает стабильность структуры фазы В2. Это хорошо проявляется в резком снижении характеристических температур МП. Возможно, это связано с большим влиянием на межатомные взаимодействия при замещении атомов Ti на атомы Co, чем при замещении атомов Ni на атомы Co. При этом следует отметить, что размеры атомов Ti и Co значительно отличаются ($R_{Ti} - R_{Co} = 0,011$ нм) в отличие от разницы между размерами атомов Ni и Co ($R_{Co} - R_{Ni} = 0,0006$ нм). То есть, размерный фактор тоже начинает оказывать влияние на стабильность кристаллической решетки фазы В2.

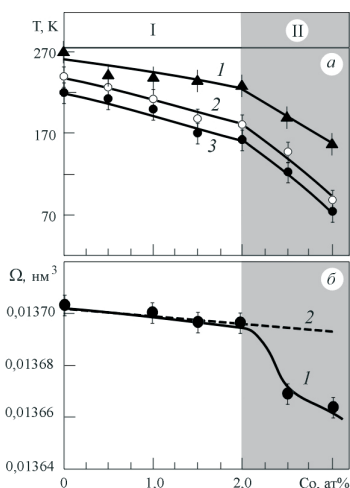


Рис. 1. Диаграмма мартенситных превращений в сплавах $Ti_{49,95}Ni_{49,75-x}Mo_{0,3}Co_x$ (a) (температура T_R начала МП В2–R (1), температура M_H начала МП R–B19' (2) и конца M_K МП R–B19' (3)) и концентрационные зависимости атомного объема в фазе с В2 структурой (линия 1 – зависимость, полученная на основании закона Зена; кривая 2 – экспериментальная зависимость, полученная из экспериментальных данных параметра решетки фазы В2)

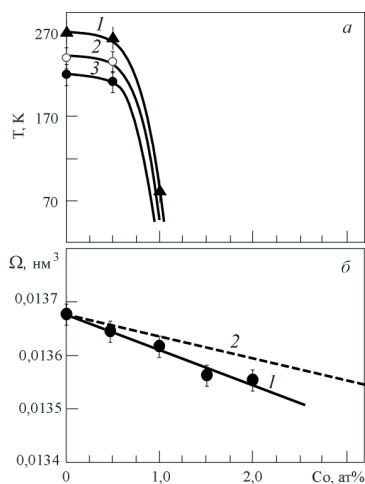


Рис. 2. Диаграмма мартенситных превращений в сплавах $Ti_{49,95-x}Ni_{49,75}Mo_{0,3}Co_x$ (a) (температура T_R начала МП В2–R (1), температура M_H начала МП R–B19' (2) и конца M_K МП R–B19' (3)) и концентрационные зависимости атомного объема в фазе с В2 структурой (линия 1 – зависимость, полученная на основании закона Зена; кривая 2 – экспериментальная зависимость, полученная из экспериментальных данных параметра решетки фазы В2)

4. Заключение

В работе рассмотрены основные кристаллогеометрические и термодинамические параметры соединений системы Ni–Ti, Ti–Co и Ni–Co. Установлено, что энтальпия образования фаз от плотности упаковки в системах Ni–Ti и Co–Ti имеют разный характер. Коэффициент плотности упаковки, связанный с координационным числом атомов, в соединения системы Ti–Ni растет с энтальпией образования фаз, а в соединения системы Ti–Co, наоборот, уменьшается. Причина обнаруженного явления не ясна.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что в четырехкомпонентных сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Co_x$ и $Ti_{50-x}Ni_{49,7}Mo_{0,3}Co_x$ основной фазой является структура B2. Обнаружено небольшое количество фазы $Ti_2(Ni,Co)$.

Обнаружено, что в сплавах $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Co_x$ существует предельная концентрация легирующего элемента (~ 2 ат. %Co), при достижении которой начинает заметно меняться стабильность фазы с B2 структурой.

Выявлен разный характер изменения структурно-фазовых состояний в исследуемых четырехкомпонентных сплавах $TiNi(Co,Mo)$ от концентрации легирующего элемента и от способа замещения атомами основных сплавообразующих элементов на атомы Co.

Литература

1. *Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др.* Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: ТГУ, 1998. 486 с.
2. *Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н.* Предпереходные явления и мартенситные превращения. АН УРО. Екатеринбург, 1998. 320 с.
3. *Пушин В.Г., Хачин В.Н., Кондратьева В.В.* Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.

Расчет вклада интерференции неупругого межэлектронного взаимодействия в плотность электронных состояний углеродных наноструктур

Н.Г. Литвиновская, А.Н. Пономарев

Томский государственный университет, 634050. Томск.
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634021, Томск
nlitvin@sibmail.com

Calculation of interference contribution of inelastic electron-electron interaction to density of electronic states of carbon nanostructures

N.G. Litvinovskaya, A.N. Ponomarev

Tomsk State University, 634050. Tomsk
Institute of the strength physics and materials science SB RAS,
634021, Tomsk
nlitvin@sibmail.com

С момента открытия в 1991 г. зарубежными и отечественными учеными нанотубулярных форм углерода до настоящего времени интерес к изучению электронных свойств подобных структур не ослабевает, а скорее возрастает благодаря вновь открывающимся возможностям их практического применения.

В настоящее время существуют несколько теоретических подходов для расчета электронных свойств нанотрубок. Основные из них: точечная модель, модель Латинджера, модель Хаббарда, приближение функционала плотности. В большинстве работ, относящихся к этим моделям, исходят из первоначального приближения нанотрубки графитовой плоскостью.

В нашей модели электроны напрямую рассеиваются на структурных дефектах: примесях, новых химических связях – статических и оборванных, и на областях ближнего порядка. Используя метод (ФГ) найдем время релаксации электронов и с помощью него получим усредненную по конфигурациям одночастичную ФГ в «грязном» металле. И в итоге мы используем эти результаты для расчета вклада в плотность состояний с учетом интерференции неупругого межэлектронного взаимодействия и упругого рассеяния на дефектах.

Так как углеродные нанотрубки могут проявлять металлические свойства, для определения выражения времени релаксации (τ) в качестве расчетной модели можно рассматривать поверхность твердого тела, полу-

проводника или d-металла, адсорбирующую атомы или молекулы газа, случайным образом занимающие различные позиции.

Введём микроконцентрацию – числа заполнения $C_S(R_i)$ узлов R_i атомами сорта S. В отсутствие нового данного порядка $C_S(R_i) = C_S + \delta C_S(R_i)$, и среднее по положениям атомов $\langle C_S(R_i) \rangle = C_S$ – макроконцентрации, $\langle \delta C_S(R_i) \rangle = 0$, а $\langle \delta C_S(R_i), \delta C_S(R_j) \rangle$ определяет новые химические связи (новый «ближний порядок») в системе атом-подложка. Поле определили как:

$$V(R) = \sum_i C(R_i) U(R_i - R) \quad (1)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_i \int C(R_i) \psi^+(R) \psi(R) U(R_i - R) dR$$

Теперь, чтобы получить в явном виде электронное время релаксации τ , необходимо вычислить собственно-энергетическую часть Σ ($\frac{1}{2\tau} = -\text{Im}\Sigma$). Для этого используем уравнение Дайсона для функции Грина

$$G(p) = G_0(p) = G_0(p) \Sigma G(p) \quad (2)$$

Для первого порядка по Σ имеем

$$G(p) = G_0(p) + G_0^2(p) \Sigma \quad (3)$$

В результате проделанных вычислений получили, что Σ имеет вид

$$\Sigma = -i\pi v_0 C t_0^2 (1 + \langle |C(p)|^2 \rangle) \text{sign}\epsilon = \frac{i}{2\tau(p)} \text{sign}\epsilon, \quad (4)$$

Отсюда

$$\frac{1}{2\tau(p)} = \pi v_0 C t_0^2 (1 + \langle |C(p)|^2 \rangle). \quad (5)$$

где t_0 – эффективный потенциал (матричный элемент амплитуды многократного рассеяния на узле) и V_0 – плотность электронных состояний на уровне Ферми, а $\langle |C(p)|^2 \rangle = \frac{1-C}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_i \cos \vec{p}\vec{R}_i$.

По виду полученное выражение для Σ совпадает с Σ для металлов с примесью. Примечательно, что в нашем случае получили $\tau = \tau(p)$, а не $\tau = \text{const}$, как при расчетах другими методами.

Усредненная по конфигурациям одночастичная ФГ в «грязном» металле имеет вид:

$$\langle G(\varepsilon, p) \rangle = \frac{1}{\varepsilon - \xi_p + \frac{i}{2\tau(p)} \operatorname{sign} \varepsilon}, \quad (6)$$

где $\xi_p = \frac{p^2}{2m} - \mu^*$, μ^* – перенормированный электронный химический потенциал.

Электронная плотность состояний для двумерного случая определяется выражением

$$v(\varepsilon_n) = \frac{2}{\pi} \int \frac{d^2 p}{(2\pi)} G(\varepsilon_n, \vec{p}). \quad (7)$$

Поправка к туннельной плотности состояний получается из поправки к функции Грина интегрированием по импульсам, которое можно заменить интегрированием по ξ и, таким образом имеет вид:

$$\frac{\delta v(\varepsilon)}{v_0} = -\frac{1}{\pi} \int \delta G(\varepsilon, \xi) d\xi. \quad (8)$$

Выражение для собственно-энергетической поправки $\delta G(i\varepsilon, p)$ к функции Грина первого порядка по экранированному взаимодействию $V(\omega_n, q)$ запишется следующим образом:

$$\delta G(i\varepsilon, p) = G_0^2(i\varepsilon, p) \iint \Gamma^2(\varepsilon, \omega, q) V(\omega, q) G(i\varepsilon - i\omega, p - q) \frac{d\omega d^2 q}{(2\pi)^3}. \quad (9)$$

Здесь $\Gamma(\varepsilon, \omega, q)$ вершинная часть взаимодействия электронов в неупругой среде с внешним полем (многократное взаимодействие), имеет вид:

$$\Gamma^{(1)}(\varepsilon_n, \omega_m, q) = \frac{1}{1 - \Gamma^{(1)}} \approx \frac{1}{\tau(\omega_m + Dq^2)}.$$

И эффективное взаимодействие с учетом динамической экранировки

$$V(\omega_n, q) = V_0(q) \frac{|\omega_n| + Dq^2}{|\omega_n| + Dq^2 + vDq^2 V_0(q)}.$$

где $V_0(q) = \frac{2\pi e^2}{|q|}$ – затравочное взаимодействие.

Теперь заменим суммы по мацубаровским частотам интегралами в формуле (9). Проинтегрировав выражение по ξ , подставив выражение фурье-образа затравочного взаимодействия, и обрезав логарифмически

расходящийся интеграл на области, вносящей максимальный вклад получаем

$$\int \delta G(i\varepsilon, \xi) d\xi = \frac{1}{4\pi\nu D} \int \ln \frac{(v e^2)^2}{D\omega} \frac{d\omega}{\omega} \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии.

Поправка к туннельной плотности состояний будет иметь вид:

$$\frac{\delta\nu(\varepsilon)}{\nu} = - \frac{e^2}{8\pi^2\nu D} \frac{\ln(v e^2)^4 \tau D^2}{|\varepsilon|} \ln \frac{1}{|\varepsilon| \tau} \quad (11)$$

В результате проведенных расчетов было получено выражение для времени релаксации, отличающееся от расчетов других авторов зависимостью от p .

Получено выражение для усредненной по конфигурациям одночастичной ФГ в «грязном» металле, которое также имеет более сложную структуру вследствие усложнения выражения для времени релаксации.

Так же рассмотрено влияние интерференционных процессов рассеяния электронов друг на друге на электронную плотность состояний.

Полученные выражения могут быть использованы для описания влияния процессов рассеяния электронов на различные кинетические свойства нанотрубок (термоэдс, теплоемкость, теплопроводность, сопротивление и др.).

Литература

1. *Егорушкин В.Е., Кулькова С.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.Н.* К квантовой теории химической активности поверхности переходных металлов // ЖЭТФ. 2005. Т. 128, вып. 2(8). С. 403–410.
2. *Иверонова В.И., Кацнельсон А.А.* Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 256 с.
3. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962. 444 с.
4. *Левитов Л.С., Шитов А.В.* Функции Грина. Задачи с решениями. 2-е изд., дополн. М.: Физматлит. 2002. 352 с.
5. *Горьков Л.П., Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е.* Явление слабой локализации в двумерной системе // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. С. 248.
6. *Мельникова Н.В.* Аморфные металлы: структурный беспорядок и кинетические свойства. Томск: Изд-во НТЛ, 2003.

Влияние термообработки на структурно-фазовые состояния в многокомпонентных сплавах Ti(Ni, Co, Mo)

Е.А. Малахова, А.С. Кучина, Е.С. Марченко
НИИ Медицинских материалов, 634034, Томск
Ekatandr@sibmail.com

The Influence of thermal treatment on structural phase conditions in multicomponent alloys Ti(Ni, Co, Mo)

E.A. Malahova, A.S. Kuchina, E.S. Marchenko
Research Institute of Shape memory material
Ekatandr@sibmail.com

1. Введение

Для разработки структурно-физических основ создания функциональных материалов с различными параметрами атомного и кристаллического строения, обладающих эффектами памяти необходимы структурные исследования многокомпонентных сплавов на основе никелида титана. В данной работе представлены структурные данные о влиянии термической обработки на многокомпонентные сплавы Ti(Ni, Co, Mo).

Эволюция межатомного взаимодействия в бинарных, тройных и тернарных сплавах с изменением химического состава проявляется на равновесных и не равновесных фазовых диаграммах состояния. Тип диаграммы состояния зависит от разных факторов. Отметим основные: это тип кристаллического строения компонентов и значения их параметров решетки; тип химической связи в соединениях и кристаллохимическая природа компонентов и особенности образования фаз; размеры атомов элементов в этих системах (размерный фактор); это стехиометрия соединений компонентов [1].

В бинарных системах Ti-Ni, Ti-Co имеют место разрывы растворимости в области непрерывного ряда твердых растворов. В них существуют соединения только с узкими областями гомогенности. В двойной диаграмме Ni-Co компоненты непосредственно после затвердевания образуют один непрерывный твердый раствор во всей диаграмме, и это состояние распространяется до низких температур. Тогда как в двух системах Ti-Ni и Ti-Co существуют промежуточные интерметаллические соединения. В области эквиатомного состава в бинарных системах TiCo и TiNi установлено, что структуры являются изоморфотропными. В сплавах системы Ti-Ni обнаружено существование трех интерметаллических со-

единений с составами Ni_3Ti , NiTi и NiTi_2 с узкими областями гомогенности [2].

В данной работе уделено исследованию структурно-фазовых состояний сплавов в областях принадлежащих политермическим разрезам TiNi-TiCo и TiNi-NiCo . Изоморфные промежуточные фазы Ti_2Ni и Ti_2Co , TiNi и TiCo образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов $\text{Ti}_2(\text{Ni},\text{Co})$ и $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Co})$.

2. Материалы и методы исследования

Сплавы, легированные кобальтом, были получены в индукционной печи. Плавка осуществлялась в атмосфере инертного газа аргона. Слитки были гомогенизированы при температуре 850°C в течение 1 ч. При приготовлении сплавов в работе была использована схема легирования тройных сплавов на основе никелида титана в области эквивалентного состава $\text{Ti}_{49,95}\text{Ni}_{49,75}\text{Mo}_{0,3}$, когда атомами Co замещаются атомы Ni – это сплавы в области квазибинарного разреза TiNi-TiCo ($\text{Ti}_{49,95}\text{Ni}_{49,75-x}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$). Концентрация атомов Co менялась от 0 до 3 ат.% с шагом 0,5 ат.%. Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре «XRD-6000» Shumadzu с использованием CuK_α -излучения.

Стандартным четырехточечным методом [1] было проведено изучение температурных зависимостей кривых электросопротивления в исследуемых сплавах. Из анализа этих зависимостей были определены характеристические температуры МП.

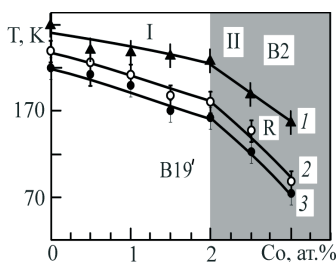


Рис. 2. Диаграмма МП в сплавах $\text{Ti}_{49,95}\text{Ni}_{49,75-x}\text{Mo}_{0,3}\text{Co}_x$ (температура T_R начала МП B2-R (1), температура M_H начала МП R-B19' (2) и конца M_K МП R-B19' (3))

Полученные данные по кривым электросопротивления позволяют определить концентрационные зависимости характеристических температур МП (рис. 2). Видно, что существуют две области (см. рис. 2, об-

ласти I и II) с разной интенсивностью изменения структурно-фазовых состояний от концентрации легирующего элемента. В области I наблюдается слабое отклонение атомного объема от закона Зена от концентрации легирующего компонента. В этой же области имеет место не интенсивное понижение характеристических температур МП (рис. 2).

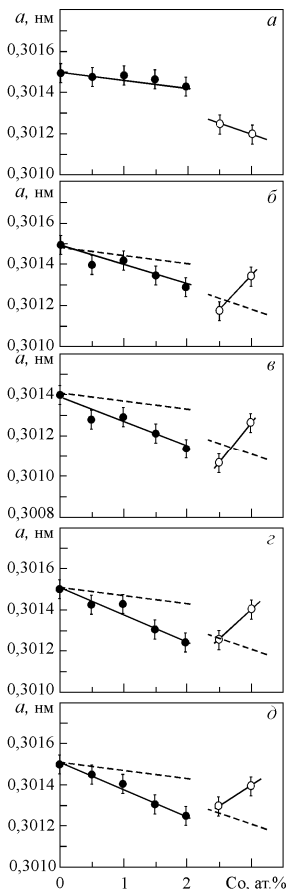


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра решетки в фазе В2 в сплавах $Ti_{49,95}Ni_{49,75-x}Mo_{0,3}Co_x$ при различных временах отжига: *a* – исходное состояние; *б* – 15 мин; *в* – 45 мин; *г* – 105 мин; *д* – 225 мин

В сплавах с более высокой концентрацией легирующего элемента (рис. 2, область II), обнаружено более значительное отклонение атомного объема от закона Зена и более интенсивное понижение характеристических температур МП, чем в сплавах из области I.

3. Результаты и обсуждение

Получены концентрационные зависимости параметров решетки в фазе В2 при различных временах отжига при температуре 550°C (см. рис. 3, а–д). На рисунке видно, что существует две разных зависимости параметра решетки от концентрации. Это позволяет разделить сплавы на две группы. В первую группу входят сплавы с концентрацией кобальта от 0 до 2 ат.%, во вторую – от 2 до 3 ат.% Со. Видно, что по мере увеличения времени отжига интенсивность изменения параметра решетки от концентрации относительно исходного состояния (пунктирная линия на рис. 3, б–д) увеличивается. При значительных временах отжига интенсивность изменения параметра решетки от концентрации не меняется. Для сплавов с содержанием Со от 2 до 3 ат.% концентрационная кривая меняет характер поведения по отношению к исходному состоянию на противоположный. Возможно, это связано с большой разницей между размерами атомов титана и никеля. Поскольку атомы Ti больше атомов Ni, то уменьшение параметра решетки при отжиге свидетельствует о выделении частиц с большим содержанием Ti. Такими частицами являются Ti₂Ni. В сплавах с концентрацией Со, превышающей 2 ат.%, наблюдается рост a_{B2} , что свидетельствует о выпадении частиц Ti(Ni,Co)₃.

Важным результатом в данном исследовании является то, что с ростом концентрации атомов легирующего компонента Со при достижении критического значения вместо вторичных частиц Ti₂(Ni,Co) начинают выпадать частицы Ti(Ni,Co)₃.

Для бинарного сплава можно энергию смешения W в приближении взаимодействия ближайших соседей можно представить в виде:

$$W = U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2},$$

здесь U_{AB} , U_{AA} и U_{BB} потенциальная энергия взаимодействия между атомами разного сорта АВ и одинаковыми АА и ВВ, соответственно. При добавлении третьего компонента, в данном случае атомов Со, происходит изменение потенциальной энергии взаимодействия между основными сплавообразующими элементами. Это хорошо проявляется в резком снижении характеристических температур МП (рис. 2). При этом следует отметить, что размеры атомов Ti и Со значительно отличаются

($R_{Ti} - R_{Co} = 0,011$ нм) в отличие от разницы между размерами атомов Ni и Co ($R_{Co} - R_{Ni} = 0,0006$ нм). То есть, размерный фактор при замене атомов Ni на Co не оказывает значительного влияние на стабильность кристаллической решетки фазы B2. Вероятно, добавление Co оказывает значительное влияние на изменение электронной подсистемы многокомпонентного сплава на основе TiNi.

Такое закономерное изменение параметров коррелирует с диаграммой мартенситных превращений в сплавах $Ti_{49,95}Ni_{49,75-x}Mo_{0,3}Co_x$ (см. рис. 2), на которой также выделены две области.

Таким образом, обнаружена предельная концентрация Co, начиная с которой начинает меняться структурно-фазовый состав вторичных частиц при отжиге сплавов при температуре 550°C.

Литература

1. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3.
2. *Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур В.В.* Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». М.: Наука, 1975. 178 с.
3. *Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др.* Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: ТГУ, 1998. 486 с.

Влияние легирования кобальтом на характеристики фазовых переходов в сплавах на основе никелида титана марки ТН-10

Д.Е. Маликов

Томский государственный университет, 634050, Томск
Trup2006@bk.ru

Cobalt doping influence on phase transition in shape memory TiNi alloys

D.E. Malikov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
Trup2006@bk.ru

Сплавы на основе никелида титана являются классом материалов, которые обладают высокими физико-механическими характеристиками (прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью и т.д.).

Известно, что легирование никелида титана разными элементами периодической системы даёт возможность регулирования свойств памяти формы в этих сплавах, и их успешного и разнообразного применения [1].

Так, например, легирование TiNi железом приводит к снижению температур мартенситного перехода, что фиксируется вплоть до 5 ат.% железа, когда эти температуры смещаются ниже точки кипения жидкого азота.

Замена в никелиде титана никеля благородными металлами типа Au, Pd и Pt повышает температуру мартенситного превращения до 1300 К и позволяет при таких температурах реализовывать эффект памяти формы. При малых концентрациях мартенситный переход идет по схеме $B2 \rightarrow B19'$, при повышении концентрации вплоть до 68 ат.% реализуется схема $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (температуры мартенситного превращения при этом резко снижаются) и далее $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$. Сплавы эти являются пока редким примером проявления высокотемпературных мартенситных превращений [2].

При легировании TiNi молибденом [1] можно повышать температуры обратных мартенситных превращений при одновременном снижении температур прямых мартенситных превращений. Так же это значительно улучшает технологические характеристики и стабилизирует параметры эффектов памяти формы, сверхэластичности и ферроэластичности.

В работе [3] показано, что в сплавах с 1–2 ат.% Al при охлаждении вначале происходит не полный мартенситный переход $B2 \rightarrow R$, а при дальнейшем уменьшении температуры начинается второе мартенситное превращение $B2(R) \rightarrow B19'$.

Несколько иначе происходят мартенситные превращения $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ в сплавах с большей концентрацией алюминия (3 ат.%). Первый в каскаде двух мартенситных превращений $B2 \rightarrow R$ протекает в широком интервале температур и успевает завершиться практически полностью, о чем свидетельствуют полученные при охлаждении *in situ* спектры рентгеновских дифракционных линий. Затем при охлаждении начинается второй переход $R \rightarrow B19'$. Наконец, в сплавах квазибинарных разрезов TiNi-TiAl и TiNi-AlNi с 5 ат.% Al не происходит при охлаждении вплоть до температуры кипения жидкого азота ни одно мартенситное превращение. Это означает, что данное замещение алюминием титана или никеля обеспечивает стабилизацию B2-аустенита по отношению к $B2 \leftrightarrow R$ и $B2(R) \leftrightarrow B19'$ мартенситным переходам. Оказалось также, что когда в сплавах TiNiAl, как и в TiNiCo, TiNiFe, TiNiMn и др. первый переход $B2 \rightarrow R$ в значительной мере или полностью осуществился и происходит второе мартенсит-мартенситное превращение $R \rightarrow B19'$.

Легирование никелида титана медью существенным образом отражается на характеристиках сплава. Эта особенность, главным образом, связана с изменением характера мартенситных превращений, а также кристаллической структуры конечных продуктов превращения. Было установлено [1], что в системе TNiCu мартенситные превращения, имеют двухстадийный характер. По мере увеличения концентрации меди последовательность превращений $B2 \rightarrow B19'$ меняется на $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Это сопровождается изменением кинетики превращений. Замена никеля медью позволяет регулировать температурный интервал и гистерезис проявления эффекта памяти формы. Недостатком данной системы является низкая технологичность и большая хрупкость сплавов после превышения мартенситной деформации.

В системе TiNi, легированных цирконием вместо никеля мартенситные переходы и эффекты памяти формы наблюдаются вплоть до содержания циркония 15 ат.%. При дальнейшем увеличении концентрации циркония сплавы перестают испытывать мартенситные переходы и эффект памяти формы исчезает [4].

В работе [5] показано, что при легировании TiNi кобальтом вместо никеля мартенситный переход идет через R фазу вплоть до концентрации кобальта 10 ат.%. Далее он начинает идти по схеме $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$. Температуры начала прямого и обратного мартенситного перехода, а так же температура начала образования R фазы падают с увеличением концентрации кобальта. Величина деформации до разрыва составляет 30% для концентрации кобальта 2 ат.% и порядка 20% для концентраций до 10 ат.% при комнатной температуре.

В данной работе была поставлена задача исследования влияния легирования кобальтом на характеристические температуры и параметры эффекта памяти формы сплава ТН-10. В его состав входят: Ti – 49 ат.%, Mo – 1,2 ат.%, Fe – 0,3 ат.%, Co – 0,03 ат.%, (Al, Cu, Ag) < 0,01 ат.% и всё остальное занимает никель. Для этого были изготовлены три серии сплавов, легированных кобальтом вместо титана, вместо никеля и «сверху».

Исследования показали, что при легировании кобальтом вместо титана установить характеристические температуры и параметры эффекта памяти формы удастся только у сплава, легированного 0,5 ат.% кобальта. При увеличении концентрации легирующего элемента эффекты памяти формы не проявляются, температуры начала и конца образования мартенсита становятся нерегистрируемыми (снижаются до области температуры кипения жидкого азота).

Данный сплав, по сравнению с ТН-10 имеет меньшие пластические свойства, повышенные температуры фазовых переходов, меньшую остаточную деформацию и гораздо больший гистерезис.

При легировании сплава ТН-10 кобальтом «сверху» наблюдается похожая картина, с той лишь разницей, что здесь температуры фазовых переходов и эффекты памяти формы перестают наблюдаться при концентрации кобальта свыше 1 ат.%.

Легко заметить, что сплав с 0,5 ат.% кобальта практически не отличается от сплава ТН-10, в то время как у следующего сплава существенно смещаются температуры Ms и As в область более низких температур.

Исследования влияния легирования кобальтом вместо никеля на сплав ТН-10 показывают, что температура начала прямого мартенситного превращения смещаются в область температур -200°C при концентрации никеля в 3,5 ат.%. Температура конца прямого мартенситного перехода ведет себя аналогично. Необходимо так же отметить, что температурный интервал, в котором идет мартенситный переход не изменяется и составляет порядка 20–25 градусов.

Температуры начала и конца обратного мартенситного превращения тоже убывают, но здесь температурный интервал перехода растет с увеличением концентрации кобальта за счет более быстрого смещения температуры As в область низких температур.

Переходы при любой концентрации кобальта идут через R-фазу. При увеличении концентрации легирующего элемента температура начала образования R-фазы уменьшается.

Одним из основных параметров эффекта памяти формы является величина обратимой деформации. При легировании кобальтом величина

обратимой деформации падает от 4 до 1%. Остаточная деформация также уменьшается и фактически перестает фиксироваться при концентрации кобальта в 2,5 ат. %.

Построена зависимость напряжения разрушения и деформации до разрушения в широком интервале температур (–196, 20, 200°C) для различных сплавов, легированных кобальтом вместо никеля от 0,5 до 3 ат. % через 0,5 ат. %. Уровень деформации высок и в отдельных случаях достигает 25%, что открывает широкие возможности использования данных сплавов на практике. Максимум приходится на сплавы с 1–2 ат. % кобальта и далее с уменьшением концентрации идет понижение пластических свойств. Все это характерно для всех трех приведенных температур, но наибольшие пластические свойства сплав проявляет при комнатной температуре. Анализ зависимостей напряжения разрушения в сплавах, легированных кобальтом вместо никеля в интервале от 0,5 до 3 ат. % показывает что при всех температурах разрушающее напряжение не испытывает сильных изменений по сравнению с «чистым» сплавом ТН-10, но имеет тенденцию к увеличению при увеличении легирующего элемента

Установлена зависимость предела текучести в широком интервале температур.

Литература

1. *Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др.* Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1998. 487 с.
2. *Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др.* Сплавы с эффектом памяти формы в медицине. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986. 207 с.
3. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Коуров Н.И. и др.* Структурные фазовые превращения в сплавах TiNi-TiAl и TiNi-AlNi с эффектами памяти формы. I. Рентгенография и электросопротивление // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97, № 2. С. 85–92.
4. *Мейснер Л.Л., Сивоха В.П., Гришков В.Н.* Неупругое поведение сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ при $B2 \rightarrow B19'$ мартенситном превращении // Изв. вузов. Физика. 1995. № 3. С. 37–39.
5. *Jing Rui-rui, Liu Fu-shun.* The influence of Co addition on phase transformation behavior and mechanical properties of TiNi alloys // Chinese journal of aeronautics. 2007. № 20. P. 153–156.

Расчет физических характеристик сплавов с учетом особенностей распределения электронной плотности

Т.В. Меньщикова

Томский государственный университет, 634050, Томск
Menshikova_t@mail.ru

Calculation physical characteristics alloys take distribution electron density into account

T.V. Menshchikova

Tomsk State University, 634050, Tomsk
Menshikova_t@mail.ru

Одним из наиболее часто используемых методов расчета физических характеристик сплавов является метод погруженного атома (МПА). В традиционном виде МПА, энергия системы частиц определяется энергией парного взаимодействия (зависящей от модуля расстояния между атомами) и описывающего взаимодействие электронов и ионов пар атомов и слагаемого, учитывающего многочастичные эффекты взаимодействия частиц, обусловленные делокализованным характером функции плотности электронов, значения энергий которых лежат вблизи уровня Ферми. Последнее слагаемое («функция погружения») предложено записывать в виде функции, зависящей от псевдоплотности данного типа электронов в данной точке пространства (1):

$$E = \sum_i \left(F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \Phi_{ij}(R_{ij}) \right), \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем атомам i и j . В выражении для полной энергии F_i – функция погружения, представляющая собой энергию, необходимую для погружения атома типа i в окружающую его электронную плотность $\bar{\rho}_i$, Φ_{ij} – парное взаимодействие между атомами i и j , находящихся на расстоянии R_{ij} .

Представление плотности $\bar{\rho}_i$ в виде суперпозиции сферически-симметричных псевдоплотностей электронов отдельных атомов является очень грубым. Во-первых, волновые функции электронов в металлах с незаполненными d- и f-оболочками не сферичны, и эффекты, с этим связанные, оказывают определяющее влияние на многие физические свойства систем (в том числе магнитные свойства, модули упругости). Во-

вторых, чем ниже симметрия (или выше дефектность) структуры кристалла, тем сильнее эти эффекты проявляются.

В данной работе ставилась задача проверить возможность моделирования процессов в металлах и сплавах с помощью потенциалов межатомного взаимодействия [1] на системах V, Ti, Cr, V-Ti, V-Cr.

Используемый в [1] метод позволяет учесть не сферические эффекты в металлических системах. В работе предложено разложить функцию электронной плотности в ряд по сферическим гармоникам до 3 порядка. Собственно, это эквивалентно разложению плотности в ряд по степеням ее отклонения от сферически-симметричного распределения. Ниже приведены разложения по сферическим гармоникам для плотности (2)–(4):

$$\rho_i^0 = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(0)}(R_{ij}), \quad (2)$$

где $\rho_j^{a(0)}(R_{ij})$ – атомная электронная плотность атома типа j на расстоянии R_{ij} от места положения атома i . Следующие члены в ряду разложения включают зависимость от относительных положений ближайших соседей атома i :

$$\begin{aligned} (\rho_i^{(1)})^2 &= \sum_{\alpha} \left(\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \right)^2, \\ (\rho_i^{(2)})^2 &= \sum_{\alpha, \beta} \left(\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right)^2, \quad (3) \\ (\rho_i^{(3)})^2 &= \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left(\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} x_{ij}^{\gamma} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right)^2 \end{aligned}$$

где $x_{ij}^{\alpha} = R_{ij}^{\alpha} / R_{ij}$, а R_{ij}^{α} – α компонента вектора расстояния между атомами i и j . Можно показать, что выражение для $(\rho_i^{(1)})^2$ представляется также в виде:

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{j, k(\neq i)} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \rho_k^{a(1)}(R_{ik}) \cos(\theta_{jik}), \quad (4)$$

где θ_{jik} – угол между атомами j , i , k . Аналогично можно представить и остальные компоненты функции плотности. В [1] предлагается рассматривать парциальные плотности $\rho_i^{(l)}$ как специфические вклады угловых

моментов (spdf) в полную электронную плотность системы. Полную электронную плотность представляют как сумму квадратов парциальных плотностей, взятых с определенным весом.

Тем самым, эффекты не сферичности скрыты в зависимости функции погружения от плотности, приходящей на ядро рассматриваемого атома. Для верификации потенциалов межатомного взаимодействия, в том числе предложенных в [1], используют физические характеристики сплавов и термодинамические характеристики металлов, не используемые при определении параметров потенциалов межатомного взаимодействия (фононные спектры, уравнения состояния, поверхностную энергию, энергию миграции). Значения равновесного объема модулей упругости второго порядка, энергии образования вакансий используются для определения параметров псевдопотенциала.

Учет угловой зависимости и ближайших соседей позволил в [1] качественно, местами количественно, не только описать традиционные верификационные параметры такие как модули упругости, но и поверхностную энергию, энергию образования вакансий для 20 элементов (включая нетривиальные с точки зрения взаимодействия металлы Cr, V, Nb, Mo, W), энергию образования дефекта упаковки и энтальпию образования ряда бинарных систем. Этот факт наглядно демонстрирует важность учета не сферичности функций электронов и изменения плотности электронов, в связи с изменением геометрии кристаллической решетки в области элементов внутренней структуры при моделировании взаимодействия в таких системах. Дальнейшие совершенствования предложенной методики очевидно возможны за счет уточнения слагаемых энергии межатомного взаимодействия на основе выражений, полученных в теории почти однородного электронного газа.

С использованием описанного метода были проведены расчеты термодинамических характеристик металлов V, Cr, Ti и неупорядоченных сплавов V-Ti и V-Cr. Результаты расчета и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии.

Литература

1. *Baskes M.I.* Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 5. P. 2727–2742.

Исследование структуры после ТМО СВС-сплавов на основе никелида титана легированных Fe, Mn, Al

З.А. Мусохранова

Томский государственный университет, 634034, Томск.
raynrex@sibmail.com

Research of the SHS TiNi(Fe, Mn, Al)-based alloy structures after thermo-mechanical treatment

Z.A. Mysochranova

Tomsk State University, 634034, Tomsk.
raynrex@sibmail.com

Изучение вопросов легирования сплавов никелида титана, элементами: Fe, Mn, Al сегодня продолжают оставаться актуальными, несмотря на большое число исследований. Легирование этими элементами дает дополнительные возможности управления физико-механическими свойствами никелида титана, применяемого в медицине. В данной работе была исследована структура 5-ти образцов никелида титана, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС):

- эквивалентный сплав $Ti_{50}Ni_{50}$;
- обогащенный по никелю $Ti_{48,5}Ni_{51,5}$;
- легированный железом $Ti_{50}Ni_{47,5}Fe_{2,5}$;
- легированный марганцем $Ti_{50}Ni_{48}Mn_2$;
- легированный алюминием $Ti_{50}Ni_{48}Al_2$;

Легирование сплавов осуществлялось в процессе СВС, полученные пористые полуфабрикаты были переплавлены в электродуговой печи и в результате многократной термомеханической обработки получены пластины толщиной около 1 мм. Задача работы – исследовать структуру полученных сплавов, выявить структурные особенности каждого и установить общие черты, унаследованные от СВС-заготовок. Исследования проводили с использованием микрофотографий, полученных на оптических микроскопах Olimpus и Axiovert при различных увеличениях. Шлифы травили до проявления зеренной структуры в растворе $NH_4HNO_3 \cdot H_2O_2$, подбирая соотношение компонентов опытным путем для каждого из образцов.

Все сплавы отличает от обычных литых двойных сплавов большое количество частиц различного размера. Среди них большую долю занимают устойчивые нерастворимые тугоплавкие частицы, унаследованные от СВС-заготовок, являющиеся отличительной чертой пористых сплавов, полученных данным методом (рис. 1). Среди них, значительную долю

занимают, вероятно, карбооксинитриды титана, причина формирования которых – большая удельная поверхность пористого СВС-сплава, которая реагирует во время синтеза сплава с атмосферным воздухом адсорбированным шихтой и масляными парами инертной атмосферы. Эта доля частиц не связана с зернами и распределена равномерно во всем сплаве.

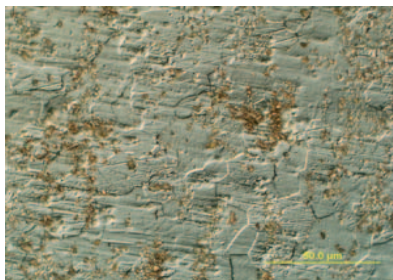


Рис. 1. Микрофотография сплава $Ti_{48.5}Ni_{51.5}$. Большое количество частиц оксинитридов никелида титана золотистого цвета

Другая доля частиц, связанная с зеренной структурой сплавов, сгруппирована вдоль направления прокатки (рис. 2). Эти частицы сформированы в процессе первичной кристаллизации после электродугового переплава пористых легированных сплавов, полученных методом СВС. Они имеют меньшие размеры, более многочисленны и, вероятно, также подвержены окислению во время термомеханической обработки на воздухе. Эти многочисленные частицы препятствуют процессам рекристаллизации, выполняя роль не сплошных оболочек для зерен при горячей прокатке сплава.

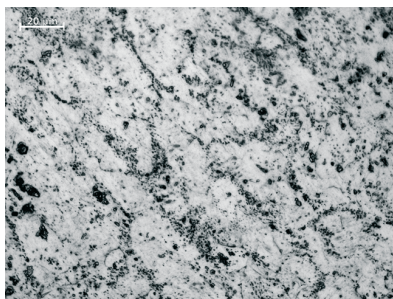
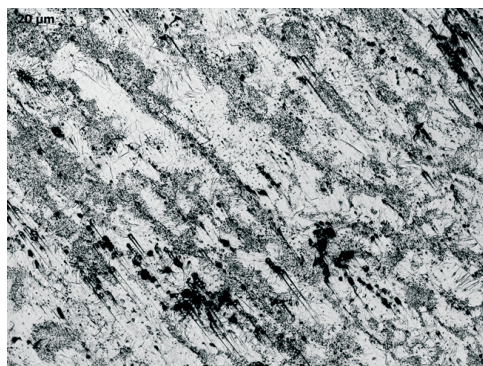


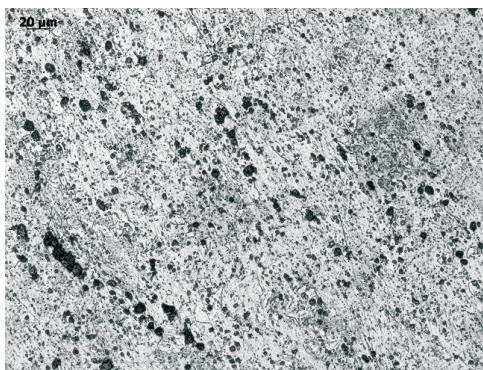
Рис. 2. Микрофотография сплава $Ti_{50}Ni_{50}$. Большое количество мелких частиц, окружающих деформированные зерна

В соответствии с диаграммой системы Ti–Ni эти частицы должны соответствовать межзеренной эвтектике TiNi+TiNi₃, в которой окислению подвергается фаза TiNi₃.

Третья доля частиц связана с легирующими выделениями (рис. 3). Эти частицы значительно крупнее в сплавах Ti₅₀Ni_{47,5}Fe_{2,5} и Ti₅₀Ni₄₈Mn₂, но мелкие в сплаве Ti₅₀Ni₄₈Al₂.



а



б

Рис. 3. Микрофотография сплавов: а – Ti₅₀Ni_{47,5}Fe_{2,5};
б – Ti₅₀Ni₄₈Mn₂.

Легирование алюминием стимулировало образование большого количества мелких тугоплавких частиц еще на стадии СВС. Последующий переплав только распределил их по всему объему сплава, создав повышенные напряжения в матричной фазе TiNi. Этот сплав не имеет других частиц, характерных для остальных рассмотренных сплавов. Алюминий

связал избыточный кислород, характерный для сплавов, полученных путем СВС и воспрепятствовал образованию большого количества оксидов, как в предыдущих сплавах. Частицы, рост которых простимулирован Fe и Mn значительно крупнее, так как имели невысокую температуру кристаллизации и имели возможность роста. Расположены они на границах зерен и межзеренной эвтектики.

Частицы в сплаве с Mn имеют склонность образовывать скопления, которые при прокатке деформируются и формируют тяжи и «строчки».

Таким образом, сплавы, полученные переплавкой пористых СВС-заготовок, отличаются повышенным содержанием частиц, унаследованных с этапа СВС, большим количеством окисленной межзеренной мелкодисперсной фазы и неравноосных блоков рекристаллизованной фазы.

Процессы рекристаллизации тормозятся большим количеством нерастворимых выделений, что затрудняет получение гомогенной равновесной структуры.

Использование программного пакета Lammmps для решения термодинамических задач атомного масштаба

А.Ю. Никонов, А.И. Дмитриев¹

Томский государственный университет, 634050, Томск

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. 634021, Томск
anton200888@sibmail.com

Using program pack Lammmps for solution of thermo-dynamic problems at atomic level

A.Y. Nikonov, A.I. Dmitriev¹

Tomsk State University, 634050, Tomsk

¹Institute of strength physics and material science SB RAS, 634021, Tomsk
anton200888@sibmail.com

Продемонстрированы возможности программного пакета Lammmps (от англ. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) для решения термо-динамических задач наноскопического масштаба. Проведено моделирование процессов плавления и деформации идеального нанокристалла меди. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал, построенный в рамках метода погруженного атома. При моделировании плавления рассматривался кристалл меди кубической формы со свободными поверхностями. Нагрев проводился поэтапно с шагом 100 К от 900 до 1400 К. Обнаружено, что температура плавления моделируемого кристалла составляет приблизительно 1200 К, что близко к экспериментальному значению (1356 К [1]). В процессе плавления кристалл принимает сферическую форму и наблюдается падение температуры на 100 К.

Для изучения развития процесса деформации моделировалось сжатие нанокристалла меди с постоянной скоростью. В направлении, перпендикулярном сжатию, с одной стороны использовались периодические граничные условия, а с другой стороны моделировались свободные поверхности. Показано, что в процессе деформации кристалл приобретает бочкообразную форму и в нём происходят процессы перестройки структуры.

Результаты моделирования показали, что программный пакет Lammmps может быть эффективно использован для решения термодинамических задач атомного уровня.

Литература

1. **Физические** величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 289.

Исследование магнитного порядка монослоев переходных металлов в кремнии

М.М. Отроков

Томский государственный университет, 634050, Томск
otrokov@rec.tsu.ru

Investigation of magnetic order of monolayers of transition metals in silicon

M.M. Otrokov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
otrokov@rec.tsu.ru

Относительно новая научная область – полупроводниковая спинтроника – разрабатывает возможность учета спина носителей заряда для создания транзисторов, лазеров и интегральных магнитных датчиков. Управление инжекцией и переносом спина в перспективе открывает возможность создания высокоскоростных элементов магнитной памяти и логических устройств, потребляющих малую мощность. Однако возможность создания таких приборов зависит от наличия материалов с комнатными (>300 К) температурами магнитного упорядочения атомов. В 2000 г. был открыт новый класс спинтронных материалов: полуметаллические ферромагнитные гетероструктуры, содержащие атомные слои магнитных атомов переходных металлов в объемных полупроводниках. Ключевым свойством таких полуметаллических материалов является 100%-ная спиновая поляризация на уровне Ферми в запрещенной зоне чистых полупроводников. Поэтому магнитосопротивление в таких ферромагнитных гетероструктурах должно резко возрасти и, в идеале, должно стремиться к бесконечности. Магнитные датчики, элементы памяти и переключатели, созданные из таких материалов, будут иметь более высокие характеристики по сравнению с приборами предыдущего поколения. Однако при создании спинтронных приборов возникают сложности в реализации процессов выращивания и конструирования указанных гетероструктур. В последние годы резко возрос интерес к системе $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$, которая представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, в связи с широким использованием этих полупроводниковых материалов в микроэлектронных и оптоэлектронных приборах. Разработка приборов на основе Si и Ge более проста по сравнению с другими полупроводниковыми материалами. Недавно вышли публикации, в которых предсказывается возможность ферромагнитного упорядочения атомов

Mn в матрице Si. Методом имплантации получена концентрация Mn в объемном Si, существенно превышающая равновесный предел растворимости.

Данная работа посвящена исследованию магнитного порядка в системах Si-Mn, Si-Fe и Si-Co. Были проведены расчеты из первых принципов в рамках скалярной релятивистской спин-поляризованной версии метода КKR (Корринги-Кона-Ростокера) с целью исследования магнитных свойств соединений Si с Mn, Fe и Co. Самосогласованные вычисления были проведены в приближении атомных сфер. Приближение локальной спиновой плотности было использовано для описания обменно-корреляционного потенциала в схеме Perdew-Wang. При помощи многофункционального кода HUTSEPOT, позволяющего исследовать электронные свойства твердых тел методом КKR-функций Грина, моделировалась слоистая структура, в которой через каждые пять атомных слоев кремния располагается слой атомов переходного элемента (Mn, Fe или Co). Таким образом, расчетная ячейка имела структуру T/5Si/T/5Si, где T – конкретный переходный элемент, причем использовались периодические граничные условия. Всего на расчетную ячейку приходилось по два атома. Структура изображена на рис. 1.

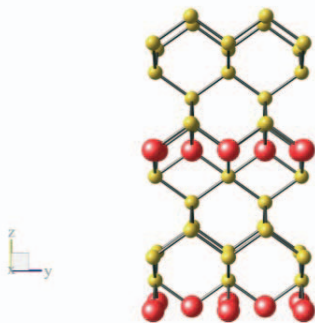


Рис. 1. Структура T/5Si/T/5Si (плоскость рисунка – (110)).
Слои переходного металла лежат в плоскости (001)

Изменяя направления спинов ионов магнитных элементов можно задавать ферро- или антиферромагнитные их конфигурации. Далее проводился расчет полной энергии, локальных и полного магнитного моментов системы. За основу были взяты три конфигурации uuuu, udud и uudd (uudd, к примеру, означает, что у всех атомов первого слоя спин имеет направление вверх, а у атомов следующего слоя – вниз), моделирующие ферромагнитное и два антиферромагнитных состояния соответственно.

Заметим также, что двойное обозначение uu или dd вводится, из-за наличия двух неэквивалентных позиций атомов переходного металла в слое. Остальные конфигурации сводятся к приведенным выше.

В результате вычислений было обнаружено, что система Si-Mn имеет минимальную энергию при ферромагнитном упорядочивании. Результаты расчетов системы Si-Mn представлены табл. 1. Локальные моменты на атомах неэквивалентных позиций составляют $2,17\mu_B$ и $1,58\mu_B$ соответственно. Причем интересно отметить, что конфигурация с антиферромагнитными слоями (udud) энергетически менее выгодна и спонтанно переходит в ферромагнитную (uuuu) или антиферромагнитную конфигурацию с ферромагнитными слоями (uudd – этот вариант представлен в таблице). Такое поведение системы обусловлено переворотом спинов атомов Mn.

Т а б л и ц а 1

Сравнительные результаты расчета системы Mn/5Si/Mn/5Si

Конфигурация	M_{tot}, μ_B	E_{tot}, Ry
FM uuuu	7,4487884	-15024,98053568
AF udud	0,0000001	-15024,97935148
AF uudd	-0,0000015	-15024,97913142

Для сравнения, Qian и Fong [1] получили ферромагнетизм с величиной локального магнитного момента на атом Mn $3\mu_B$, исследуя в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении полуметаллическую ферромагнитную гетероструктуру из 32 слоев Si и монослоя Mn. Так же докладывается о ферромагнетизме в легированном марганцем кремнии: при концентрации Mn 0,8% ферромагнетизм наблюдается в интервале температур от 10 до 400 K [2].

Система Si-Fe также упорядочивается ферромагнитно со значениями локальных моментов $1,5\mu_B$ и $0,9\mu_B$ на атом Fe соответственно. Результаты расчетов системы Si-Fe представлены табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Сравнительные результаты расчета системы Fe/5Si/Fe/5Si

Конфигурация	M_{tot}, μ_B	E_{tot}, Ry
FM uuuu	4,5783605	-15935,98821637
AF udud	4,5783300	-15935,98820759
AF uudd	0,0000336	-15935,98772357

Антиферромагнитная конфигурация udud так же оказывается энергетически менее выгодной и спонтанно переходит в одну из двух остав-

шихся конфигураций, в данном случае в ферромагнитную. Это видно из того, что в ходе вычислений полный магнитный момент монотонно увеличивается и достигает значения, совпадающего со значением полного момента ферромагнитной конфигурации $uuuu$. В работе [3] получены данные об антиферромагнитном упорядочении ряда систем типа $Fe/12Fe/sSi/12\pm 1Fe/Fe$ при $s \geq 3$ и о ферромагнитном упорядочении этого ряда же систем при $s < 3$, где s – количество монослоев.

В отличие от систем Si-Mn и Si-Fe, в системе Si-Co магнитное взаимодействие, по-видимому, отсутствует, о чем свидетельствуют нулевые локальные магнитные моменты для всех конфигураций в наших расчетах. Результаты расчетов системы Si-Co представлены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительные результаты расчета системы Co/5Si/Co/5Si

Конфигурация	M_{tot}, μ_B	E_{tot}, Ry
FM $uuuu$	0,0000015	-16899,06777409
AF $udud$	0,0000015	-16899,06777154
AF $uudd$	0,0000017	-16899,06777268

Для объяснения равенства нулю локальных моментов Co заметим, что в наших расчетах локальные моменты Mn и Fe в Si на $1-1,5\mu_B$ меньше чем экспериментальные значения локальных моментов для чистых материалов. Учитывая этот факт, можно ожидать слабую намагниченность Co в Si, поскольку локальный магнитный момент чистого Co равен $1,6 \mu_B$. Однако интересный результат получен в [4], где докладывается осциллирующее поведение намагниченности слоистой структуры $2Co/nSi$: для четных n структура имеет ферромагнитный порядок, для нечетных – антиферромагнитный. Для прояснения ситуации, очевидно, требуется проведение дополнительных расчетов.

Таким образом, в данной работе показано, что в случае марганца магнитное взаимодействие гораздо сильнее, чем в случае железа. В случае кобальта оно вообще исчезает. Во всех случаях конфигурация с антиферромагнитными слоями ($udud$) энергетически менее выгодна и спонтанно переходит в одну из в более устойчивых – ферромагнитную ($uuuu$) или антиферромагнитную конфигурацию с ферромагнитными слоями ($uudd$). Результаты расчетов для марганца и железа качественно подтверждаются другими исследованиями, но, для численного сравнения, необходимо провести расчеты для систем с одинаковыми концентрациями переходных элементов и одних и тех же кристаллических ориентаций плоскостей. В случае кобальта также требуется проведение дополнительных расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ и CRDF в рамках программы BRHE (проект № 016-02).

Литература

1. *Qian M.C., Fong C.Y. et al.* Half-metallic digital ferromagnetic heterostructure composed of δ -doped layer of Mn in Si // Physical Review Letters. 2006. Vol. 96, № 2. P. 027211–027214.
2. *Bolduc M., Awo-Affouda C., Stollenwerk A. et al.* Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si // Physical Review B. 2005. Vol. 71, № 3. P. 033302–033305.
3. *Herper H.C., Weinberger P.* Interlayer exchange coupling and perpendicular electric transport in Fe/Si/Fe trilayers // Physical Review B. 2002. Vol. 66, № 6. P. 064426–064432.
4. *Enkovaara J., Ayuela A., Nieminen R.M.* Interlayer coupling in Co/Si sandwich structures // Physical Review B. 2000. Vol. 62, № 23. P. 16018–16022.

Исследование закономерностей отклика блочных сред в условиях динамических воздействий

А.Ю. Панченко, Е.В. Шилько, С.Г. Псахье
Томский государственный университет, 634050, Томск
ArtemQT@yandex.ru

Investigation of mechanism of response block medium in condition of zero-thrust action

A.Yu. Panchenko, E.V. Shilko, S.G. Psakhie
Tomsk State University Pf, 634050, Tomsk
ArtemQT@yandex.ru

Резкое изменение напряженно-деформированного состояния земной коры может приводить к интенсификации деформационных процессов и быть ответственным за проявление различных форм деформационной активности: от сильных землетрясений до формирования коллизионных зон. Поэтому вопросы, связанные с особенностями и механизмами процессов релаксации напряжений в земной коре обсуждаются достаточно широко. Одним из перспективных способов исследования геосред является использование модельных сред/систем. Такие модельные системы должны удовлетворять требованиям подобия земной коре, по крайней мере, с точки зрения реологии, блочного (плитного) строения и динамики поведения. Так, размеры тектонических плит в «плоскости залегания» значительно превосходят их толщину, что дает основания рассматривать их как относительно тонкие пластины.

Кроме того, важной особенностью литосферы является наличие более плотной и вязкой подложки с низким сопротивлением сдвигу. Это позволяет рассматривать литосферу как представителя специфического подкласса блочных сред, который можно назвать панцирным или что более корректно – плитным. Отметим, что указанные особенности структуры и граничных условий определяют и специфику ряда деформационных механизмов, среди которых можно отметить зоны спрединга, коллизии и субдукции/обдукции. Их особенностью является фактическое удаление материала из зоны контакта плит либо наоборот – его поступление.

В данной работе рассматривается прохождение уединённого импульса с начальной скоростью 1 м/с и длиной 0,25 мс в плитной среде. Модельная система представляет собой 18 блоков длиной 50 метров и высотой 0.7 метра, находящихся на жидком основании. Задача реализована в рам-

ках двухмерного формализма метода подвижных клеточных автоматов развитого для учёта взаимодействия с жидкостью.

Результаты расчётов позволяют утверждать, что отсутствует коллективное движение блоков. Блоки движутся с различными средними скоростями, причём скорость последующего блока выше, чем у предыдущего. Средняя скорость последнего блока на порядок превосходит среднюю скорость движения монолитной плиты. Движение блоков импульсное с периодом соответствующим размеру блока. Скорость блока является осциллирующей функцией стремящейся к среднему значению.

Исследовано влияние расстояния между блоками на распространение импульса, для этого последние блоки отодвигались от основного массива на 1 мм. Показано, что рост числа отодвинутых блоков приводил к уменьшению средней скорости последнего блока и росту средних скоростей внутри массива.

Проанализировано и детально обсуждается влияние структуры и свойств границ раздела блоков на особенности поведения фрагментов плитной среды в условиях динамических воздействий.

Исследования финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН № 27 и гранта НОЦ.

Исследование нелинейного отклика монокристаллов при всестороннем импульсном нагружении

Н.А. Парфёнов, К.П. Зольников

Томский государственный университет, 634050, Томск
kiro@sibmail.com

Investigation of monocrystal nonlinear response under uniform impact loading

N.A. Parfenov, K.P. Zolnikov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
kiro@sibmail.com

Известно, что высокоэнергетическое нагружение материала может изменять не только его внутреннюю структуру, но и физико-химические свойства. Высокоэнергетическое нагружение, как правило, сопровождается нелинейными эффектами. В частности, при высокоскоростном импульсном механическом воздействии в материале могут возникнуть уединенные солитоноподобные волны. В материалах с идеальной кристаллической структурой уединенные волны могут распространяться на значительные расстояния без изменения своей формы и амплитуды, они могут проходить друг через друга и затем восстанавливать свои начальные параметры. Уединенные солитоноподобные волны характеризуются микроскопической длиной волны, которая составляет несколько параметров решетки, а скорость распространения этих волн зависит от их амплитуды, а именно: чем выше амплитуда, тем выше скорость их распространения. В области волны, материал находится в сжатом состоянии. При этом, чем выше амплитуда уединенной волны, тем выше степень сжатия материала в области волны. В зависимости от продолжительности нагружения в материале могут возникнуть не одна, а несколько волн различной амплитуды.

Настоящая работа посвящена компьютерному моделированию поведения и изучению нелинейного отклика материалов с идеальной кристаллической структурой при всестороннем импульсном сжатии.

Все расчеты проводились в рамках метода молекулярной динамики. Для описания межатомного взаимодействия был использован метод погруженного атома [1, 2]. Потенциалы межатомного взаимодействия, полученные на основе данного подхода, с успехом применяются для решения широкого круга задач: расчет фононного спектра в объеме твердого тела, дефектов, структуру поверхности, а также позволяют с достаточно хорошей точностью описывать многие другие свойства металлов с ГЦК

структурой как в объеме, так и вблизи границ раздела, включая области свободной поверхности.

Для моделирования использовались монокристаллы меди. Изучаемые образцы содержали от 50000 до 750000 атомов и имели сферическую форму. Сферическая форма образца была выбрана для удобства моделирования процесса всестороннего сжатия образца. Перед тем как нагрузить, образец релаксировался для нахождения равновесной структуры. Импульсное всестороннее сжатие задавалось путем задания атомам внешнего поверхностного слоя (толщина нагружаемого слоя составляла примерно два параметра решетки) направленного движения к центру образца. Продолжительность нагружения выбиралась такой, чтобы деформация поверхностного слоя образца составляла 1% параметра решетки, после чего поверхностный слой вновь описывался как свободная поверхность. Скорость смещения внешнего слоя варьировалась в разных расчетах от 250 до 2000 м/с.

Расчеты показали, что в результате импульсного всестороннего сжатия в моделируемых образцах меди с идеальной кристаллической структурой генерируются уединенные волны, имеющие сферический фронт распространения. По мере их приближения к центру образца амплитуды уединенных волн значительно возрастали. Чем больше был размер моделируемого образца и выше скорость начального импульса сжатия, тем на большую величину возрастала амплитуда уединенной волны. Следует отметить, что в настоящих расчетах увеличение амплитуды уединенной волны было пропорционально радиусу моделируемого образца. Однако в больших образцах рост амплитуды уединенной волны начинает замедляться. В тоже время увеличение скорости импульсного сжатия ведет к увеличению амплитуды уединенной волны, и эта зависимость носит нелинейный характер. При достаточно высокой амплитуде уединенной солитоноподобной волны происходят перестройки структуры, вследствие чего фронт волны размывается, а амплитуда самой волны заметно уменьшается.

Литература

1. *Daw M.S., Baskes M.I.* Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. // Phys. Rev. 1984. Vol. B29, № 12. P. 6443–6453.
2. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* Embedded-atom-method for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. // Phys. Rev. 1986. Vol. B33, № 12. P. 7983–7991.

Композиционные материалы на основе никелида титана

М.А. Перепелкин, А.Н. Моногенов

Научно-исследовательский институт медицинских материалов и имплантатов
с памятью формы Сибирского физико-технического института
при Томском государственном университете, 634034, Томск
pemax@sibmail.com

TiNi-based composite materials

M.A. Perepelkin, A.N. Monogenov

Research institute of medical materials of Siberian physical technical institute
under Tomsk State University, 634034, Tomsk
pemax@sibmail.com

Введение

Пористые и монолитные сплавы на основе никелида титана, проявляющие эффекты памяти формы и сверхэластичности, зарекомендовали себя, как эффективный материал для использования в различных областях техники и медицины. В настоящее время, помимо изменения состава материала и его термомеханической обработки, существует перспективный способ изменения физико-механических свойств никелида титана – создание его композиции с другими материалами [1].

Композитами называют соединения материалов, которые отличаются от сплавов тем, что отдельные компоненты сохраняют свои свойства, но объединены таким образом, чтобы использовать только их достоинства, а не недостатки, что позволяет получать материал с улучшенными свойствами [2].

Данная работа посвящена обзору существующих композиционных материалов на основе никелида титана, физико-механических и структурных характеристик композиций: «монолитный никелид титана, армированный титановыми волокнами», «пористый никелид титана, армированный монолитным никелидом титана» и никелид титана с оксидным покрытием. Материалы эксперимента взяты из [1].

1. Монолитный никелид титана, армированный титановыми волокнами.

Для получения этого материала использовали сплав на основе никелида титана марки ТН-10 и проволоку из титана марки ВТ1-00 диаметром от 80 до 120 мкм.

В результате рентгеноспектрального микроанализа было выявлено частичное растворение титанового волокна в матрице, т.е. перераспределение концентрации титана по всему объему композита, которое отража-

ется на особенностях фазовых переходов и физико-химических свойствах материала. Присутствие титановых волокон приводит к смещению температур мартенситных превращений в никелиде титана в область более высоких температур.

В связи с тем, что армирующие титановые волокна имеют другой характер деформирования, параметры эффектов памяти формы композиционного сплава ухудшаются по сравнению с монолитным никелидом титана. При одинаковой нагрузке степень деформации композита в два раза меньше, чем у монолитного никелида титана. Однако гистерезис у композита значительно шире и более размыт по сравнению с никелидом титана.

Армирование матрицы из TiNi титановыми волокнами приводит также к изменению таких важных характеристик, как напряжение разрушения и деформация разрушения. Путем выбора процентного соотношения волокон в матрице можно получать композиционные сплавы, которые будут иметь более приемлемые технические характеристики, такие как более низкий удельный вес, удовлетворительная эластичность, высокие параметры эффектов памяти формы

2. Пористый никелид титана, армированный монолитным никелидом титана.

Для изготовления пористых сплавов на основе никелида титана, армированных монолитным сплавом TiNi, был использован набор проводочных элементов из сплава на основе TiNi марки ТН-10 диаметром от 0,4 до 1 мм и порошки никелида титана марки ПН55Т45ОМ (средний размер частиц – 40 мкм) и ПН55Т45С (средний размер частиц 100 мкм).

Спекание монолитной части и порошка проводили в вакууме в двухстадийном режиме при температурах $1000 \div 1100$ и $1200 \div 1300^\circ\text{C}$ по 2 ч. Второе спекание проводили для более полной реакции и повышения прочности композиции.

В результате рентгеноспектральных исследований установлено равномерное распределение титана и никеля по всему объему образца с небольшими примесями С, К, Cl, О и других элементов.

Пористость материала в значительной мере влияет на фазовые превращения материала и расширение температурных интервалов мартенситных превращений с $30 \div 40$ до 200°C . Температуры мартенситных превращений смещены, в случае армированных образцов, в область более низких температур, в связи с частичным переходом атомов титана в оксидный слой при дополнительном спекании. Температура второго спекания определяет прочностные и пластические свойства материала.

3. Композиционный материал на основе никелида титана с оксидным покрытием.

В исходном состоянии проволочные образцы представляют собой композит, состоящий из монолитного никелида титана ТН-10 и поверхностного слоя – оксида титана. Путем многократного обжата волочением достигалось мелкозернистое состояние.

Было установлено, что изменение состояния монолитного никелида титана и оксидного слоя позволяет в данной композиции изменять в широких пределах физико-механические свойства и параметры формоизменения материала. Создание мелкозернистой структуры внутри оксидной оболочки улучшает прочностные характеристики и силовые свойства материала.

В полученном мелкозернистом состоянии физико-механические параметры и параметры эффекта памяти формы зависят от диаметра проволоки и от наличия и толщины оксидного слоя. Оксидный слой является сдерживающим фактором для фазовых переходов, а его стравливание ведет к закономерному сдвигу температур мартенситных превращений. Реакция сверхтонких образцов на эффекты памяти формы тем сильнее, чем тоньше образец.

Таким образом, композиционные материалы могут быть как на пористой никелид-титановой основе, так и на основе монолитного никелида титана. Создание композиционного материала на основе $TiNi$ можно рассматривать как эффективный способ регулирования свойств сплавов на основе никелида титана (изменения гистерезиса и величины критических напряжений мартенситного сдвига, удельного веса и т. д.).

Литература

1. *Овчаренко В.В.* Структура и свойства композиционных материалов на основе никелида титана: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2006. С. 46–105.
2. *Berghazan A.* Conf. faite au stage d'etudes: «Les Materiaux Nouveaux». Paris C.P.T. 80, Av. 18 Juin 1940–92500 Rueil-Malmaison.

**Исследование переходной области соединения
стоматологической керамики со сплавом
на основе никелида титана**

Н.Д. Прокопова

Томский государственный университет, 634050, Томск
prokopova@sibmail.com

**Research of intermediate layer between stomatological ceramics
and TiNi-based alloy**

N.D. Prokopova

Tomsk State University, 634050, Tomsk
prokopova@sibmail.com

В настоящее время в результате развития ортопедической стоматологии появляется много новых материалов, методик лечения и восстановления зубов. Важнейшими факторами, определяющими долговечность металлокерамической реставрации являются прочность связи металл – керамика. Чем прочнее связь, тем меньше вероятность откола керамической облицовки от металлического каркаса, тем дольше срок службы металлокерамического протеза, поэтому процессы образования переходного слоя между металлом и керамикой требуют постоянного изучения.

На сегодняшний день, наиболее распространенными в стоматологии сплавами считаются сплавы благородных металлов, кобальт-хромовый сплав и титановые сплавы. В отличие от благородных металлов титановым сплавам биоинертность обеспечивает поверхностная пассивная пленка оксидов титана, но сами сплавы значительно прочнее и обладают лучшими конструкционными свойствами чем благородные. Тем не менее, биомеханические свойства традиционных титановых сплавов далеки от свойств живых тканей. В данной работе исследован перспективный композиционный материал на основе никелида титана и стоматологического фарфора, проведен качественный анализ переходной области керамика – грунт – оксидный слой – металлическая основа.

Данная методика заключалась в следующем: металлическую основу (рис. 1, область 1) подвергали пескоструйной обработке (ПСО) для утонения поверхностного оксидного слоя (область 2), затем для выравнивания поверхности наносили грунт (область 3), поверх грунта наносили керамику с замутнителем (области 4, 5). Замутнитель и грунт используются для того, чтобы через прозрачный фарфор не просвечивала темная металлическая основа коронки. Грунт представляет собой плотную свет-

лую пленку и выполняет кроющую функцию, а замутнитель в виде отдельных кристаллов и хлопьев, находящихся в нижнем слое прозрачной керамики выполняет роль рассеивающих свет элементов. В состав грунта, по результатам микроанализа входят: Si, O, Al, Na, K, Ce. Ce вводится в состав для образования так называемых «окислов сцепления» CeO_2 .

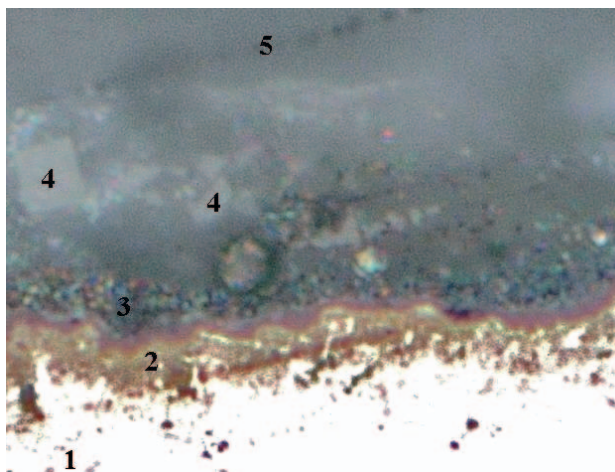


Рис. 1. Микрофотография переходной зоны металлокерамического образца (в темном поле): 1 – металлическая основа; 2 – оксидный слой; 3 – грунт; 4 – замутнитель; 5 – стоматологический фарфор

Известно, что поверхностный слой никелида титана, так же как и у титана состоит из окислов титана, но при равных условиях обработки, у титана он значительно толще, рыхлее и менее прочен в условиях знакопеременной деформации. Из стоматологической практики известно также, что сколы керамической части происходят по окисному слою металлической подложки обнажая чистую поверхность металла. Это говорит о том, что соединение керамика – оксидный слой имеет большую прочность, чем прочность неоднородного оксидного слоя. Поэтому подготовка металлической основы под нанесение керамики предусматривает обязательное снятие наиболее рыхлого и наименее прочного поверхностного окисного слоя. После пескоструйной обработки оксидный слой никелида титана, имеющий меньшую толщину и большую плотность, чем у титана, дополнительно утоняется.

Несмотря на высокую прочность керамической части, применяемый в косметических целях грунт, снижает ее прочность. Поэтому один из об-

разцов изготовили без применения грунта для оценки его влияния на прочность и внешний вид металлокерамики.

Были исследованы три образца: два с никелид титановой основой и один сравнительный образец с титановой основой. Образец сравнения изготавливался по стандартной методике, рекомендованной производителями керамики для титана. Для получения равных по толщине поверхностных слоев у TiNi и Ti, было принято решение не подвергать никелид титана пескоструйной обработке перед нанесением грунта и керамики. В итоге, в данной работе образцы металлокерамического никелида титана были разделены на две группы:

- 1) с ПСО, но без грунта;
- 2) с грунтом, но без ПСО.

На никелид титана, подвергнутый ПСО не наносился грунт, и микронеровности металлической поверхности заполнялись непосредственно керамикой. На всем протяжении границы между фарфором и металлом наблюдается область равной толщины τ , приблизительно 1,5 мкм.

Образец никелида титана, у которого металлическая основа покрыта грунтом, характеризуется переходной зоной между компонентами, неравномерной по толщине в пределах от 0,4 до 3,5 мкм (рис. 1, область 3). Толщина границы образца сравнения меняется приблизительно в тех же пределах (0,5–3,3 мкм).

Количественное измерение геометрических характеристик границы раздела металл – фарфор представлено в таблице.

Характерные размеры зоны грунт-оксидный слой в металлокерамических образцах Металл+ПСО+грунт+фарфор

Образец	τ , мкм *	T, мкм **	H, мкм ***
TiNi, без грунта	1,5	1,5	2,8
TiNi, без ПСО	0,4	3,5	4,6
Ti	0,5	3,3	4,8

* τ – минимальная толщина грунта; ** T – максимальная толщина грунта; *** H – высота микронеровностей металлической поверхности.

Сравнивая структуру образцов никелида титана и титана можно отметить сходство с тем образцом, который не был подвергнут ПСО. Таким образом, данный образец обещает более качественно и более предсказуемо работать при воздействии внешних механических факторов на металлокерамический композит.

В заключение отметим следующее:

1. Успешность применения никелида титана в стоматологических конструкциях обеспечивают ему не только механизмы сверхэластично-

сти, но и надежный оксидный поверхностный слой, имеющий малую толщину и достаточную плотность;

2. Стоматологическая керамика, предназначенная для применения с титановыми сплавами может успешно использоваться с никелидом титана благодаря единству природы поверхности этих сплавов.

3. Необходимо провести дополнительные исследования по формированию оксидного слоя в свободном состоянии и под слоем керамики, так как остается неясной роль керамики в процессе формирования зоны металлическая основа – окислы – керамика.

**Влияние равноканального углового прессования
на формирование ультрамелкозернистого состояния
и микротвёрдость в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$**

Т.В. Рахматулина

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск
abat@ispms.tsc.ru

**Influence equal channel angular pressing
on formation of ultrafine-grained
states and microhardness in the alloy $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$**

T.V. Rahmatulina

Institute of strength physics and material science SB RAS, 634021, Tomsk
abat@ispms.tsc.ru

Исследование закономерностей формирования и физико-механических свойств ультрамелкозернистых (УМЗ) металлических материалов является приоритетным направлением современного материаловедения. Термин УМЗ материалы означает, что образец материала содержит субмикроструктурную (СМК) и/или наноструктурную фракции с размерами зерен/субзерен менее 1 мкм и менее 100 нм, соответственно. Особый интерес представляют исследования, направленные на получение методами интенсивной пластической деформации (ИПД) объемных функциональных сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности на основе никелида титана, широко применяющихся в технике и медицине [1,2]. Эти сплавы имеют сдвигоустойчивую кубическую В2 фазу при повышенных температурах и испытывают термоупругие мартенситные превращения (МП) $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{B19}'$, $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}' \rightarrow \text{B2}$ и $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}'$, обуславливающие проявление ЭПФ и сверхэластичности (R и B19' – мартенситные фазы с ромбоэдрической и моноклинной структурой, соответственно) [3]. Исследования закономерностей формирования УМЗ структуры сплавов на основе TiNi в результате воздействия ИПД и эволюции при этом их функциональных свойств немногочисленны. В частности, в [4] показано, что прочностные характеристики тонкомерных образцов наноструктурных сплавов на основе TiNi, полученных при прокатке, повышаются по сравнению с их величинами в крупнозернистом состоянии, но формирование наноструктурного состояния с размерами зерен 30–50 нм приводит к деградации функциональных свойств. В объемных полуфабрикатах сплавов с СМК структурой, полученной методом РКУ-прессования при 723 К (угол между каналами 110°), обнаружено

увеличение обратимой неупругой деформации, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, на начальных этапах прессования (после первого прохода размер субзерен 500–700 нм), но при увеличении числа проходов (соответственно, при уменьшении размеров фрагментов микроструктуры до 300 нм), $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ уменьшается [4]. Важно отметить, что при этом достигается повышение предела текучести в 2,3 раза, а предела прочности в 1,5 раза.

Цель данной работы – исследовать закономерности формирования УМЗ структуры в сплаве на основе никелида титана при «жестком» режиме РКУ-прессования при 723 К и характеристики микротвёрдости в образцах с УМЗ структурой.

Объект исследований – тройной сплав на основе TiNi, в составе которого присутствует 2.7 ат.% Fe вместо Ni: $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47.3}\text{Fe}_{2.7}$ (ат.%). Размер зерна В2 фазы в исходном крупнозернистом состоянии – от 20 до 40 мкм. РКУ-прессование проведено в Физико-техническом институте НАН Беларуси, температура прессования – 723К. Угол между каналами 90° . Скорость деформирования 1 с^{-1} . Из круглых стержней диаметром 25 мм и длиной 140 мм был прокован пруток при температуре 1073–1273 К на квадрат $16 \times 16 \text{ мм}^2$; далее был произведен отжиг при 773 К в течение 3 ч. После этого образцы фрезеровали в квадрат $14 \times 14 \text{ мм}^2$ и подвергали РКУ деформации с числом циклов N_i , где $i = 1, 2, 3$. В результате одного цикла деформации (прохода) в инструменте с углом пересечения каналов $2\phi = \pi/2$ ($\phi = \pi/4$) круговая ячейка (равноосное зерно) вытягивается под углом $\phi = \pi/8$ к продольной оси; при этом относительное удлинение составляет $\delta_1 = 2,414$ (241,4%); $\ln \delta_1 = 0,8814$. В результате 2-го цикла ($N=2$) по той же плоскости сдвига, что и при $N=1$, но в противоположном направлении, происходит «осадка» эллипса в круг, соответствующий исходному состоянию. Степень «осадки» при этом $\delta_2 = 2,414$ (241,4%), $\ln \delta_2 = 0,8814$. Суммарная истинная (логарифмическая) деформация за 2 цикла равна 1,7628. После 2-го цикла РКУ прессования образец поворачивали на угол $\pi/2$ вокруг продольной оси. Суммарная истинная деформация за 3 цикла составила 2,6442. Такой режим деформации обеспечивает наиболее интенсивное измельчение зёрненной структуры.

Исследования механических свойств материала проводили методами микроиндентирования на микротвердомере Microhardness Tester MD 8 (Affri, Италия). Измерение микротвёрдости проводили не менее чем по пяти отпечаткам. Нагрузка на индентор составляла 200 г. Время выдержки под нагрузкой составляло 10 с.

Оптическую металлографию поверхности образцов проводили на оптическом микроскопе высокого разрешения Axiovert 200 MAT (Carl Zeiss, Германия).

Оптическая металлография показала, что средний размер исходных зёрен составляет 30–40 мкм. После РКУ-прессования зёрнистая структура данным методом не выявляется, однако наблюдается характерный рельеф на поверхности материала.

Электронно-микроскопические исследования показали, что при увеличении числа проходов при РКУ-прессовании наблюдается последовательное уменьшение фрагментов зеренно-субзеренной структуры в образцах, но на всех циклах РКУП наблюдается неоднородное микроструктурное состояние образцов (исследования проведены Н.В. Гирсовой). Установлено, что при увеличении числа проходов РКУ-прессования от 1 до 3 происходит переход от крупнозернистой микроструктуры до микроструктуры смешанного типа: на основе субмикроструктурной (СМК) фракции с незначительным присутствием мелкозернистой и наноструктурной фракции после одного прохода прессования (до ультрамелкозернистой структуры на основе СМК и нанофракции (размер нанозёрен 20–80 нм) после 3-х проходов прессования).

Показано, что величина микротвёрдости в исходном образце составляет около 2 ГПа и увеличивается более чем в два раза при РКУ прессовании. Изучена зависимость величины микротвёрдости от числа проходов прессования и по сечению образца.

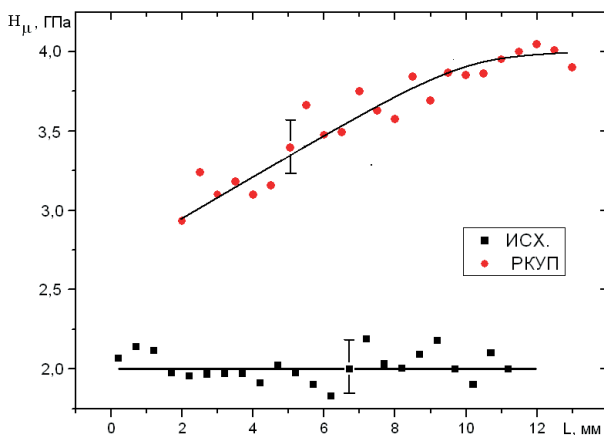


Рис. 1. Распределение микротвёрдости в образце, вырезанном перпендикулярно оси исходной заготовки сплава $Ti_{50}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$, квадратные точки, и в образце, подвергнутому одному проходу РКУ прессования

В исходном образце микротвёрдость распределена достаточно однородно по сечению образца, что говорит об однородности исходной микроструктуры, рис. 1. Однако оказалось, что распределение микротвёрдости по сечению образца, расположенному перпендикулярно оси прессования, является достаточно неоднородным, рис. 1. Анализируются причины обнаруженной неоднородности, связанные с особенностью деформации в пресс-форме для РКУ прессования. Делаются предположения о возможных физических механизмах измельчения исходной микроструктуры в исследуемом сплаве.

Выполнение данной работы поддержано комплексным проектом фундаментальных исследований СО РАН №2.3 и проектом РФФИ № 08-08- 00515а.

Литература

1. *Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И.* Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М: Машиностроение, 1981. 80 с.
2. *Журавлев В.Н., Пушин В.Г.* Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 150 с.
3. *Инаекин К.Э.* Исследование взаимосвязи структуры и функциональных свойств термомеханически обработанных сплавов с памятью формы на основе TiNi: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2006.
4. *Прокофьев Е.А.* Структура и свойства ультрамелкозернистых сплавов Ti-Ni, полученных интенсивной пластической деформацией: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа: ИФПМ при УГАТУ, 2006.

Влияние тонких напыленных слоев из Mo, Ta на физико-механические свойства TiNi.

К.П. Редлик¹, О.А. Колобова¹, А.А. Нейман²

¹Томский государственный университет, 634021, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634050, Томск
rekipwia@ispms.tsc.ru

Influence of thin deposited layers from Mo, Ta on physics-mechanical properties TiNi

K.P. Redlikh¹, O.A. Kolobova¹, A.A. Neyman²

¹Tomsk State University, Department of Physics, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634021, Tomsk
rekipwia@ispms.tsc.ru

Введение

Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) широко применяются в медицине в качестве имплантатов благодаря их способности при определенных условиях обратимо восстанавливать предварительно заданную деформацию и/или развивать механические усилия, совершая работу.

Целью данной работы является исследование влияния тонких слоев химически чистых элементов Mo и Ta толщиной 500 нм, сформированных методом магнетронного напыления на поверхности образцов сплава TiNi, на физико-механические свойства, в том числе – сверхэластичность, реактивные напряжения.

Материалы и методика исследования

Сплав для исследования выплавлен из исходных компонентов: титан – иодидный, никель марки НО методом электродугового шестикратного переплава. Получен слиток состава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$. Данный сплав испытывает мартенситное превращение (МП) $B2 \leftrightarrow B19'$: $M_n = 283$ К, $M_k = 261$ К, $A_n = 299$ К, $A_k = 322$ К (M_n, M_k, A_n, A_k – температуры начала и конца прямого и обратного МП, соответственно). Образцы для механических испытаний с размерами рабочей части $1 \times 1 \times 16$ мм вырезались из слитка методом электроэрозийной резки. Перед испытаниями образцы отжигали в течении 1 ч при $T=1073$ К в вакууме (10^{-3} Па) с последующим охлаждением с печью. Поверхности образцов перед облучением механически шлифовали до зеркального блеска, затем электролитически полировали.

Напыление пленки на поверхности образцов проводится следующим образом: образец помещается в камеру магнетрона, создается вакуум $P_{\text{ост}}=10^{-4}$ Па, после чего подложка, на которой закреплены образцы, нагревается до температуры $T=473$ К, и камера заполняется Ag под давлением $P_{\text{Ag}}=0,3$ Па. Затем следует процедура напыления Mo (Ta) на образец. При подаче на молибденовый (танталовый) катод тока из него выбиваются атомы и летят к мишени (образцу). Скорость роста напыленного слоя $v=10$ мкм/ч, следовательно, время напыления 500 нм слоя составило 180 с. Образцы в виде пластин находились в неподвижном состоянии, а образцы в виде игл – при напылении вращались.

Для проведения исследований использовалась оригинальная установка, изготовленная на базе метода обратных крутильных колебаний, схема которой приведена на рис. 3.

Механические испытания кручением проводились с использованием двух схем нагружения – разгрузки.

Схема 1: Для получения кривых нагружения «механическое напряжение – деформация» образец нагревали или охлаждали до определенной температуры, которая поддерживалась неизменной в течение всего цикла испытаний. Затем к подвижному концу образца прикладывали постоянно действующий магнитный момент и деформировали образец до величины деформации, равной 6%. Затем образец равномерно разгружали до полного возврата накопленной деформации. Эксперимент повторяли при трех температурах, выбранных в соответствии с температурами МП в данном сплаве таким образом, чтобы получить образцы с различным исходным структурным состоянием: в однофазном со структурой мартенсита B19' ($T_{\text{исп}} = 273$ К), в области температур обратного МП ($T_{\text{исп}} = 303$ К) и в однофазном со стабильной по отношению к МП структурой B2 ($T_{\text{исп}} = 323$ К). Между отдельными циклами испытаний образец отогревали до температуры 373 К.

Схема 2: Для оценки величины развиваемого усилия (реактивных напряжений) образец охлаждали до температуры 273 К, при которой материал находился полностью в мартенситном состоянии. Затем образец деформировали до деформации $\gamma = 6\%$. Снимали внешнее усилие, одновременно подведя к образцу тензодатчики, и начинали равномерно нагревать до температуры 720 К. Кривые нагружения и зависимости реактивных напряжений от температуры фиксировали самописцем.

Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведены диаграммы нагружения кручением, полученные при механических испытаниях образцов по схеме 1. Каждая кривая на

графике соответствует трем состояниям поверхности исследуемых образцов: (1) – исходный с полированной поверхностью, с танталовым (2) поверхностным слоем толщиной 500 нм и молибденовым (3) – 500 нм слоем). Диаграммы *a*, *б*, *в* на рис. 1, снятые при разных температурах показывают, что площадка мартенситной текучести начинает формироваться у исходного образца при более высоких внешних напряжениях, чем у образцов, модифицированных магнетронными напылениями. Величины напряжения мартенситного сдвига τ_m увеличиваются с ростом температуры испытаний, что согласуется с соотношением Клапейрона – Клаузиуса для материалов с ЭПФ [1].

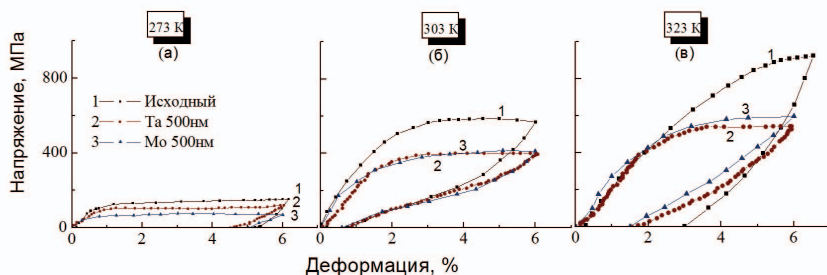


Рис. 1. Диаграммы нагружения – разгрузки образцов сплава $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ с 1 – исходной поверхностью и модифицированной магнитными напылениями 2 – Mo, 3 – Ta толщиной 500 нм

Из сравнения описанных диаграмм видно, что при температуре $T=323$ К на кривой нагружения – разгрузки для исходного образца площадка мартенситной текучести практически не формируется, а лишь начинает выявляться. Высокое значение внешних напряжений для образца с исходной поверхностью (1) объясняется одновременным накоплением, как деформации, вызванной ростом мартенсита, так и пластической деформации. Тогда как кривые 2, 3 для образцов с напыленным покрытием имеют ярко выраженную площадку мартенситной текучести.

Как видно из рис. 2, при $T=273$ К напряжения начала формирования площадки мартенситной текучести практически одинаковы для всех типов поверхности. Оказалось, что с увеличением температуры испытаний напряжение на площадке мартенситной текучести для образцов с исходной поверхностью выше, чем у образцов с модифицированной поверхностью. Кроме того, из данного графика следует, что тип напыляемого элемента не влияет на величину τ_m .

Реактивные напряжения в образцах сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ с различной модификацией поверхностных слоев

Состояние поверхности	σ_p , МПа
Исходная	520
Ta500	400
Mo500	440

Исследования образцов сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ на реактивные напряжения с исходными и модифицированными поверхностями показали, что в интервале температур $273 \div 720$ К образцы с полированной поверхностью развивают реактивные напряжения до величин ≈ 500 МПа. Обнаружено, что модификация поверхности путем нанесения тонкопленочного покрытия из Mo и Ta снижает величину реактивных напряжений на 15–25%.

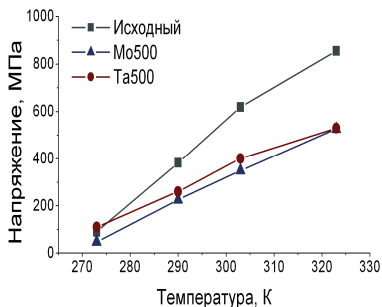


Рис. 2. Температурная зависимость напряжения начала площадки мартенситной текучести образцов сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ с исходной поверхностью и модифицированными магнитными напылениями Mo, Ta толщиной 500 нм

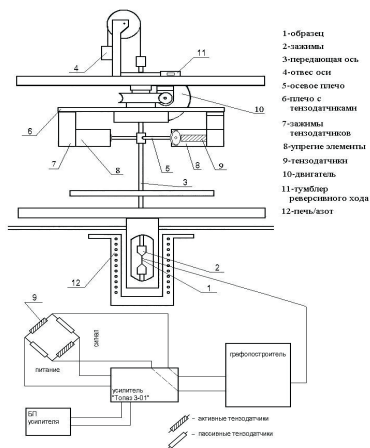


Рис. 3. Схема установки УПК-2М для измерения деформационных и силовых параметров неупругости в сплавах с ЭПФ

Литература

1. **Вейман С.М.** Деформация, механизм явления и другие характеристики сплавов с эффектом запоминания формы // Эффекты памяти формы в сплавах. 1979. С. 9–35.

**Электронномикроскопическое исследование особенностей
микроструктуры механокомпозита 3Ti-Al
после обработки в шаровых мельницах**

А.Л. Скоренцев

Томский государственный университет, 634050, Томск
sanskotom@mail.ru

**Electronmicroscopic investigation of the microstructure features
of mechanocomposite 3Ti-Al after processing in ball milling**

A.L. Scorensev

Tomsk State University, 634050, Tomsk
sanskotom@mail.ru

Получение наноструктурных (НС) и нанокристаллических (НК) состояний в металлах и сплавах разного класса является одним из интенсивно развивающихся направлений современного материаловедения. Среди многообразия существующих способов создания таких структурных состояний методы интенсивного внешнего воздействия занимают особое положение. К данной группе методов относятся методики интенсивной пластической деформации, которые помимо формирования НК состояний в объемных металлических материалах, с одной стороны позволяют получать высокодефектные НС состояния в порошках, с другой, получать из таких порошков объемные образцы высокой плотности [1].

Одним из универсальных способов получения и обработки НС порошков является механическая активация (МА), которая представляет собой процесс ударно – истирающего воздействия, вследствие чего объекты воздействия запасают высокий уровень энергии [1]. Одним из наиболее распространенных способов МА является шаровой размол, при котором совмещается ударное и истирающее воздействие.

В настоящей работе проведено исследование особенностей высокодефектного структурного состояния в механокомпозите 3Ti-Al после обработки в планетарной мельнице.

Выбор композита 3Ti-Al в качестве материала для исследований обусловлен тем, что сплавы системы Ti-Al являясь достаточно легкими, обладают высокой жаропрочность и имеют высокие характеристики удельной прочности и модуля упругости [2]. Что делает такие материалы, перспективными для применения во многих отраслях науки и техники.

В качестве реакционных смесей механокомпозита 3Ti-Al использовали порошки алюминия (98%), титана (98,5%). МА проводили в тече-

ние 6 мин при ускорении шаров 40g в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

Электроннографический анализ проводился посредством исследования помещенных на углеродные реплики частичек изучаемого механокомпозиата, в качестве эталона использовался напыленный на углеродные реплики алюминий. Точность измерения параметров решетки составляла при этом $\pm 0,001$ нм.

В процессе электронномикроскопического исследования установлено, что в результате МА композита 3Ti-Al происходит формирование сложных высокодефектных структурных образований, среди которых крупные (размерами до нескольких микрон) скопления, состоящие из мелких наноразмерных частиц (не более 100 нм). Проведенное исследование с применением методики темнопольного анализа разориентировок, показало, что эти мелкие частички являются нанокристаллитами с высокоугловыми границами.

Количественное определение параметров кривизны кристаллической решетки таких нанокристаллитов проведено с использованием специальных методов темнопольного анализа высоких непрерывных разориентировок [2], позволяющих выделить «структурную» (присущую объемным образцам) кривизну решетки. Измеренные таким образом значения χ_{ij} лежат в интервале от 20÷40 град/мкм. На основе полученных экспериментальных данных проведены оценки величины локальных внутренних напряжений и их градиентов на субмикронном масштабном уровне.

Проведенные исследования показали, что в процессе МА композита 3Ti-Al происходит существенное изменение исходного структурного состояния с формированием высокодефектных кристаллитов наномасштабного размера со сложной внутренней структурой.

Литература

1. **Валиев Р.З., Александров И.В.** Объемные наноструктурные металлические материалы: поучение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
2. **Имаев Р.М., Имаев В.М., Салищев Г.А.** Сверхпластичность алюминидов титана с субмикрокристаллической структурой. // Физика металлов и материаловедение. 2005. Т. 100, № 3. С. 115–126.
3. **Томенцев А.Н., Пинжсин Ю.П., Коротаев А.Д., Третьяк М.В., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З.** Электронно-микроскопические исследования границ зерен в ультрамелкозернистом никеле, полученном интенсивной пластической деформацией // Физика металлов и материаловедение. 1998. Т. 86, вып. 6. С. 110–120.

Влияние состояния границ зерен на развитие активированной рекристаллизации в субмикрорекристаллическом молибдене

¹А.В. Созоева, ²И.П. Мишин

¹Томский государственный университет, 634050, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск
a_sozeva@mail.ru

The influence of grain-boundaries condition on activated recrystallization development in submicrocrystallized molybdenum

¹A.V. Sozoeva, ²I.P. Mishin

¹Tomsk state university, 634050, Tomsk

²Institute of strength physics and material science SB RAS, 634021, Tomsk
a_sozeva@mail.ru

Границы зерен поликристаллов обладают большей диффузионной проницаемостью в сравнении с объемом зерен, поэтому при повышенных и высоких температурах являются интенсивного массопереноса. В реальных условиях эксплуатации конструкционных материалов это приводит к развитию зернограничных диффузионных потоков атомов примесей из внешней среды. При исследовании влияния зернограничных диффузионных потоков атомов примеси на структуру крупнозернистых металлических материалов был обнаружен эффект снижения температуры рекристаллизации, получивший название активированная рекристаллизация [1]. Причиной активированной рекристаллизации в металлических поликристаллах является наличие нескомпенсированных диффузионных потоков атомов примеси по границам зерен, которые переводят границы зерен в неравновесное состояние и, как следствие, увеличивают подвижность границ зерен [2]. В последние годы активно исследуются субмикрорекристаллические металлические материалы с размером зерен 0,1–0,3 мкм. Интерес к таким материалам обусловлен их уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Объемные субмикрорекристаллические металлические материалы (размер зерен 0,2–0,3 мкм), полученные методами интенсивной пластической деформацией (ИПД), имеют большую протяженность неравновесных границ зерен и увеличенные коэффициенты зернограничной диффузии в сравнении соответствующими для крупнозернистых металлов [3]. Между тем влияние зернограничных диффузионных потоков атомов примеси с поверхности на стабильность субмикрорекристаллической структуры металлических материалов практически не исследовано. В этой связи представляет интерес на примере системы Mo(Ni) исследовать кинетику развития активиро-

ванной рекристаллизации в субмикроструктурных металлах, полученных методами ИПД.

Для исследования использовали субмикроструктурный Мо технической чистоты (99,8 вес.%). Субмикроструктурная структура в Мо была получена ИПД методом кручения под давлением по следующему режиму: температура 673 К, деформация – 5 оборотов под давлением 6 ГПа.

В результате ИПД в Мо формируется однородная субмикроструктурная структура (рис. 1). Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры, определенной по темному полю, составил ~0,5 мкм. При исследовании термостабильности структуры субмикроструктурного Мо без нанесения Ni показали, что полная рекристаллизация субмикроструктурной структуры наблюдается после отжига при температуре 1323 К, 1 ч. С учетом этих результатов, для исследования кинетики активированной рекристаллизации в системе Мо(Ni) был выбран интервал температур 1123–1223 К.

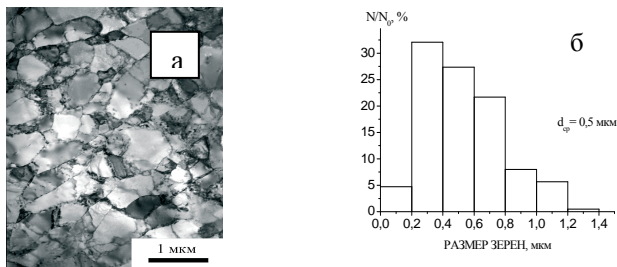


Рис. 1. Микроструктура СМК молибдена, полученного ИПД методом кручения под давлением (а), и гистограмма распределения элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам в центре образца (б)

Диффузант Ni в виде тонкого слоя толщиной 5–7 мкм электролитическим способом наносили на поверхность Мо при температуре 318–323 К. Диффузионные отжиги образцов проводили в вакууме 10^{-2} Па в интервале температур 1123–1223 К.

При исследовании структуры субмикроструктурного Мо после диффузионных отжигов было обнаружено, что уже при температуре 1173 К в объеме Мо у поверхности, покрытой Ni, наблюдается рекристаллизация (рис. 2). Из рисунка видно, что с увеличением времени диффузионного отжига ширина рекристаллизованной зоны растет. Одновременно в объеме рекристаллизованного слоя увеличивается размер зерен.

На рис. 3 представлена гистограмма распределения зерен по размерам в рекристаллизованном слое после отжига 1173 К, 5,5 ч.

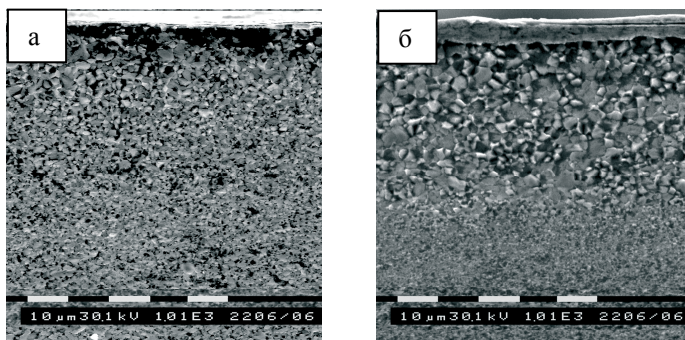


Рис. 2. Развитие фронта активированной рекристаллизации в СМК системе Mo(Ni) при температуре 1173 К. а – 5,5 ч; б – 10 ч

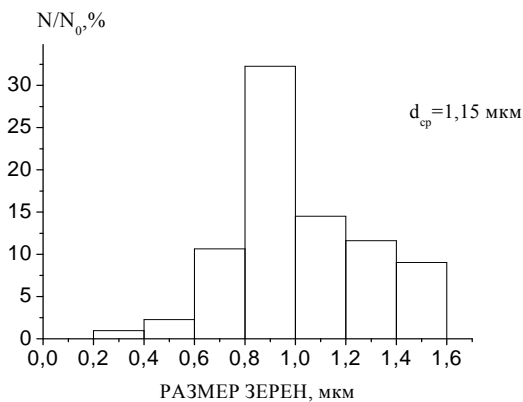


Рис. 3. Гистограмма распределения элементов зеренно-субзеренной структуры в СМК системе Mo(Ni) по размерам после отжига при температуре 1173 К, 5,5 ч

Из сопоставления гистограмм распределения зерен по размерам в исходном состоянии (рис. 1, б) и после указанного отжига (см. рис. 3) видно, что спектр распределения зерен по размерам в процессе диффузион-

ного отжига сдвигается в большую сторону по сравнению с исходным состоянием. Это свидетельствует о том, что в исследуемой системе Mo(Ni) активированная рекристаллизация осуществляется путем собирательной рекристаллизации [4]. В работе [2] активированную зернограничными диффузионными потоками атомов Ni рекристаллизацию в крупнозернистом Mo при используемых временах диффузионного отжига наблюдали при температурах 1373 К и выше. Отсюда следует, что активированная рекристаллизация в субмикроструктурной структуре наблюдается при температуре на ~200 К ниже по сравнению с крупнозернистой. Было предположено, что указанное снижение температуры начала активированной рекристаллизации в субмикроструктурном Mo по сравнению с крупнозернистым при заданном времени диффузионного отжига может быть связано с формированием неравновесных границ зерен в Mo в процессе ИПД и, как следствие, с повышением их диффузионной проницаемости. Для проверки этого предположения границы зерен в субмикроструктурном Mo были приведены в равновесное состояние путем предварительного отжига при температуре 1023 К, 1ч. Оказалось, что активированная рекристаллизация в системе Mo(Ni) при 1173 К не наблюдается.

Таким образом, на примере системы Mo(Ni) показано, что в субмикроструктурном молибдене, полученном воздействием интенсивной пластической деформацией, развитие активированной рекристаллизации при заданном времени диффузионного отжига наблюдается при температурах на ~200 К ниже по сравнению с крупнозернистыми, что обусловлено неравновесным состоянием границ, сформированным в процессе интенсивной пластической деформации.

Литература

1. *Friedmas S., Brett J.* The diffusion of nickel during nickel-induced recrystallisation of doped tungsten // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. Vol. 242. P. 2121–2125.
2. *Колобов Ю.Р.* Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1998. 184 с.
3. *Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др.* Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 213 с.
4. *Горелик С.С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1967. 403 с.

Влияние состава на размер зерна и тип границ зерен в сплавах на основе никелида титана

М.И. Солдатова, В.Н. Ходоренко

Томский государственный университет, 634050, Томск
guntsme@elefot.tsu.ru

Structure effect on the grain size and the grain boundary type in TiNi based alloys

M.I. Soldatova, V.N. Khodorenko

Tomsk State University, 634050, Tomsk
guntsme@elefot.tsu.ru

Большинство металлических материалов, используемых в технике, имеют поликристаллическую структуру. Среди них выделяются сплавы на основе никелида титана, в которых при воздействии температуры или внешнего напряжения и деформации, реализуются мартенситные превращения. На кинетику мартенситных превращений оказывает влияние как внутренняя структура зерен, так и границы зерен [1, 2]. Границы зерен могут оказывать существенное влияние и на зарождение, рост и взаимодействие мартенситных кристаллов, более того, контролировать температуры мартенситных превращений. В этой связи роль границ зерен в поведении сплавов при воздействии на них внешних факторов имеет большое значение.

В настоящей работе проведены исследования влияния состава сплавов на основе никелида титана на формирование зернограницного ансамбля. Исследовано ряд сплавов на основе никелида титана: стехиометрического состава, сплавы обогащенные по титану и по никелю, а также технологичные сплавы с добавками молибдена типа ТН-10, ТН-20, ХЭ, которые применяются в различных областях медицины и техники.

Сплавы были выдержаны при $T=850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч в вакууме с последующим медленным охлаждением с печью. Изучение зернограницного ансамбля, микро и макро структуры сплавов проведены методами оптической и растровой электронной микроскопий. Фазовый состав сплавов исследовали методами рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Тип границ зерен выявляли методом оптической металлографии по их травимости. Известно, что в металлах границы общего типа в большинстве электролитах растравливаются сильнее, чем границы специального типа [3, 4].

Анализ микро и макро структуры никелид титановых образцов разно-

го состава показал, что главной особенностью образованной структуры является неоднородность в распределении фаз по всему объему образца. Различаются участки высокой и низкой плотности выделений с преимущественным расположением частиц в теле зерна. В основном присутствуют фазы обогащенные по титану типа Ti_2Ni (рис. 1).

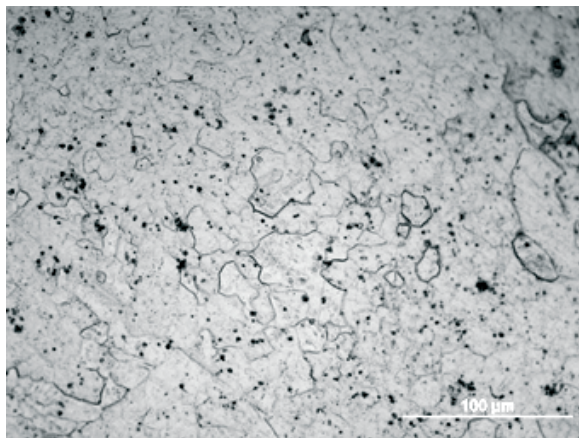


Рис. 1. Микроструктура сплава ТН-10. Крупные выделения и скопления – фазы обогащенные по титану Ti_2Ni

Крупные частицы этой фазы имеют либо круглую, либо правильную пирамидальную формы. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что это выделения оксидов титана Ti_4Ni_2O . В сплавах обогащенных по никелю выявили мелкие когерентные частицы фаз размером менее 0,1 мкм типа $TiNi_3$, расположены они как в теле, так по границам зерен, имеют круглую или пластинчатую форму.

Проведена систематизация и выполнено качественное и количественное описание зеренной структуры в сплавах на основе никелида титана разного состава. Показано, что увеличение концентрации никеля в сплавах приводит к уменьшению размера зерен. Построены гистограммы распределения зерен по размерам. Исследованы типы границ зерен, изучена их морфология, оценены доли границ общего и специального типов.

По морфологическим признакам границы разделили на криволинейные, прямолинейные и фасетированные. В сплавах разного состава при одной и той же термообработке границы общего типа могут быть как криволинейные, так и прямолинейные, специального типа – прямолинейные, фасетированные, двойниковые. Специальные границы практически

всегда свободны от выделений частиц вторых фаз. Это обусловлено их низкой энергией. Доля специальных границ в зернограничном ансамбле в сплавах разного состава составляет 0,5–0,7 от общего числа границ. Причем, в сплавах с меньшим размером зерна доля специальных границ выше, чем в сплавах с крупным размером. Необходимо отметить, что часть границ общего и специального типов имеют общий интервал энергий. В этой связи выделить высокоэнергетические специальные границы методом оптической металлографии невозможно.

Литература

1. *Грабский В.М.* Структура границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1972. 160 с.
2. *Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н. и др.* Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 156 с.
3. *Блинова Е.Н., Глезер А.М., Шахназов Е.Х., Шеляков А.В.* Размерный эффект при мартенситном превращении // Материаловедение. 2007. № 12. С. 3–9.
4. *Первалова О.Б.* Роль границ зерен в пластической деформации упорядочивающего сплава Ni₃Fe со сверхструктурой L1₂: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: ТГУ, 1997.

Эффект памяти формы в ферромагнитных монокристаллах Ni-Fe-Ga-Co

Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков
ОСП «СФТИ ТГУ», 634050, Томск
katie@sibmail.com

Shape memory effect in ferromagnetic Ni-Fe-Ga-Co single crystals

E.E. Timofeeva, E.Y. Panchenko, Y.I. Chumlyakov
Siberian Physical Technical Institute, 634050, Tomsk
katie@sibmail.com

Последнее время большой научный интерес привлекают материалы с магнитным эффектом памяти формы (МЭПФ) благодаря возможности широкого применения. Известные сплавы NiMnGa, испытывающие значительную обратимую деформацию при приложении постоянного магнитного поля, являются слишком хрупкими для исследования МЭПФ и дальнейшего применения. Ферромагнитные сплавы на основе Ni-Fe-Ga-Co [1], испытывающие B2(L₂₁)-L₁₀ мартенситные превращения (МП) обладают высокой прочностью и большой величиной магнитной анизотропии – $K_{NiFeGaCo} = 1,15 \cdot 10^6$ Дж/м³ [2]. На монокристаллах Ni-Fe-Ga-Co было обнаружено обратимое движение двойниковых границ в мартенсите под действием магнитного поля [2]. Однако систематических исследований сплавов Ni-Fe-Ga-Co не проводилось. Поэтому целью данной работы было исследовать механические свойства [001]-монокристаллов Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆ (ат.%) при сжатии.

Монокристаллы Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆ выращены методом Бриджмена в среде инертного газа. Образцы для исследований с осью растяжения вдоль [001] направления имели форму параллелепипедов с размерами рабочей части (6×6×3) мм³. Температуры начала и конца прямого (M_s, M_f) и температуры начала и конца (A_s, A_f) обратного L₂₁→L₁₀ МП были определены по зависимости электросопротивления от температуры и представлены в таблице.

**Характеристические температуры МП для [001]-монокристаллов
Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆ (I)**

Сплав	Характеристические температуры МП						
	M _s , К	M _f , К	A _s , К	A _f , К	Δ ₁ = M _s -M _f , К	Δ ₂ = A _s -A _f , К	Γ= A _f -M _s , К
I	273	273	281	285	0	4	12

Небольшие интервалы прямого и обратного МП, узкий гистерезис свидетельствуют о малой величине рассеяния энергии при развитии пре-вращения.

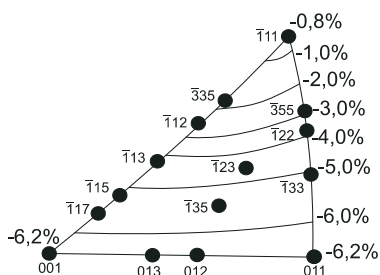


Рис. 1. Зависимость деформации решетки при В2-L1₀ МП от ориентации при деформации сжатием

С помощью кристаллографической теории МП были проведены расчеты деформации решетки при В2-L1₀ МП (рис. 1). В [001] направлении ресурс обратимой деформации решетки составляет 6,2% при сжатии.

В сплавах с термоупругими МП при температурах $T < A_s$ заданная деформация является обратимой после нагрева в свободном состоянии до $T > A_f$, т.е. реализуется ЭПФ. За экспериментальную величину ЭПФ принимают максимальное значение заданной деформации, которая полностью возвращается при нагреве.

В данной работе измерение величины ЭПФ проводились при $T = M_s = 273$ К (см. рис. 2). Экспериментально показано, что при деформации вдоль любого одного направления $\langle 001 \rangle$ и последующего нагрева до $T > A_f$ величина ЭПФ составляет 5% (рис. 2, кривая I), что несколько меньше рассчитанного ресурса деформации решетки. Однако если деформировать кристалл в мартенситном состоянии последовательно вдоль трех направлений $[001]_{B2}$, $[100]_{B2}$, $[010]_{B2}$, то величина заданной деформации будет увеличиться (рис. 2, кривая II и III). Так в первом цикле (рис. 2, кривая I) образец находится в мартенсите и нагрузка прилагается вдоль направления $[001]_{B2}$. При повторном цикле без предварительного нагрева выше A_f с осью нагружения вдоль направления $[100]_{B2}$ деформация увеличивается до 8% (рис. 2, кривая II), в третьем цикле с осью нагружения вдоль $[010]_{B2}$ – до 16% (рис. 2, кривая III). Заданная на всех трех циклах деформация полностью возвращается после нагрева выше A_f хотя величина деформации на втором и третьем циклах превышает теоретически рассчитанные значения деформации решетки при В2-L1₀ МП, в 1,5 и 3 раза, соответственно.

Следовательно, при изменении оси нагружения при деформации сжатием растет величина ЭПФ. Увеличение значений обратимой деформации при сложном нагружении образца в мартенситном состоянии последовательно вдоль трех эквивалентных направлениях типа $\langle 100 \rangle$ может быть объяснено с помощью кристаллографической теории МП, учитывая переориентацию вариантов мартенсита на каждой последующей стадии.

Критические напряжения переориентации кристаллов мартенсита не превышают 20 МПа (рис. 2). Низкие критические напряжения создают необходимые условия для реализации магнитного ЭПФ. Движение двойниковых границ в мартенсите под воздействием магнитного поля идентично движению под напряжением. Поэтому представляется возможным получать большие обратимые деформации в $[001]$ -монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ при наложении постоянного магнитного поля в сочетании с полем напряжений.

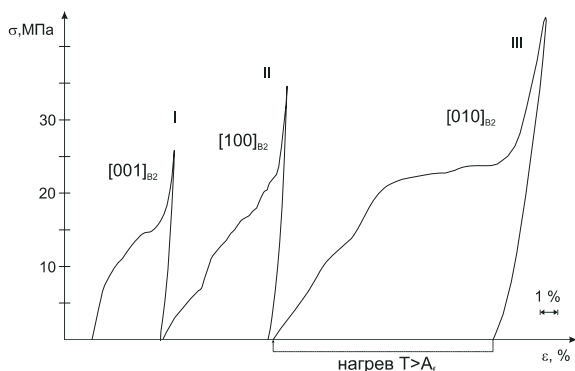


Рис. 2. Кривые «напряжение – деформация» для $[001]$ -монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ при $T = M_s = 273$ К при изменении оси нагружения без промежуточного нагрева образца выше A_f

Таким образом, показано, что за счет многоступенчатого нагружения с изменением ориентации оси сжатия в $[001]$ -монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ можно управлять величиной обратимой деформации при проявлении ЭПФ.

Литература

1. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигучи Ю., Тадаки Ц., Хомма Т.* Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 222 с.
2. *Morito H., Fujita A., Oikawa K., Ishida K., Fukamichi K., Kainuma R.* Stress-assisted magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 54. P. 127–129.

Влияние режима уплотнения на возможность формирования наноструктуры продукта реакции

А.О. Товпинец

Томский государственный университет, 634045, Томск
Alexxx_22@kvadro.net

The influence of multiplex operation to possibility nanostructure formation product of reaction

A.O. Tovpinets

Tomsk State University, 634045, Tomsk
Alexxx_22@kvadro.net

Методы порошковой металлургии являются перспективными методами получения новых конструкционных и функциональных материалов. Бориды переходных металлов, получаемые в результате прямого синтеза из порошков исходных веществ, являются основой высокотемпературных композиционных материалов конструкционного и инструментального назначения; они перспективны для изготовления различных деталей, работающих в экстремальных условиях. Разработка методов исследования закономерностей деформирования реагирующих порошковых материалов при динамическом нагружении, обеспечивающих изучение механического поведения подобных материалов, испытывающих фазовые, структурные и химические превращения, имеет практическую значимость для развития современных технологий получения материалов и покрытий [1].

Экспериментально установлено, что при подготовке реагирующей порошковой смеси компоненты, отличающиеся удельным весом и гранулометрическим составом, плохо смешиваются и образуют конгломераты частиц. Дальнейшее прессование порошковой смеси приводит к формированию в объеме гетерогенного порошкового материала структуры пористости. Таким образом, реагирующие порошковые среды характеризуются наличием макроскопической структуры концентрационной неоднородности.

В порошковой системе Zr-B взаимодействие химически реагирующих компонентов осуществляется в режиме объемного теплового взрыва, когда взаимодействие протекает одновременно во всем объеме порошкового тела.

Считается, что ударное нагружение порошкового компакта может быть представлено макроскопически плоским импульсом, распростра-

нящимся вглубь реагирующего слоя с заданными амплитудой и длительностью. Моделирование процессов ударной модификации реагирующей порошковой среды проводится с использованием энергетического подхода. Учитывается, что механическое воздействие на порошковую смесь реагирующих компонентов, вызывающее процессы пластической деформации и разрушения поверхностных слоев частиц реагирующих компонентов в процессе ударного нагружения приводит к росту реакционной способности, т.е. к механической активации смеси.

Спецификой поведения экзотермически реагирующего порошкового материала является возможность смены механизма внутреннего трения с вязко-пластического деформирования твердых порошковых частиц на вязкое деформирование суспензии твердых частиц, на первых этапах ударной модификации, не приводящей к пластическому деформированию всего объема частиц. При действии ударного импульса первоначально деформируются наружные слои порошковых частиц. Это вызывает термическую и механическую активацию поверхностных контактирующих слоев частиц реагирующих компонентов. Если в результате этого запускаются экзотермические химические превращения в локальных зонах контакта частиц, то на поверхности частиц реагирующего порошкового компакта может появиться жидкий слой легкоплавкого компонента, который не оказывает сопротивления доильным сдвиговым нагрузкам. В этом случае порошковый материал будет вести себя как пористая суспензия взаимодействующих твердых частиц в расплаве, вязкость которой на несколько порядков меньше эффективной вязкости исходной порошковой среды. [3]

ZrB₂ хорошо устойчив к различным механическим и химическим воздействиям. Поэтому он перспективен для создания защитных покрытий. А так как данный материал обладает большой жесткостью, то создание защитных покрытий на его основе возможно только в режиме образования суспензии.

В модели поведения ультрадисперсных химически реагирующих твердофазных материалов учитывается возможность перехода к неравновесным физико-химическим процессам, приводящим к формированию наноструктуры. Необходимым условием формирования наноструктурного состояния в локальных микрообъемах ультрадисперсных порошковых смесей считается выполнение критерия запуска неравновесных процессов синтеза, объединяющего условия малости степени химических превращений, достижения требуемой степени механической активации компонентов смеси, изменения агрегатного состояния реагирующей среды, выполнения статистического критерия реализации «турбулентного» ре-

жима уплотнения Ю.И. Мещерякова [4]. В смесях с крупными частицами наноструктурное состояние может не реализоваться вследствие невозможности в процессе динамического воздействия достижения компонентами смеси наноскопических размеров.

Порошковое тело представляется модельной гетерогенной смесью компонентов с детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками. Предполагается, что концентрационная неоднородность смеси имеет квазипериодическую пространственную структуру. По объему $a \times a \times b$ элемента макроскопической структуры слоя смеси концентрационная неоднородность задается изменением концентрации компонентов в направлении b , в предположении, что заданная доля легкоплавкого компонента сконцентрирована у левой грани ячейки. В этом случае параметр b/a может служить характеристикой степени концентрационной неоднородности [1].

Проводилось моделирование механохимических процессов реагирующего порошкового материала при ударном нагружении. Учитывалось наличие макроскопической структуры концентрационной неоднородности (параметр $b/a=1,1$ отвечает однородному распределению концентраций исходных компонентов). Для выявления закономерностей динамического уплотнения и условий потери несущей способности тугоплавкого каркаса, химически реагирующего порошкового компакта исследовались нелинейные явления при импульсном воздействии на реагирующую порошковую смесь. Проводилось исследование влияния исходных параметров ударно-нагруженной порошковой смеси на возможность формирования наноструктурного состояния продукта реакции.

Все константы и функции, отражающие физические, теплофизические и механические свойства компонентов порошковой смеси, взяты из литературы [2].

Для определения влияния режима уплотнения реагирующей порошковой смеси на процесс формирования наноструктуры проводилось моделирование физико-химических процессов с учетом возможности образования суспензии и без него.

Результаты численного моделирования показали:

1) при концентрационной неоднородности $b/a = 1,3$, пористости $\Pi = 0,5$ и амплитуде импульсного воздействия $P = 15$ ГПа образование наноструктуры наблюдается в начальных слоях; а при моделировании без учета суспензии наноструктура образуется во всех слоях продукта реакции порошкового компакта;

2) при $b/a = 1,1$ и том же значении пористости наблюдаются аналогичные результаты, но уже во всех слоях;

3) при уменьшении амплитуды ударного импульса до 10 ГПа наноструктура образуется так же в начальных слоях продукта реакции, что и при моделировании без суспензии;

4) при понижении пористости до 0,3 и $b/a = 1,3$ наноструктура образуется во всех слоях; в расчетах без учета суспензии аналогично;

5) при $b/a = 1,2$ и $\Pi = 0,5$ наноструктура не образуется, а при моделировании без суспензии наноструктура образуется во всех слоях продукта реакции порошковой смеси;

6) при подогреве смеси до 800 К образование наноструктуры не наблюдается.

Таким образом, по результатам численного моделирования можно заключить, что образование суспензии оказывает разнообразное влияние на образование наноструктуры продукта реакции при различных режимах импульсного воздействия на экзотермически реагирующую порошковую смесь.

Литература

1. *Лейцин В.Н., Дмитриева М.А.* Моделирование механохимических процессов в реагирующих порошковых средах. Томск: Изд-во НТЛ, 2006. 188 с.

2. *Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Новиков Н.П., Филоненко А.К.* Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 15, № 1. С. 4–115.

3. *Кодраль И.В.* Компьютерное моделирование процессов динамического уплотнения химически реагирующих порошковых материалов Ti-C и Zr-B: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2006. 153 с.

4. *Мещеряков Ю.И.* Управление в физико-технических системах. СПб.: Наука, 2004. С. 222–245.

Откольное разрушение крупнозернистых и ультрамелкозернистых материалов при воздействии наносекундного релятивистского сильноточного электронного пучка

Е.В. Яковлев¹, А.Б. Марков²

¹Томский государственный университет, 634050, Томск

²Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск
yakov_e@mail.ru

Spall fracture of coarse-grain and ultra-fine-grain materials irradiated with a nanosecond relativistic high-current electron beam

E. V. Yakovlev¹, A. B. Markov²

¹Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of High-Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk
yakov_e@mail.ru

К настоящему времени накоплен довольно большой объем экспериментальных данных о структуре и свойствах металлов и сплавов при квазистатическом нагружении. Показано, что в результате формирования ультрамелкозернистой структуры удается более чем в два раза увеличивать прочностные характеристики технически чистых металлов [1]. Однако большой интерес представляет также исследование поведения материалов при динамической нагрузке, в частности, определение соотношения между пределами текучести крупнозернистых и ультрамелкозернистых материалов.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей разрушения крупнозернистых и ультрамелкозернистых материалов при динамической нагрузке, реализуемой с помощью воздействия наносекундного релятивистского сильноточного электронного пучка.

Известно, что при облучении материалов наносекундным релятивистским сильноточным электронным пучком вследствие быстрого нагрева и интенсивного испарения облученного поверхностного слоя генерируются волны напряжений большой амплитуды [2]. Волны сжатия распространяются от облученной поверхности вглубь мишени и при достижении тыльной поверхности мишени отражаются от нее, меняя знак. Если амплитуда напряжений растяжения превышает динамическую прочность, на некотором расстоянии от тыльной поверхности происходит декогезия или откол материала в плоскости, параллельной фронту ударной волны.

Для изучения откольного разрушения использовали наносекундный ускоритель электронов «Синус-7», имеющий следующие параметры: энергия электронов $\approx 1,4$ МэВ, длительность импульса ≈ 50 нс и плотность

энергии $\approx 7 \cdot 10 \text{ Вт/см}^2$, при этом амплитуда волны напряжений в мишени из меди и алюминия составляла ≈ 7 и $2,5 \text{ ГПа}$, а скорость деформации материала достигала $\approx 5 \cdot 10^5$ и $3,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Образцы толщиной от 1 до 12 мм изготавливали из крупнозернистого и ультрамелкозернистых меди и алюминия.

Средний размер зерен в мишенях из крупнозернистых меди и алюминия составил 20 и 27 мкм, соответственно. Заготовки для изготовления мишеней с ультрамелкозернистой структурой были получены путем многократного трехстороннего прессования при комнатной температуре. По данным электронно-микроскопических исследований после такой обработки в меди и алюминии сформировалась ультрамелкозернистая структура со средним размером зерен 0,45 и 1,4 мкм, соответственно.

Можно ожидать, что при измельчении зерен и формировании наноструктур должны улучшаться прочностные свойства материалов, не только при статических, но и при динамических нагрузках. Действительно на фотографии (рис. 1) приведена тыльная сторона облученных образцов меди, толщиной 4 мм в крупнозернистом (слева) и ультрамелкозернистом (справа) состоянии. Видно, что при одной и той же динамической нагрузке обычная крупнозернистая медь разрушается сильнее, у нее происходит откол на тыльной поверхности с отрывом материала, в то время, как ультрамелкозернистая медь, хоть и разрушается, но, во-первых, материал не отрывается, а вспучивается, а, во-вторых, площадь разрушения материала в этом случае уменьшается.



Рис. 1. Тыльная сторона медных образцов с крупнозернистой (слева) и ультрамелкозернистой (справа) структурами после облучения на ускорителе «Синус-7»

Другие результаты получаются при облучении алюминия (рис. 2). На фотографии представлены тыльные стороны образцов толщиной 7 мм в крупнозернистом (слева) и ультрамелкозернистом (справа) состоянии.

Образцы подвергались одинаковой динамической нагрузке. Видно, что на образце с крупнозернистой структурой откола не происходит, в то время как на тыльной поверхности образца алюминия с ультрамелкозернистой структурой заметно вспучивание материала, т.е. имеет место откол. Следовательно, в случае облучения алюминия материал с ультрамелкозернистой структурой имеет меньшую динамическую прочность, чем материал с крупнозернистой структурой. Подчеркнем, что прочность ультрамелкозернистого алюминия при квазистатической нагрузке, напротив, выше, чем у материала, имеющего крупнозернистую структуру.

Эти экспериментально установленные факты могут быть объяснены, в предположении, что при динамическом нагружении предел текучести (прочность) алюминия в ультрамелкозернистом состоянии зависит от скорости деформации значительно слабее, чем при крупнозернистом состоянии.



Рис. 2. Тыльная сторона алюминиевых образцов с крупнозернистой (слева) и ультрамелкозернистой (справа) структурами после облучения на ускорителе «Синус-7»

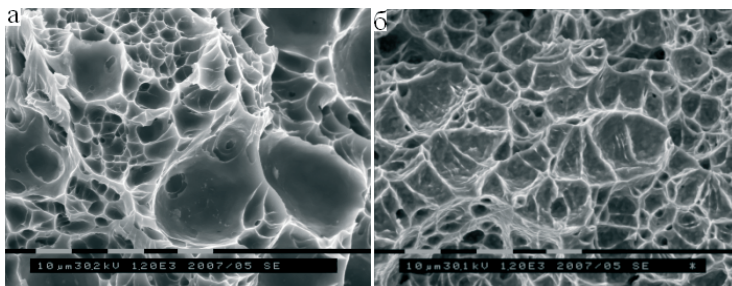


Рис. 3. Поверхность откольного разрушения ультрамелкозернистых алюминия (а) и меди (б)

Для выяснения характера разрушения материалов было проведено исследование фрактограмм поверхностей откола (см. рис. 3), которое пока-

зало, что как медь так и алюминий в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях разрушаются вязко. На поверхностях разрушения при обеих зеренных структурах наблюдаются близкие к равноосным ямки отрыва, т.е. характер декогезии материала представляет собой отрыв.

Поверхность разрушения меди (рис. 3, б) не зависимо от структуры представляет собой равновероятное одномодальное распределение крупных и мелких ямок отрыва. Средний размер ямок при крупнозернистой структуре меньше, чем при ультрамелкозернистой.

У крупнозернистого алюминия распределение ямок по размерам одномодальное, и крупные и мелкие ямки равновероятно распределены по поверхности разрушения. При ультрамелкозернистой структуре (рис. 3, а) имеются отличия: на поверхности разрушения чередуются участки с мелкими и крупными ямками отрыва, распределение ямок отрыва по размерам бимодальное, при среднем размере крупных ямок 25 мкм, мелких 7 мкм. Участки с крупными ямками распределены по поверхности разрушения квазинепрерывно и занимаемая ими площадь примерно такая же, как занимаемая мелкими ямками.

В отдельных местах на поверхности разрушения, как меди, так и алюминия имеются поры, причем количество пор на поверхности разрушения в случае ультрамелкозернистой структуры меньше, чем при крупнозернистой структуре.

Таким образом, установлено, что соотношение прочностей материалов в различных структурных состояниях зависит от скорости деформации. Прочность ультрамелкозернистой меди выше прочности крупнозернистой меди при любом виде нагружения, а прочность ультрамелкозернистого алюминия выше прочности крупнозернистого алюминия только при статическом нагружении; при высоких скоростях деформирования его прочность оказывается ниже, чем прочность крупнозернистого алюминия. Такое поведение материалов связано, в частности, с различными характерами распределений ямок отрыва по размерам на поверхности разрушения ультрамелкозернистых и крупнозернистых меди и алюминия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-08-00983-а.

Литература

1. *Дударев Е.Ф., Марков А.Б., Табаченко А.Н. и др.* Откольное разрушение крупнозернистого и ультрамелкозернистого алюминия при воздействии наносекундного релятивистского электронного пучка // Изв. вузов. Физика. 2007. № 12. С. 23–34.
2. *Марков А.Б., Кицанов С.А., Ротштейн С.Д. и др.* Динамическое разрушение меди при воздействии релятивистского сильноточного электронного пучка // Изв. вузов. Физика. 2006. № 7. С. 69–74.

Секция 2. ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Захват носителей заряда в InAs/AlAs КТ: роль транспорта по смачивающему слою

Д.С. Абрамкин, Т.С. Шамирзаев
Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, Новосибирск
dalamber@gorodok.net

Charge carriers capture in InAs/AlAs QD's: role of transport along wetting layer

D.S. Abramkin, T.S. Shamirzaev
Institute of semiconductor physics SB RAS, 630090, Novosibirsk
dalamber@gorodok.net

Последние десятилетия внимание исследователей привлекают системы InAs квантовых точек (КТ). Важным вопросом при рассмотрении этих КТ является захват носителей заряда в КТ. Времена захвата рассчитанные с учётом эффекта «бутылочного горлышка» в хорошо изученной системе InAs/GaAs КТ составляют единицы наносекунд [1]. Тем не менее экспериментально показано, что эти времена составляют десятки пикосекунд [2]. В работе [3] предполагается, что захват через состояния смачивающего слоя (СС) в системе InAs/GaAs КТ играет существенную роль в быстром захвате носителей заряда в КТ. Система InAs/AlAs КТ подобна по своей геометрии системе InAs/GaAs КТ. Однако, отличие зонных структур этих систем может повлиять на процессы, протекающие в СС системы InAs/AlAs КТ. Цель данной работы заключается в изучении роли СС в захвате носителей заряда в структурах с InAs/AlAs КТ.

Проведены измерения температурных зависимостей стационарной и нестационарной фотолюминесценции (ФЛ) структур с InAs/AlAs КТ. Обнаружено, что при температуре 5 К интегральная интенсивность стационарной ФЛ СС существенно превосходит интегральную интенсивность стационарной ФЛ КТ. Это позволяет делать предположение о низкой эффективности захвата носителей заряда из СС в InAs/AlAs КТ. В пользу

этого предположения говорит то, что ФЛ СС затухает почти на порядок медленней, чем ФЛ КТ. Кроме того, наличие заметной ФЛ СС в то время, когда ФЛ КТ уже полностью затухла, говорит о локализации носителей заряда в СС. Делокализацию носителей заряда в СС можно осуществить путём повышения температуры. Улучшение транспорта носителей заряда по СС может привести к росту эффективности захвата носителей заряда из СС в КТ. Для проверки этого предположения были проведены измерения температурной зависимости спектра стационарной ФЛ структуры с InAs/AlAs КТ. Ключевой особенностью температурного поведения спектра ФЛ исследуемой структуры является постоянство интегральной интенсивности ФЛ КТ в температурном диапазоне от 5 до 110 К, при том, что ФЛ СС в этом температурном диапазоне полностью гаснет. Это указывает на отсутствие перехода делокализованных носителей заряда из СС в КТ с повышением температуры. Гашение общей ФЛ структуры с повышением температуры указывает на появление канала безызлучательной рекомбинации для носителей заряда из СС с повышением температуры. Таким каналом может быть термический выброс носителей заряда из СС в AlAs матрицу и захват на центры безызлучательной рекомбинации в AlAs матрице, либо захват носителей заряда на центры безызлучательной рекомбинации в СС. Для выяснения того, по какому из предложенных каналов носители заряда уходят из СС, была проведена аппроксимация температурных зависимостей интегральных интенсивностей ФЛ СС и КТ с помощью функции Аррениуса. Определены энергии активации гашения ФЛ СС и ФЛ КТ равные $E_{ACC} = 6,8 \pm 0,3$ мэВ и $E_{AKT} = 155 \pm 15$ мэВ, соответственно. Ввиду того, что глубина залегания уровня размерного квантования в СС составляет порядка 100 мэВ, что существенно превосходит значение энергии активации гашения ФЛ СС $E_{ACC} = 6,8 \pm 0,3$ мэВ, заключаем, что носители заряда не выбрасываются из СС в AlAs матрицу, а захватываются на центры безызлучательной рекомбинации в СС.

Таким образом, показано, что транспорт носителей заряда по СС не играет существенной роли в захвате носителей заряда в InAs/AlAs КТ.

Литература

1. *Benisty H., Sotomayor-Torres C.M.* Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box system // Phys. Rev. 1991. Vol. B44, № 19. P. 10945–10948.
2. *Lobo C., Perret N., Morris D.* Carrier capture and relaxation in Stranski-Krastanov $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(311)\text{B}$ quantum dots // Phys. Rev. 2000. Vol. B62, № 4. P. 2737–2742.
3. *Yoda Y., Moriwaki O., Nishioka M., Arakawa Y.* Efficient carrier relaxation mechanism in InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots based on the existence of continuum states // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82, № 20. P. 4114–4117.

Спектральная зависимость термоиндуцированного поглощения в кристалле силиката висмута

А.С. Акрестина, М.Ю. Аверкина, Н.С. Басько, Е.С. Гриднева

Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники, 634050, Томск
aka_83@mail.ru

Spectral dependencies of thermally-induced absorption in bismuth silicon oxide crystal

A.S. Akrestina, M.Yu. Averkina, N.S. Bas'ko, E.S. Gridneva

State University of Control System and Radioelectronics, 634050, Tomsk
aka_83@mail.ru

Фоторефрактивные кристаллы силиката висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) относятся к классу силленитов и используются как функциональная среда в динамической голографии и устройствах оптической обработки информации [1]. Считается, что в силленитах основной вклад в фоторефрактивный эффект связан с фотовозбуждением носителей заряда с глубоких уровней в запрещенной зоне [2]. Оптическое и термическое воздействие на кристаллы BSO приводит к перераспределению зарядов между фотоактивными центрами, что может быть причиной изменения фоторефрактивных параметров $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований и численной аппроксимации влияния термического воздействия на спектральные характеристики оптического поглощения в легированном кристалле силиката висмута ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$). Получено, что экспериментальные зависимости удовлетворительно описываются в рамках модели захвата фотовозбужденных электронов на фотоактивные центры с нормальным законом распределения концентраций по энергии [3].

В экспериментах использовались два образца среза (100): легированные кристаллы силиката висмута, выращенные TSSG-методом, толщиной 1,2 и 10,7 мм. Спектры оптического пропускания $T(\lambda)$ измерялись на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне длин волн 440–1100 нм для тонкого и 475–1100 нм для толстого образца с шагом 1 нм. Температура изменялась в области $T = 25\text{--}70^\circ\text{C}$ с шагом 5–10 К и стабилизировалась с точностью ± 1 К.

При изучении температурной зависимости оптического поглощения образец, до проведения эксперимента, выдерживался в темноте несколько суток. Нагревание кристалла производилось потоком горячего воздуха. Измерение температуры осуществлялось с помощью термопары, рас-

положенной непосредственно на образце. Спектры поглощения $k(\lambda)$ рассчитывались с учетом поправки на спектры отражения $R(\lambda)$ из соотношения [4]:

$$T(\lambda) = \frac{(1 - R^2) \exp(-kd)}{1 - R^2 \exp(-2kd)}, \quad (1)$$

где d – толщина образца.

В экспериментах получено, что с ростом температуры коэффициент поглощения увеличивается во всем исследованном диапазоне длин волн для обоих образцов, но заметные изменения наблюдаются в области $\lambda = 500\text{--}600$ нм. Спектральные зависимости оптического поглощения $k(\lambda)$ в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ($d = 10,7$ мм) представлены на рис. 1.

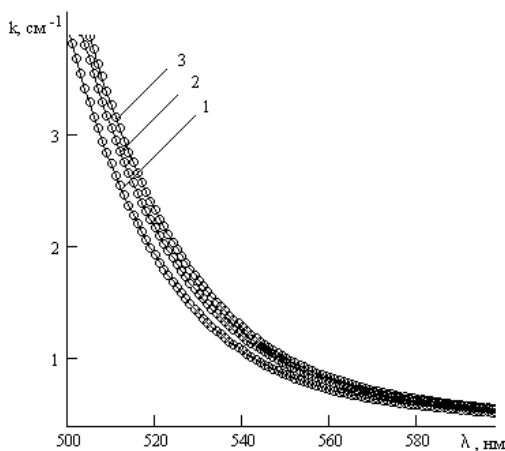


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ для $T = 25$ °C (1), $T = 50$ °C (2) и $T = 70$ °C (3). Кружки – эксперимент, сплошные линии – расчетные зависимости

Максимальные изменения оптического поглощения Δk , которые были зафиксированы на длинах волн 460 нм для тонкого и 500 нм для толстого образца, составляли $\sim 0,69$ (40°C), 0,95 (50°C), 1,21 (60°C), 1,54 cm^{-1} (70°C) и 0,30 (40°C), 0,46 (50°C), 0,55 (60°C), 0,67 cm^{-1} (70°C) для тонкого и толстого образцов, соответственно. Начальные значения коэффициента поглощения до нагрева кристаллов были измерены как 18,1 cm^{-1} ($\lambda = 460$ нм) для тонкого и 4,0 cm^{-1} ($\lambda = 500$ нм) для толстого образцов.

Наблюдаемые температурные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ были аппроксимированы с помощью модели, предполагающей наличие в кристалле нескольких типов фотоактивных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии [3]. Расчетные спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, представленные на рис. 1 сплошными линиями, удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

В результате аппроксимации было получено, что увеличение коэффициента поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с температурой в исследованном спектральном диапазоне обусловлено увеличением заполнения электронами центров со средними значениями энергии ионизации $E_1 \approx 2,35$ и $E_2 \approx 2,62$ эВ. Установлено, что заполнение электронами центра с энергией ионизации $E_3 \approx 2,74$ эВ, который также дает вклад в примесное оптическое поглощение исследованных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, можно считать неизменным с температурой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и БРФФИ (грант № 06-02-81040_Бел_а) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)». Авторы благодарны М.Г. Кистеневой за постановку задачи и полезные консультации.

Литература

1. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
2. *Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Демченко С.И.* Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука, 1990. 160 с.
3. *Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г. и др.* Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм // Квантовая электроника. 2007. Т. 37, № 11. С. 1027–1032.
4. *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.

Метод лазерного Z-сканирования в исследованиях фотосегнетоэлектрических кристаллов

П.П. Баснин, Е.В. Яцкевич

Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово
greeagle@mail.ru, sevostyanov@kemsu.ru

Application of laser Z-scan technique for ferroelectric crystals investigation

P.P. Basnin, E.V. Yatskevich

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo
greeagle@mail.ru, sevostyanov@kemsu.ru

Методика лазерной конфокальной нелинейной спектроскопии, получила известную популярность в последние годы, не только как ценное расширение для схем лазерного возбуждения в традиционных оптических спектрометрах, но и в связи с ее дополнительными возможностями в определении нелинейной восприимчивости, локальной прозрачности, светорассеяния и других оптических характеристик различных материалов. Технически, метод сводится к регистрации интенсивности выходного светового пучка, сфокусированного в образце, при одномерном продольном (ось Z) сканировании каустики выбранного объемного фрагмента исследуемой пробы. Сам процесс сканирования может быть реализован с высоким пространственным разрешением и, кроме того, предусматривать дополнительные возможности изменения геометрии эксперимента. В этом случае, при использовании мощных лазерных источников, техника Z-сканирования превращается в гибкий инструмент для прецизионной структурной, химической и пр., модификации широкого класса материалов. В данной работе мы сообщаем о постановке метода лазерного Z-сканирования для исследования фоторефрактивных свойств и оптического макроструктурирования сегнетоэлектрических кристаллов LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

Основой изготовленного нами аппаратно-программного комплекса «Z-scan», является высокоразрешающая трехкоординатная система позиционирования образца, выполненная с использованием многооборотных микрометрических винтов, приводимых в действие тремя независимыми шаговыми двигателями. Для регистрации интенсивности выходного лазерного излучения имеется возможность подключения от одного до трех модулей, состоящих из фотодатчика, усилителя и АЦП. Конструкция установки допускает использование встроенного автономного полупро-

водникового лазера LM-660.20.S5 или различных внешних лазерных источников.

Управление комплексом осуществляется с помощью специализированного программного обеспечения на базе инженерного пакета LabView 8.2. Такое решение позволяет программировать работу установки в простой графической форме с заданием различных интерфейсов ввода-вывода, а также, создать адаптированный пользовательский интерфейс, с которым можно легко проводить серии экспериментов, варьируя количество координатных шагов в любой последовательности, при большом наборе допустимых скоростей перемещения. Предусмотрены возможности сохранения и обработки полученных данных, в том числе, и в полностью автоматическом режиме.

Аналитические возможности описанной методики проверены нами на образцах монокристаллов ниобата лития, объемом $1,2 \times 1 \times 1,3 \text{ см}^3$. Получены регистрограммы амплитуды и времени фоторефрактивного отклика кристаллов в условиях с фиксированной и изменяемой точкой ввода светового луча. Определены условия появления фоторефрактивных пространственных солитонов, формирующихся за счет динамического фоторефрактивного линзирования, в зависимости от условий фокусировки, интенсивности и профиля интенсивности лазерного пучка.

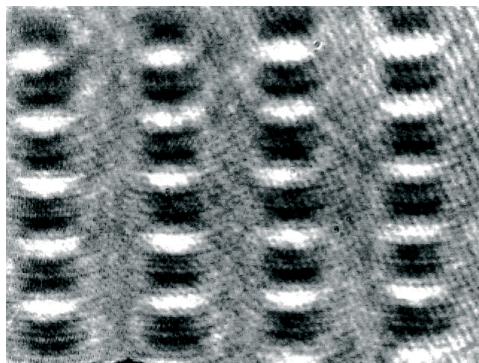


Рис. 1. Фрагмент картины распределения интенсивности широкого лазерного тест-пучка на выходе созданного $2+1$ -мерного периодического массива фотоиндуцированных волноводов в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Светлые рефлекссы формируются в результате каналирования лазерного излучения в отдельных волноводах. Темные области соответствуют облученным областям, с пониженным на 10^{-3} показателем преломления (отрицательным линзам) и поддерживают дополнительную утечку излучения тест-пучка в волноводы

Оценка применимости метода для создания регулярных фоторефрактивных структур с пространственной модуляцией показателя преломления в микронных масштабах, выполнена с использованием кристалла ниобата лития, легированного железом (0,05 вес.%). В автоматическом квазинепрерывном режиме работы установки, последовательно сформирована матрица светоиндуцированных объемных канальных волноводов (рис. 1). Время записи каждого канала выбиралось в соответствии с ранее измеренным характеристическим временем фоторефрактивного отклика для данного образца.

S-диод с оптическим управлением

А.А. Бахнарюк, М.С. Скакунов
Томский государственный университет, 634050, Томск
savant_@sibmail.com

S-diode with optical control

A.A. Bachnaruk, M.S. Skakunov
Tomsk State University, 634050, Tomsk
savant_@sibmail.com

S-диод – полупроводниковый прибор, предназначенный для формирования больших перепадов тока и напряжения в различных радиоэлектронных устройствах пикосекундного быстрогодействия.

Ранее были получены первые лабораторные образцы трехэлектродных структур на основе арсенида галлия, компенсированного глубокими примесями Fe(Cr). Исследовались электрические и фотоэлектрические характеристики многослойной структуры, также изучалось влияние конструктивных особенностей и размеров приборов на рабочие характеристики.

Исследуемые структуры представляли собой оптоэлектронную пару: S-диод (π -v-n-структура, как приемник излучения) и управляющий p-n-переход (источник излучения) (рис. 1). Прибор отличается существенным преимуществом по сравнению с двухэлектродными элементами. При сохранении высокого быстрогодействия обеспечивается развязка входа и выхода, более чем на порядок снижается амплитуда запуска переключающего диода. S-диод с управляющим электродом может быть использован в ряде схем измерительной и импульсной техники: в схемах импульсных генераторов, генераторов накачки полупроводниковых лазеров, питания светодиодов и т.д.

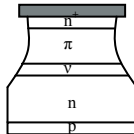


Рис. 1. Многослойная структура

В работе анализируются статические вольтамперные характеристики $n^+ - \pi - v - n$ - и $n^+ - \pi - v - n - p$ -структур.

На рис. 2 представлены обратные ветви ВАХ $n^+ - \pi - v - n$ - и $n^+ - \pi - v - n - p$ -структур, можно наблюдать типичные участки зависимости силы тока от напряжения смещения: 1 – омический $I \sim U$ (до $U \approx 0,1$ В); 2 – участок слабого роста тока ($0,1 \leq U \leq 2$ В для $n^+ - \pi - v - n$ -структуры и $0,1 \leq U \leq 15$ В для $n^+ - \pi - v - n - p$ -структуры), характер зависимости тока от напряжения соответствует $I \sim U^n$, где $n \approx 0,22$ для $n^+ - \pi - v - n$ -структуры и $n \approx 0,25$ для $n^+ - \pi - v - n - p$ -структуры; 3 – участок резкого нарастания тока (до $U_{np} \approx 96$ В), соответствует развитию лавинного пробоя в ООЗ $\pi - v$ -перехода.

Первые два участка хорошо описываются теорией ВАХ $p - n$ -перехода для случая генерационного тока в области объемного заряда. Плотность генерационного тока пропорциональна скорости генерации и ширине ООЗ:

$$J_g = (q \cdot n_i \cdot d_0(U_{обр})) / 2\tau, \quad (1)$$

Экспериментальное значение $J_g \approx 1,9 \cdot 10^{-8}$ А/см² при $U = 1$ В для темновой ветви практически совпадает с расчетным $J_g \approx 1,4 \cdot 10^{-8}$ А/см², при $\tau \approx 10^{-8}$ с, $d_0(U_{обр}) \approx 4 \cdot 10^{-7}$ см. При исследовании многослойных $n^+ - \pi - v - n - p$ -структур наблюдается изменение обратной ветви ВАХ на втором участке, возникает дополнительный ток.

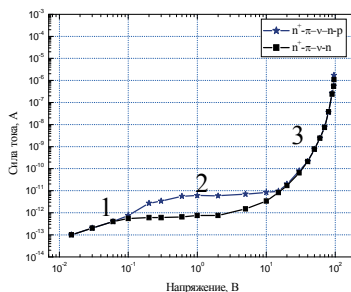


Рис. 2. Обратные ветви ВАХ

Это объясняется тем, что в происходящие процессы вносят свой вклад фотоны, излучаемые прямосмещенным р-п-переходом. n^+ - π - v - n -структура играет роль классического фотоприемника, а управляющий р-п-переход-источника ИК-излучения. Слабая зависимость силы обратного тока π - v -перехода от напряжения смещения на втором участке ВАХ характерна для протекания в структуре фототока, если ширина ООЗ (d_0) значительно меньше суммарной диффузионной длины (L_n+L_p) фотовозбужденных носителей заряда. Выражение для плотности полного фототока имеет вид [1]:

$$J_\phi \approx q\Phi_0(1 - \exp(-\alpha d_0)) / (1 + \alpha L_p), \quad (2)$$

где Φ_0 – поток фотонов, падающих на площадь π - v - перехода, d_0 – ширина ООЗ ($d_0 = 4 \cdot 10^{-7}$ см), L_p – диффузионная длина дырок ($L_p = 7,2 \cdot 10^{-4}$ см), $\alpha = 4 \cdot 10^5$ см $^{-1}$ – коэффициент поглощения ООЗ π - v -перехода.

Поток фотонов, поглощаемый в ООЗ π - v -перехода связан с мощностью засветки следующей формулой [2]:

$$\Phi_0 = (1 - R)P_{opt} \exp(-\alpha x) / S \cdot h\nu, \quad (3)$$

где R – коэффициент отражения равен нулю, так как структура однородная и отсутствует граница раздела двух сред, S – площадь светодиода равна площади π - v -перехода, $h\nu = 2,9 \cdot 10^{-19}$ Дж – энергия фотона на длине волны $\lambda = 0,93$ мкм.

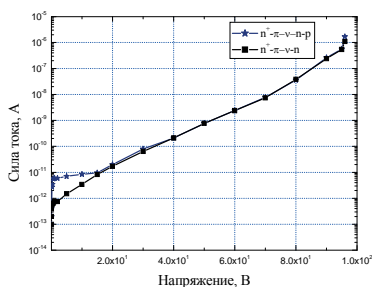


Рис. 3. Обратные ветви ВАХ на третьем участке

При плотности фототока $J_\phi = 1,4 \cdot 10^{-7}$ А/см 2 мощность засветки $P_{opt} = 2,3 \cdot 10^{-8}$ Вт.

Третий участок ВАХ представлен на рис. 3 в полулогарифмических координатах и характеризуется экспоненциальным ростом тока с напряжением, он обусловлен микроплазменным пробоем ООЗ π - v -перехода. Полагая, что каждая микроплазма переносит в структуре единичный ток, а число микроплазм растет экспоненциально с увеличением смещения на образце, ток можно описать выражением:

$$J = J_0 \exp \mu U, \quad (4)$$

где $\mu^{-1} = kU_{пр}$, $U_{пр}$ – напряжение пробоя, J_0 – соответствует протеканию генерационного тока при $U = U_{пр}$, $\mu \approx 0,06$, что соответствует литературным данным [3].

На рис. 4 представлены прямые ветви ВАХ n^+ - π - v - n - и n^+ - π - v - n - p -структур после травления. Можно выделить омический участок до напряжения смещения 3В и участок экспоненциального роста до напряжения пробоя, с показателем экспоненты $n \approx 3$. Он обусловлен лавинным пробоем n^+ - π -перехода с учетом влияния падения напряжения на высокоомной π -области [4]:

$$U_{обр} = U_{пр} \left(1 - \frac{I_0}{I_{обр}}\right)^{1/n} + I_{обр} \cdot R_{\pi}, \quad (5)$$

где $U_{пр}$ – напряжение лавинного пробоя резкого n^+ - π -перехода, определяемое по формуле $U_{пр} = [\varepsilon \varepsilon_m^2 / 2e(N_{Fe} - N_d)]$, где ε_m – напряженность электрического поля пробоя резкого n^+ - π -перехода.

n^+ - π - v - n - p -структуру можно представить как последовательное соединение четырех сопротивлений: $R_{n^+ - \pi}$, R_{π} , $R_{\pi - v}$ и $R_{n - p}$. Такой вид ВАХ обусловлен влиянием $R_{n^+ - \pi}$ и $R_{n - p}$, π - v -переход является прямо-смещенным, а n^+ - p - и n - p -переход – обратно-смещенными.

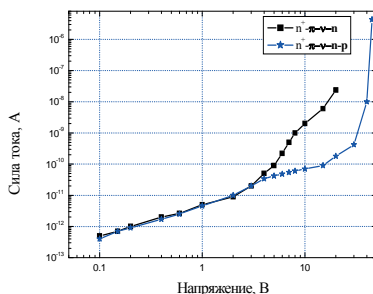


Рис. 4. Прямые ветви ВАХ

Продолжение работ в этом направлении является чрезвычайно актуальным и перспективным для создания элементов и устройств силовой импульсной техники.

Литература

1. *Блекмор Дж.* Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир, 1964. 392 с.
2. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. В 2 кн. Кн. 1. Пер. с англ. 2-е перераб. и доп. изд. М.: Мир, 1984. 456 с.
3. *Хлудков С.С.* Арсенил-галлиевые лавинные S-диоды // Изв. вузов. Физика. 1983. Т. 26, № 10. С. 67–78.
4. *Толбанов О.П.* Арсенид галлия, компенсированный примесями с глубокими уровнями: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1999. 332 с.

**Электрофизические свойства эпитаксиальных пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$,
выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии,
после низкоэнергетического ионного воздействия**

В.С. Волков

Томский государственный университет, 634050, Томск
viktorvvs@sibmail.com

**The electrophysical properties of the MBE $Cd_xHg_{1-x}Te$
epilayers after ion milling process**

V.S. Volkov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
viktorvvs@sibmail.com

Несколько последних десятилетий тройное полупроводниковое соединение $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ, x – состав материала) является наиболее важным собственным полупроводниковым соединением для создания детекторов ИК–излучения на диапазон длин волн 3–5 и 8–14 мкм. В настоящее время наиболее сильное внимание уделяется исследованию материала КРТ, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В работе проведено исследование электрофизических свойств варизонных эпитаксиальных пленок КРТ после низкоэнергетического воздействия.

Для проведения исследований в ИФП СО РАН специально были выращены эпитаксиальные пленки р-типа проводимости с различным распределением состава в приповерхностной области материала. Для образцов серии 1 варизонный слой отсутствовал, для образцов серии 2, 3, 4 толщина варизонного слоя составляла $1,6 \div 1,8$ мкм, а величина состава (x) на поверхности равнялась 0,35; 0,5 и 0,6, соответственно.

Имплантация ионов аргона проводилась в НПО «КАРАТ» г. Львов. Энергия ионов 500 эВ, плотность тока $j=0,1$ мкА·см⁻². Время облучения – 5 и 20 мин. Доза облучения составляла $7,5 \cdot 10^{14}$ см⁻² и $1,9 \cdot 10^{14}$ см⁻². Для экспериментов были использованы 7 образцов: по образцу из каждой серии для двух времен облучения. Параметры образцов после облучения представлены в таблице.

Измерение электрофизических параметров образцов после имплантации показало, что облучение ионами аргона эпитаксиальных пленок КРТ приводит к конверсии типа проводимости. Величина концентрации электронов после облучения лежит в диапазоне $2,1 \cdot 10^{15} - 8 \cdot 10^{15}$ см⁻³, подвижности $4,3 \cdot 10^3 - 4,7 \cdot 10^4$ см²·В⁻¹·с⁻¹.

Измерения пространственного распределения концентрации носителей заряда по глубине облученного материала представлены в таблице.

Параметры эпитаксиальных пленок КРТ после облучения ионами аргона

Эпитаксиальная пленка №	Время облучения t, мин	Концентрация носителей n, см ⁻³	Подвижность носителей μ, см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	Положение p-n перехода, мкм
C1-4	20	$8 \cdot 10^{15}$	$3,2 \cdot 10^4$	–
C2-4	20	$5,3 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^4$	–
C3-4	20	$2,4 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^4$	–
C4-4	20	$3 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^3$	2,5
C2-5	5	$3,6 \cdot 10^{15}$	$26 \cdot 10^4$	9
C3-1	5	$2,7 \cdot 10^{15}$	$12 \cdot 10^4$	7
C4-1	5	$2,1 \cdot 10^{15}$	$4,3 \cdot 10^3$	1

Для образцов C1–4, C2–4, C3–4, наблюдается формирование n^+n^- структуры, а для образцов C4–4, C2–5, C3–1, C4–1 образуется n^+n^-p структура. Концентрация электронов на поверхности высоколегированного n^+ слоя составляет $10^{16}–10^{17}$ см⁻³ и с увеличением глубины уменьшается. Толщина n^+ слоя составляет 2 мкм. Концентрация электронов в слаболегированном n^- слое практически не меняется и составляет $\sim 10^{15}$ см⁻³.

Для образцов C1–4, C2–4, C3–4, формирование p–n перехода не наблюдается, конверсия типа проводимости происходит на всю глубину эпитаксиальной пленки. Образование p–n перехода отмечается для образцов C4–4, C2–5, C3–1, C4–1, причем глубина залегания p–n перехода зависит от параметров приповерхностного варизонного слоя эпитаксиальной пленки.

Увеличение состава материала на поверхности варизонного слоя приводит к уменьшению глубины залегания p–n перехода (таблица). Так, минимальная глубина залегания p–n перехода наблюдается для образцов C4–4 и C4–1, у которых варизонный слой характеризуется максимальными значениями состава материала на поверхности пленки.

Увеличение времени облучения приводит к увеличению глубины залегания p–n перехода. Для образцов эпитаксиальных пленок C4–4 и C4–1 глубина p–n перехода увеличилась с 1 до 2,5 мкм при увеличении времени облучения с 5 до 20 мин.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтвердили сделанное выше предположение о том, что на результаты ионного облучения эпитаксиальных пленок оказывает влияние наличие приповерхностного варизонного слоя. Для выяснения механизмов этого влияния необходимо проведение дальнейших экспериментов, а также привлечение модельных расчетов.

**Импеданс полистирольных композитов,
содержащих углеродные нанолуковичные структуры,
в диапазоне от 500 Гц до 500 кГц**

*Н.Н. Гаврилов¹, А.В. Окотруб¹, В.Л. Кузнецов²,
С.И. Мосеенков², Л.Г. Булусева¹*

¹ Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск

² Институт катализа им. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск
gavrilov@gorodok.net

**The 500 Hz to 500 kHz impedance
of Onion like carbon polystyrene composites**

*N.N. Gavrilov¹, A.V. Okotrub¹, V.L. Kuznetsov²,
S.I. Moseenkov², L.G. Bulusheva¹*

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, 630090, Novosibirsk

² Borekov Institute of Catalysis, 630090 Novosibirsk
gavrilov@gorodok.net

Углерод луковичной структуры (УЛС) представляет собой агрегаты вложенных друг в друга фуллереноподобных сфер, получаемых путём отжига наноалмазов [1].

Благодаря возможности управлять степенью дефектности и графитизации УЛС представляют значительный интерес для исследования поглощения электромагнитного излучения, в широком частотном диапазоне [2].

Значительный интерес с точки зрения практических приложений представляет создание композитных материалов содержащих УЛС. Проводящие УЛС [3] помещённые в диэлектрическую матрицу создают возможность создания нанокомпозитов, поглощающих в диапазоне от СВЧ до ультрафиолета, и прозрачных (диэлектрических) в низкочастотном диапазоне.

При создании композита с наночастицами всегда стоит вопрос о контроле однородности их распределения в композите. Один из способов характеристики полученного композитного материала – измерение вещественной и мнимой частей его импеданса в низкочастотном диапазоне.

В нашей работе приводятся результаты измерений импеданса для образцов изготовленных на основе полистирола, с разной концентрацией УЛС от 1 до 40% по массе. Исследованные УЛС получены отжигом из наноалмазов при температуре 2100°C. Композитные образцы изготовлены способом вальцевания (полусухой прокатки).

Приготовленные прокаткой образцы были исследованы на однородность с помощью визуального контроля, оптической спектроскопии поглощения и измерения диэлектрического отклика.

Образцы характеризованы с помощью годографа импеданса. Показано, что годографы для образцов с низкой концентрацией УЛС (1–10%) качественно отличаются от годографов с высокой концентрацией УЛС (30–40%), что позволяет по виду годографа определить начало зоны перколяционного перехода.

Результаты измерений для низких концентраций (до 20%) согласуются с моделью Максвелла – Гарнета, зона перколяции по концентрации начинается с 35 масс.%. Определено оптимальное число циклов прокатки для изготовления гомогенизированных образцов данного типа.

Литература

1. *Titov V.M., Malkov I.L., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L.* Method of production of onion like carbon, RUS.PAT. No. 209370 (priority of 19.10.1993). Reg. 27.10.1997.
2. *Kuznetsov V.L. et al.* Attenuation of Electromagnetic Waves in Onion-Like Carbon Composites, 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, September 3–8, Estoril, Portugal. 2006.
3. *Kuznetsov V.L. et al.* Electrical resistivity of graphitized ultra-dispersed diamond and onion-like carbon // *Chemical Physics Letters*. 2001.

**Влияние температуры и электрического поля
на фотоэлектрические спектры гетеронаноструктур
с квантовыми точками InAs/GaAs**

Е.Е. Гладышев, А.С. Братцев, А.П. Горшков
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород
evgentii@mail.ru

**The influence of temperature and electric field
on photoelectric spectrums of quantum dot's
heteronanostructures InAs/GaAs**

E.E. Gladyshev, A.S. Brattsev, A.P. Gorshkov
University of Nizhniy Novgorod, 603950, Nizhniy Novgorod
evgentii@mail.ru

В настоящее время к гетеронаноструктурам с квантовыми точками (КТ) проявляется значительный интерес из-за их уникальных свойств и перспектив применения в оптоэлектронике. Объектом исследований в данной работе были структуры с КТ InAs в матрице GaAs, полученные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при атмосферном давлении. Структуры исследовались методами фотоэлектрической спектроскопии при комнатной и при пониженных температурах.

Фотоэкс и фототок на барьере Шоттки (БШ) и конденсаторная фотоэкс в структурах с КТ возникают в результате эмиссии фотовозбужденных носителей с уровней размерного квантования в матрицу полупроводника [1]. Эмиссия электронов и дырок из КТ может проходить по трем механизмам: надбарьерный термический, туннельный, термоактивированный туннельный через промежуточный уровень возбуждения. При изменении температуры меняется вероятность термических компонент эмиссии, а при изменении напряженности электрического поля – вероятность туннельных компонент. Эти изменения приводят к изменению величины фототока и фотоэкс от КТ.

В работе были исследованы две гетеронаноструктуры с КТ. В обеих структурах слои КТ находились в электрическом поле области пространственного заряда поверхностного барьера. В первой структуре слой КТ InAs был закрыт покровным слоем GaAs толщиной 50 нм. На поверхность этой структуры путем термического испарения в вакууме был нанесен выпрямляющий полупрозрачный Au контакт. Покровный слой во второй структуре имел толщину 100 нм. На первой структуре исследовались спектральные зависимости фотоэкс и фотото-

ка на БШ, а на второй структуре – спектральная зависимость конденсаторной фотоэдс.

При понижении температуры наблюдалось уменьшение фотоэдс от КТ в обеих структурах. Особенно сильно фоточувствительность уменьшалась в области основного перехода КТ и заметно меньше в области переходов на уровни возбуждения. Это означает, что эмиссия фотовозбужденных носителей из КТ происходит непосредственно с уровней возбуждения до релаксации в основное состояние. По температурным зависимостям фоточувствительности КТ в области основного, первого возбужденного и второго возбужденного состояния были определены энергии активации эмиссии носителей с этих состояний. Для первой структуры эти энергии составили 70, 30 и 0 мэВ, а для второй – 80, 50 и 30 мэВ соответственно. Равенство нулю энергии активации эмиссии носителей со второго уровня возбуждения в первой структуре свидетельствует о чисто туннельном механизме эмиссии. Эмиссия с основного и первого возбужденного состояния происходит по термоактивированному механизму. Во второй структуре, поскольку КТ находятся в более слабом электрическом поле, туннелирование носителей из КТ затруднено и термическая компонента присутствует при эмиссии со всех уровней КТ.

При подаче внешнего напряжения смещения на БШ изменяется величина напряженности электрического поля в окрестности слоя КТ. Таким образом, метод спектроскопии фототока в БШ позволяет исследовать влияние электрического поля на эмиссионные процессы. При достаточно низкой температуре термические механизмы не вносят существенного вклада в эмиссию. В таких условиях эмиссия происходит путем туннелирования носителей через треугольный барьер. Туннельная прозрачность этого барьера увеличивается при увеличении напряженности электрического поля, поэтому увеличение напряженности электрического поля от 60 до 130 кВ/см при подачи обратного смещения на БШ приводит к частичному восстановлению фототока от КТ при низкой (77 К) температуре.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (грант 06-02-16159), Минобрнауки РФ (проекты РНП.2.1.1.2741, РНП.2.2.2.3.16001) и программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (грант ВФ7М01).

Литература

1. Fry P.W., Finley J.J., Wilson L.R. Electric-field-dependent carrier capture and escape in self-assembled InAs/GaAs quantum dots // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77. P. 4344.

Теоретический расчёт зависимости электронного сродства от состава твёрдого раствора HgCdTe

Д.И. Горн

Томский государственный университет, 634050, Томск
gorn_dim@sibmail.com

Theoretical calculation of the dependence of electron affinity on composition in HgCdTe

D.I. Gorn

Tomsk State University, 634050, Tomsk
gorn_dim@sibmail.com

В настоящее время существует большой интерес к созданию и усовершенствованию фотоприёмных и излучающих устройств, работающих в средней (СИК) ($\lambda \approx 2-7$ мкм) и дальней (ДИК) ($\lambda \approx 7-14$ мкм) инфракрасных (ИК) областях спектра излучения. Освоение этого диапазона представляет интерес, в частности, для целей связи, т.к. в этой области существуют «окна прозрачности» земной атмосферы и для спектроскопии и мониторинга окружающей среды.

Одним из наиболее перспективных материалов для освоения среднего и дальнего ИК-диапазонов в оптоэлектронике являются полупроводниковые твёрдые растворы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ).

Для создания фотоприёмных и излучающих устройств ИК-диапазона на основе КРТ часто бывает необходимо изготовление гетероструктур с переменным составом. Применение варизонных элементов в приборах оптоэлектроники позволяет достичь согласования между областями с различной шириной запрещённой зоны, между полупроводником и диэлектриком при пассивации поверхности полупроводника.

Функциональные возможности полупроводникового прибора определяются его энергетической диаграммой. В связи с этим для конструирования фотоприёмных устройств, включающих слои с переменным составом, необходимо определение их зонной диаграммы.

Часто при подобных расчётах используют ряд допущений, позволяющих значительно упростить вычисления. Расчёты часто проводят без учёта зависимости от состава таких параметров полупроводника, как например электронное сродство. При этом отказ от подобных приближений позволяет достичь существенно большего соответствия расчётных данных эксперименту.

Однако в случае твёрдых растворов КРТ проведение расчётов по определению зонной диаграммы затруднено тем, что в литературе отсутствуют какие-либо данные о зависимости электронного сродства от состава для КРТ. Значение электронного сродства было известно только для бинарного CdTe.

Но найти зависимость электронного сродства от состава $Cd_xHg_{1-x}Te$ можно из представлений об уровне локальной электронейтральности.

Уровень локальной электронейтральности E_{LNL} является характеристикой данного полупроводника и его положение определяется параметрами его много энергетического спектра.

При образовании резкого гетероперехода вблизи гетерограницы, где нарушается периодичность потенциала кристаллической решётки, возникают локальные электронные состояния (аналогичные рассмотренным выше поверхностным состояниям) с уровнями в запрещённой зоне одного или обоих полупроводников. При этом положение уровня Ферми вблизи гетерограницы оказывается близким к положениям уровней локальной электронейтральности каждого из контактирующих полупроводников.

В этом случае величину скачка дна зоны проводимости в резком гетеропереходе можно оценить как разность расчётных уровней локальной электронейтральности в исходных полупроводниках [1]:

$$\Delta E_c = (E_c - E_{LNL})_2 - (E_c - E_{LNL})_1. \quad (1)$$

Однако с другой стороны величина разрыва зоны проводимости будет определяться разностью в значениях электронного сродства контактирующих полупроводников [1]:

$$\Delta E_c = \chi_1^0 - \chi_2^0. \quad (2)$$

Таким образом, зная положение уровней локальной электронейтральности в контактирующих полупроводниках и значение электронного сродства одного из них, можно определить значение сродства к электрону для второго полупроводника. На основании этого можно построить зависимость электронного сродства от состава твёрдого раствора.

Для КРТ в литературе имеются данные только о значении электронного сродства при составе $x=1$, т.е. для CdTe, которое составляет 4,28 эВ. Именно значение электронного сродства для CdTe, было выбрано в качестве опорного при построении зависимости $\chi(x)$.

Что касается уровней локальной электронейтральности, то расчёту их положения в КРТ посвящён ряд работ. Например, в работе [2] рассчитано положение уровня локальной электронейтральности в КРТ для всего интервала составов (0; 1).

Зависимость является практически линейной. Таким образом, согласно приведённым в работе [2] данным для температуры 0 К в КРТ реализуется следующая зависимость энергетического зазора ($E_{LNL}-E_v$) от состава:

$$(E_{LNL} - E_v)_x = 0,66x + 0,32 \text{ эВ.} \quad (3)$$

Необходимые для нахождения величины разрыва зоны проводимости по формуле (1) энергетические зазоры между уровнем локальной электронейтральности и дном зоны проводимости определяются по формуле (3) с учётом зависимости от состава ширины запрещённой зоны КРТ:

В соответствии с данными представлениями была рассчитана электронного средства от состава твёрдого раствора КРТ. Зависимость имеет следующий вид:

$$\chi(x) = 5,56 - 1,23 \cdot x - 0,79 \cdot x^2 - 0,83 \cdot x^3.$$

Таким образом, с ростом x в КРТ происходит увеличение ширины и уменьшение величины электронного средства. Это вполне соотносится с экспериментальными данными, согласно которым [3]:

$$\frac{d\chi}{dz} \cong -\frac{2}{3} \cdot \frac{dE_g}{dz}.$$

Данное соотношение даёт возможность оценить зависимость электронного средства от состава. Она имеет вид

$$\chi(x) = 5,58 - 1,29x + 0,54x^2 - 0,55x^3.$$

Сравнить данные две зависимости можно из их графического представления (см. рис. 1). В интервале составов $x > 0,2$ различие в значениях электронного средства, полученных разными способами, не превышает 0,05 эВ.

Следует отметить, что все рассуждения были проведены для нулевой температуры – $T=0$ К. Однако температурной зависимостью положения уровня локальной электронейтральности в первом приближении можно пренебречь. Изменение его положения при изменении температуры от абсолютного нуля до комнатной весьма незначительно и существенно меньше величины электронного средства в КРТ при составах $x > 0,2$ [2].

Таким образом, в настоящей работе проведён теоретический расчёт зависимости электронного средства от состава твёрдого раствора КРТ. Проведена сравнение полученных данных с экспериментальными. На основании полученных данных можно произвести учёт изменения элек-

тронного сродства при изменении состава при расчёте зонной диаграммы полупроводникового прибора.

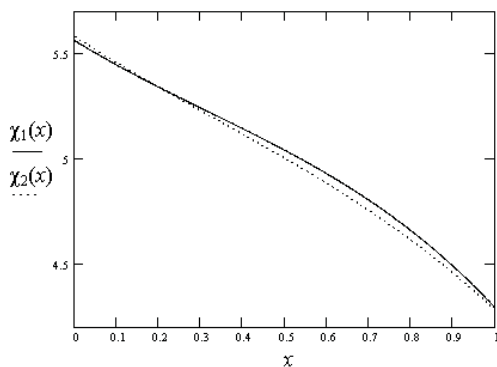


Рис. 1. Зависимость электронного сродства от состава $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. χ_1 – зависимость, полученная из представлений об уровне локальной электронной нейтральности; χ_2 – зависимость, полученная исходя из данных работы [3]

Литература

1. *Полупроводниковые* твёрдые растворы (гетеропереходы и приборы на их основе): Методическое пособие. Томск: ТГУ, 2001. 46 с.
2. **Брудный В.Н., Гриняев С.Н.** Закрепление химического потенциала и электрические свойства облучённых сплавов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // ФТП. 2001. Т. 35, вып. 7. С. 819–822.
3. **Соколовский Б.С.** Обратный ток варизонной p-n-структуры с немонотонной координатной зависимостью ширины запрещённой зоны // ФТП. 2001. Т. 35, вып. 7. С. 1341–1346.

**Влияние вида обработки поверхности n-GaAs(100)
на поведение статических вольт-амперных характеристик
контактов Pd/n-GaAs с барьером Шоттки**

*О.В. Дейс, Н.В. Земскова, В.А. Бурмистрова,
А.В. Шмаргунов, М.Р. Федюнина*

ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводниковых
приборов», 634050 г. Томск
lokki_132003@mail.ru

**Effect of n-GaAs(100) surface processing on static volt-ampere
characteristics of Pd/n-GaAs contacts with Schottky junction**

*O.V. Deys, N.V. Zemskova, V.A. Burmistrova,
A.V. Shmargunov, M.R. Fedyunina*

PC «Research institute of the semiconductor devices», 634050, Tomsk
lokki_132003@mail.ru

Структура рабочей (предназначенной для формирования барьерного контакта) поверхности полупроводника, а также реальная граница раздела (интерфейс) контактов металл-полупроводник (М-П) с барьером Шоттки (БШ) оказывает важное, часто определяющее, влияние на приборные характеристики полупроводниковых приборов. При этом поверхность полупроводника и интерфейс контактов М-П обладают ярко выраженной шероховатостью, рельеф которой определяется характером обработки поверхности и способом нанесения барьерной металлизации. Очевидно, что наличие развитого рельефа поверхности полупроводника может привести к увеличению реальной площади контакта $S_{\text{факт}}$, которая может превышать площадь видимого контактного окна (топологическую площадь) S_W [1, 2]. Представляет интерес исследовать, может ли это оказывать влияние, и какого рода, на характеристики контактов М-П. Особенную актуальность эта проблема приобрела в настоящее время в связи с использованием контактов микронного, субмикронного и нано - размеров.

Для получения контактов М-П с БШ использовались n-n⁺-GaAs:Sn(100) структуры, полученные МОС-гидридной эпитаксией с толщиной эпитаксиального n-слоя 0,3 мкм и концентрацией легирующей примеси $N_D=6,6 \times 10^{16}$ см⁻³. Структуры проходили стандартный технологический маршрут по изготовлению диодов, включающий в себя формирование омического контакта электрохимическим осаждением сплава AuGe толщиной 0,2 мкм с отжигом в атмосфере водорода при температуре 450°C и с последующим электрохимическим осаждением слоя Au 0,2

мкм. Барьерные Pd-контакты толщиной 0,2 мкм формировались электрохимическим осаждением палладия в окна диэлектрика (SiO_2) толщиной 0,3 мкм и диаметрами $D=5-500$ мкм. Перед формированием барьерных контактов поверхность n-GaAs в окнах диэлектрика в течение 30 секунд подвергалась химической обработке в кислых (сернокислотном $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:10$ ($\text{pH}=-0,5$), солянокислом $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ ($\text{pH}=0,03$)) или щелочном (аммиачном $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:5$ ($\text{pH}=11,6$)) растворах с целью удаления собственных оксидов и получения наиболее совершенной поверхности. После обработки поверхность промывалась в деионизованной воде в течение двух минут.

Статические экспериментальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных диодных структур для контактов с диаметрами D : а) 5; б) 15; в) 30; г) 50; д) 100; е) 200 и ж) 500 мкм – представлены на рис. 1: а) при обработке поверхности n-GaAs в сернокислотном; б) – в солянокислом и в) – в аммиачном растворах. С уменьшением площади контакта наблюдается естественное уменьшение тока через контакт. При этом можно говорить об увеличении показателя идеальности n в используемом ряду обработок. Для каждой из обработок с уменьшением диаметра контактов D наблюдается незначительное увеличение ϕ_b и рост значений n (таблица). Как известно, рост n с уменьшением диаметра контакта обычно связывают с увеличением роли периферии контакта в токопрохождении, и, прежде всего, с более сильными полями на периферии контакта и понижением высоты барьера.

Изменение показателя идеальности в зависимости от обработки может происходить в результате увеличения толщины собственного оксида. Так для обработки в аммиачном растворе толщина собственного оксида возможно наибольшая. Согласно растровым АСМ-изображениям (рис. 1) поверхность, обработанная в аммиачном растворе более ровная ($\Delta h=3-4$ нм) и однородная, на ней практически отсутствуют крупные зерна возможно окисного происхождения, а поверхность, согласно [3], содержит примерно в равных количествах свободный As и Ga. На поверхностях, обработанных в сернокислотном и солянокислом растворах, на АСМ-изображениях видны отдельные зерна размерами в плоскости (x,y) <100 (для сернокислотного) и <200 (для солянокислого) и по высоте (ось “z”) 10–12 нм на общем фоне неровностей 4–5 нм (рис. 1), образованных согласно [3] As и As_2O_3 . Утоньшение пленок собственных оксидов на поверхностях, подвергнутых обработкам в сернокислотном и солянокислом растворах, возможно, произошло потому, что оксиды мышьяка и галлия в отличие от обработки в аммиачном растворе распределены не равномерно по поверхности, а собраны в отдельные зерна.

Отдельными исследованиями было выявлено, что используемые химические обработки не только сохраняют фрактальный механизм формирования рельефа поверхности, но и приводят к различному изменению морфологии поверхности на субмикронном и наноуровнях, заключающемуся в изменении их фрактальных размерностей, средних размеров неровностей и шероховатостей. Это приводит к различному изменению размеров их фактических площадей S_{fact} . Наилучшие результаты (меньшие значения неровностей и шероховатости) были получены при использовании обработки в аммиачном растворе. Несколько хуже при обработке в сернокислотном и солянокислом растворах. При этом размер фактической площади определяется значением своей фрактальной размерности $S_{\text{fact}} = S_W \delta^{2-D_f}$ [2], где S_W – площадь проекции (площадь контактного окна) контакта на плоскость (x,y), $\delta=1/N$ – некий характеристический коэффициент, определяемый числом точек при сканировании, D_f – величина фрактальной размерности поверхности. В таблице приведены отношения S_{fact} / S_W для всех обработок и всех размеров контактных окон. Хорошо видно, что размеры фактических площадей, подготовленные для нанесения барьерной металлизации, намного превосходят размеры площадей соответствующих контактных окон.

В заключении можно сказать, что, не смотря на очень сильное различие фактической (реальной) и геометрической площадей контактов, отношение токов для различных контактов практически полностью соответствует их геометрическим площадям (рис. 1, а, б, в). Это и естественно, потому что характеристический размер неровности (или шероховатости) на несколько порядков меньше ширины барьера, определяющего токопрохождение. По этой причине шероховатость не может оказать влияние на ВАХ. Это влияние может проявиться скорее в изменении системы поверхностных состояний и высоты барьера. Заметное «завышение» значений токов для мелких контактов для аммиачной обработки (рис. 1, в) связано, вероятно, с краевыми эффектами: локальным понижением высоты барьера по периферии контакта. На роль краевых эффектов указывает и более сильное увеличение показателя идеальности для этих контактов, о чем уже говорилось выше.

Литература

1. Божков В.Г., Торхов Н.А., Ивонин И.В., Новиков В.А. // ФТП. 2008. Т. 42, вып. 5. С. 546–554.
2. Е. Федер. Фракталы. М., Мир (1991).
3. Г.М. Мокроусов. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. Томск. Изд-во Том. ун-та, 1990. 230 с.

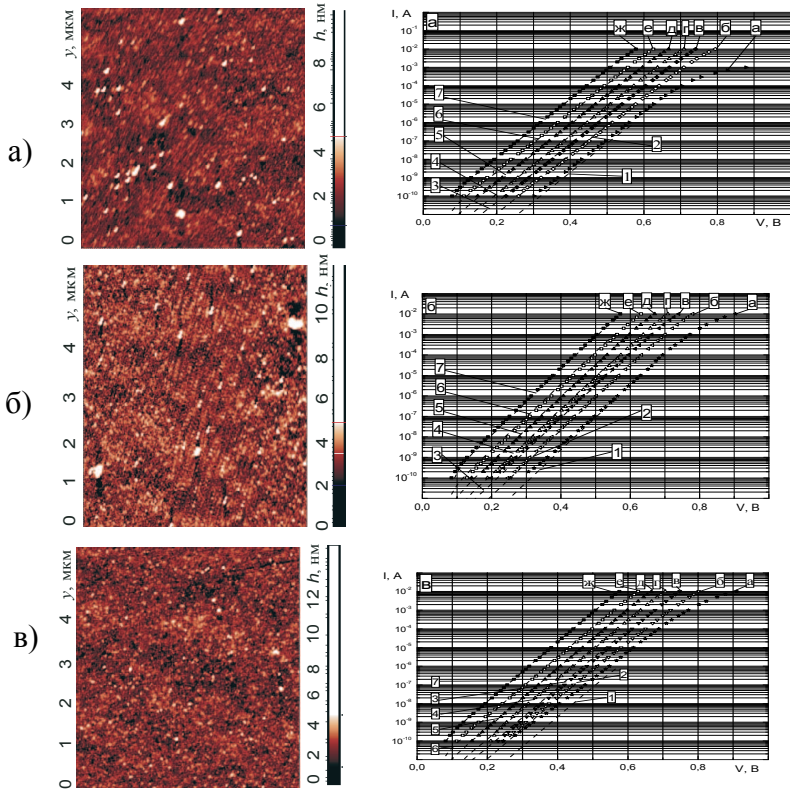


Рис. 1. АСМ – изображения поверхности и ВАХ для каждой из обработок в: а) сернокислотном; б) солянокислом; в) аммиачном; значения диаметров контактов: (1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 100; 6 – 200; 7 – 500 мкм)

Основные параметры диодов в зависимости от обработки в растворах

D, мкм	сернокислотный			солянокислый			аммиачный		
	φ_b	n	S_{fact}/S_w	φ_b	n	S_{fact}/S_w	φ_b	n	S_{fact}/S_w
500	0,84	1,106	–	0,84	1,11	–	0,84	1,14	–
200	0,85	1,109	–	0,85	1,11	–	0,85	1,15	–
100	0,85	1,104	11,5	0,85	1,11	12,5	0,85	1,12	9,43
50	0,86	1,104	12,4	0,86	1,11	28,4	0,86	1,12	33,9
30	0,8	1,111	22	0,85	1,14	41,1	0,86	1,14	33,7
15	0,86	1,113	19	0,85	1,24	28,2	0,86	1,36	57,4

**Светоиндуцированные структуры в ионообменных
приповерхностных слоях и волноводах на подложках
кристаллов ниобата и танталата лития**

О.О. Здорникова, В.Е. Шлыков

Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово
sevostyanov@kemsu.ru

**Light-induced structures in ion-exchanged layers and waveguides
on lithium niobate and lithium tantalate crystals**

O.O. Zdornikova, V.E. Shlykov

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo
sevostyanov@kemsu.ru

При разработке архитектуры активных и пассивных цепей современных интегрально-оптических схем, а также экспериментальных прототипов волноводных оптических чипов с нелинейным откликом, работающих на принципах солитонной логики [1], все чаще используется концепция компонентов, инициированных самим направляемым световым пучком, или/и внешним источником когерентного или некогерентного электромагнитного излучения [2]. Преимущества такого подхода определяются возможностью реконфигурирования оптического тракта, внедрения принципа адаптивности и перспективами постановки принципиально новых методов обработки слабых оптических сигналов, в т.ч., в субмикронном масштабе. Наиболее простые и эффективные аппаратные методы, пригодные для решения этих задач, обычно предполагают одномодовый режим распространения световых волн и значительную фоторефрактивную чувствительность получаемых волноводных систем. Для основных материалов интегральной оптоэлектроники – кристаллов ниобата и танталата лития, набор необходимых оптических свойств может быть сообщен приповерхностному слою кристаллической подложки одновременно, в результате применения методики комбинированного ионного обмена [3].

Используемые образцы подготовлены на пластинах X- и Z-срезов монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 путем обработки в расплавах бензойной и пальмитиновой кислот с добавками солей меди и лития. Параметры процессов рассчитаны исходя из заданного структурно-фазового состава и модового спектра каждого ионообменного слоя. Оценка светоиндуцированного изменения комплексного показателя преломления во всех конфигурациях получаемых структур, в результате внешних УФ-засветок образцов через амплитудные маски или автоматического двумерного

сканирования сфокусированными лазерными пучками, выполнена методом волноводно-оптической спектроскопии темных и светлых линий.

С помощью фотоиндуцированной модификации показателя преломления тонких фоторефрактивных слоев на монокристаллических подложках LiNbO_3 , получены квазистатические пространственные линейные структуры (решетки), а также фрагментированные и точечные дискретные массивы, имеющие контраст показателя преломления $10^{-4} \div 10^{-3}$, с поддержкой одномодового волноводного режима. Экспериментально показана возможность эффективной пространственно-временной модуляции интенсивности и переключения света в направляемых модах динамических волноводов при внешней экспозиции ионообменных слоев Cu:H:LiNbO_3 и $\text{Cu:H:LiNbO}_3\text{:Fe}$, обладающих малым характеристическим временем фоторефрактивного отклика.

Рассчитаны параметры комбинированной динамической фотонной решетки, изготовленной в соответствии с описанным принципом, и работающей в ближней инфракрасной области длин волн.

Установлены механизмы появления и кинетика роста дополнительного светоиндуцированного поглощения в видимой области длин волн при внешней УФ-накачке для ионообменных волноводов Cu:H:LiNbO_3 с высокой концентрацией меди в слое. Методами оптической абсорбционной и оптической колебательной спектроскопии высокого пространственного разрешения установлено, что основной причиной этого эффекта является перенос и локализация носителей заряда в пределах кластеров новой стабилизированной кристаллической фазы, возникающей при высокотемпературной обработке ионообменного волновода в специальных условиях.

Относительная общность дефектной структуры и фоторефрактивных свойств LiNbO_3 и LiTaO_3 [4], позволила расширить область приложений примененного метода прецизионной фотоиндуцированной модификации и на волноводы в танталате лития.

Литература

1. *Kivshar Yu.S. and Agrawal G.P.* Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals, Academic, New York; Amsterdam, 2003.
2. *Shandarova K., Shandarov V.* «Incoherent» generation of spatial gap solitons within one-dimensional photorefractive photonic lattices in lithium niobate // *Laser Physics*. 2007. Vol. 17, № 2. P. 152–156.
3. *Кострицкий С.М. и др.* Способ легирования монокристаллов литийсодержащих оксидных соединений медью: А.с. № 1762597. С 30 В 31/04, 29/30 от 15 мая 1992 г.
4. *Kostritskii S.M., Sevostyanov O.G., Bourson P., Aillerie M., Fontana M.D. and Kip D.* Comparative Study of Composition Dependences of Photorefractive and Related Effects in LiNbO_3 and LiTaO_3 Crystals // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 352. P. 61–71.

Влияние предварительных химических обработок на морфологию поверхности эпитаксиального n-GaAs

*Н.В. Земскова, О.В. Дейс, В.А. Бурмистрова,
А.В. Шмаргунов, М.Р. Федюнина*

Томский государственный университет, 634050, Томск
ОАО «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов», 634050, Томск
nadyaff@sibmail.com

Influence of previous chemical processing on morphology of the epitaxial n-GaAs surface

*N.V. Zemskova, O.V. Deys, V.A. Burmistrova,
A.V. Shmargunov, M.R. Fedyunina*

Tomsk State University, 634050, Tomsk
PC «Research institute of the semiconductor devices», 634050, Tomsk
nadyaff@sibmail.com

Проблема улучшения характеристик контактов металл-полупроводник с барьером Шоттки на основе n-GaAs стоит достаточно остро, особенно при переходе в область субмикронных и наноразмеров. Она в значительной степени упирается в качество предварительной подготовки поверхности и контроля её в процессе создания прибора. Предварительная подготовка представляет собой химическую обработку поверхности в кислых или щелочных растворах, предназначенных для удаления собственных оксидов с поверхности GaAs. Качество обработок определяется не только химическим составом поверхности, но и в значительной степени её рельефом. В связи с этим в работе исследовалась при помощи высокоточного атомно-силового микроскопа (АСМ) «Solver-HV» обработанная поверхность эпитаксиального n-GaAs(100):Sn (толщина эпитаксиального слоя 0,3 мкм и концентрация легирующей примеси $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), определялось значение её фрактальной размерности D_f на разных площадях и фактическая площадь поверхности S_{fact} . Шаг сканирования l_f определялся отношением стороны сканируемого окна a_i к числу разбиений $N=256$ ($l_f=a_i\delta$, где $\delta=1/N$). Согласно теории фракталов [1] фактическая площадь поверхности может быть выражена через площадь своей проекции S_W как $S_{\text{fact}} = S_W \delta^{2-D_f}$, откуда по наклону линейного участка прямой $\ln(S_{\text{fact}}/S_W)$ от $\ln(1/\delta)$ и находится значение D_f .

Результаты влияния обработки на рельеф поверхности эпитаксиального n-GaAs представлены на растровых АСМ-изображениях рис. 1:

а) обработка в сернокислотном растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:10$ ($\text{pH}=0,5$) в течение 30 с; б) – в аммиачном $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:5$ ($\text{pH}=11,6$) в течение 30 с и в) – в солянокислом $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ ($\text{pH}=0,03$) в течение 30 с. После обработки поверхность промывалась в деионизованной воде в течение двух минут, что гарантирует практически полное удаление остатков раствора с поверхности. На рис. 1, 2 представлено АСМ-изображение рельефа исходной (не подвергавшейся химическим обработкам) поверхности эпитаксиальной структуры.

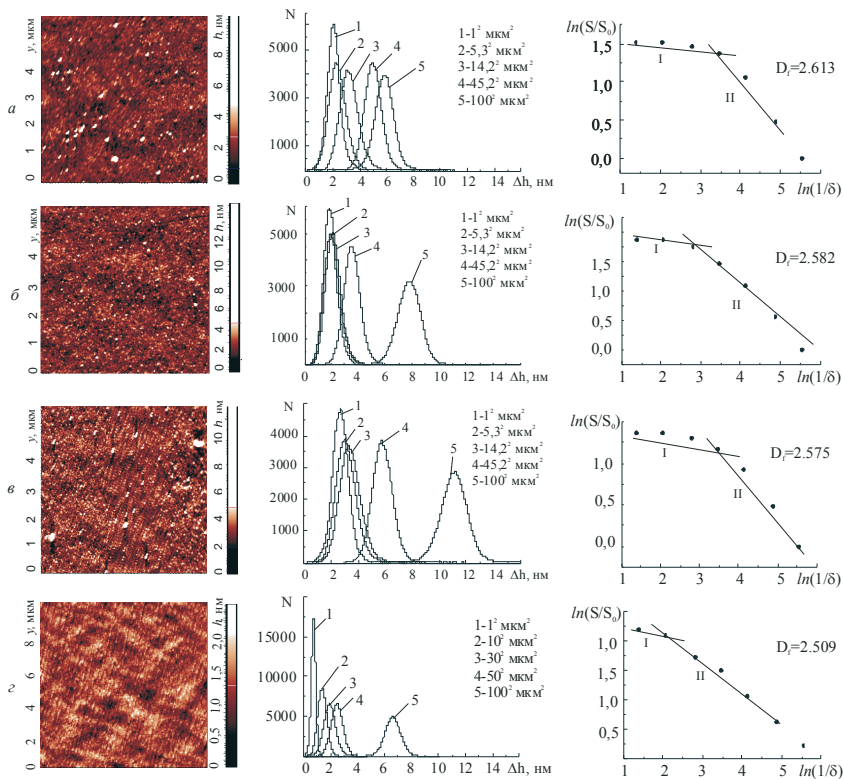


Рис. 1

Согласно полученным АСМ-изображениям рельеф исходной поверхности p-GaAs после проведения эпитаксии имеет довольно развитую морфологию с перепадом высот Δh в интервале $< 2,5$ нм для области сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Видно, что обработка во всех растворах приводит

к значительному изменению рельефа, заключающемуся в увеличении размеров неровностей Δh . При этом на поверхностях n -GaAs(100), обработанных в растворах серной и соляной кислот наблюдается появление отдельных крупных зерен вероятно оксидных образований размером в плоскости (x,y) 20–100 нм и по высоте (ось «z») 10–12 нм на общем фоне неровностей 4–5 нм, образованных согласно [2] свободным мышьяком и оксидом мышьяка As_2O_3 . Поверхность, обработанная в аммиачном растворе более ровная ($\Delta h=3-4$ нм), на ней практически отсутствуют крупные зерна, а поверхность содержит мышьяк и галлий в стехеометричном соотношении и в меньшей степени Ga_2O_3 [2]. Исследование поверхности на наноуровне показало наличие слоя собственного оксида на всех обработанных поверхностях. Окисление поверхности, формирование рельефа и образование крупных зерен оксидов произошло, по всей вероятности, в процессе промывки образцов в деионизованной воде.

Особого внимания заслуживают статистические распределения величин неровностей $N(\Delta h)$ для исходной (табл. 1) и обработанных поверхностей (табл. 2) разных размеров. Видно, что с увеличением размеров сканируемой площади S_w (а значит и размеров измерительного масштаба l) от 1 мкм^2 ($I=0,0039$) до 9996 мкм^2 ($I=0,39$) увеличивается и среднестатистическая величина неровностей Δh с $0,76$ до $6,62$ нм – для исходной, с $1,96$ до $7,90$ нм – для аммиачной обработки, с $2,07$ до $5,85$ нм – для сернокислотной, с $2,72$ до $11,30$ нм – для солянокислотной. Шероховатость R_h (отклонение от значения средней неровности) также увеличивается. В результате видно, что численные оценки размеров неровностей и шероховатостей исследуемых поверхностей не являются абсолютными, а зависят от масштаба проводимых измерений (шага сканирования l), что свидетельствует о фрактальном механизме формирования их рельефов. Согласно [1] инвариантным методом измерения фрактальных объектов по отношению к измеряемому масштабу является метод определения их фрактальной (дробной) размерности: $2 < D_f < 3$. На рис. 1 в третьей колонке представлены экспериментальные зависимости $\ln(S_{\text{факт}}/S_w)$ от $\ln(1/\delta)$ для определения значений D_f исходной и обработанных поверхностей. Место пересечения линейных участков I и II для каждого случая указывает на верхнюю границу локального приближения, выше которой поверхность выглядит плоской с $D_f = 2$ (участок I). Участок II соответствует локальному приближению с $D_f > 2$. Из табл. 1 и табл. 2 видно, что наличие фрактального рельефа поверхности полупроводника приводит к увеличению фактической площади контакта $S_{\text{факт}}$, которая может значительно превышает площадь видимого контактного окна (топологическую площадь) S_w .

Получено, что используемые химические обработки сохраняют фрактальный механизм формирования рельефа поверхности. При этом различные обработки приводят к различному изменению морфологии поверхности на субмикронном и наноуровнях, заключающемуся в изменении их фрактальных размерностей, средних размеров неровностей и шероховатостей каждого уровня. Это приводит и к различному изменению размеров их фактических площадей. Наилучшие результаты (меньшие значения неровностей и шероховатости) получены при использовании обработки в аммиачном растворе. Несколько хуже при обработке в сернокислотном и солянокислом растворах. При этом размер фактической площади определяется значением своей фрактальной размерности.

Т а б л и ц а 1

a , МКМ		100,00	50,00	30,00	10,00	1,00
S_w , МКМ ²		10000	2500	900	100	1
Исходная	l_i , МКМ	0,390	0,195	0,117	0,039	0,0039
	Δh , нм	6,62	2,49	1,96	1,42	0,76
	R_h , нм	0,45	0,35	0,35	0,26	0,11
	D_f	2,763	2,548	2,611	2,509	2,518
	$S_{\text{факт}}$, МКМ ²	687839,50	52198,20	26648,77	1681,88	17,68

Т а б л и ц а 2

a , МКМ		99,98	45,20	27,58	14,18	5,31	1,00
S_w , МКМ ²		9996,00	2043,04	760,66	201,07	28,20	1,00
l_i , МКМ		0,390	0,177	0,108	0,055	0,021	0,0039
NH ₄ OH	Δh , нм	7,90	3,58	2,40	2,18	2,07	1,96
	R_h , нм	0,86	0,50	0,50	0,47	0,49	0,40
	D_f	2,361	2,628	2,621	2,707	2,582	2,519
	$S_{\text{факт}}$, МКМ ²	73994,75	66473,96	23807,05	10138,48	710,96	17,78
H ₂ SO ₄	Δh , нм	5,85	5,01	3,98	3,27	2,40	2,07
	R_h , нм	0,66	0,55	0,60	0,61	0,57	0,40
	D_f	2,397	2,447	2,544	2,508	2,613	2,523
	$S_{\text{факт}}$, МКМ ²	90343,63	24364,65	15533,56	3363,05	844,31	18,18
HCl	Δh , нм	11,30	5,88	3,49	3,49	3,16	2,72
	R_h , нм	1,07	0,67	0,67	0,68	0,63	0,50
	D_f	2,412	2,596	2,657	2,579	2,575	2,420
	$S_{\text{факт}}$, МКМ ²	98179,57	55665,73	29067,13	4985,61	683,89	10,27

Литература

1. **Федер Е.** Фракталы: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 254 с.
2. **Мокроусов Г.М.** Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. 230 с.

Фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе ГЭС КРТ МЛЭ

Е.А. Зотов, А.С. Привалов, С.М. Дзядух
Томский государственный университет, 634050, Томск
bonespirit@sibmail.com

Photoelectric characteristics of MIS-structures on the basis of HES HgCdTe MBE

E.A. Zotov, A.S. Privalov, S.M. Dzjaduch
Tomsk State University, 634050, Tomsk
bonespirit@sibmail.com

Важной задачей современной микрофотоэлектроники является разработка защитных пассивирующих покрытий для фотоприемных устройств инфракрасного диапазона [1–3]. С целью выбора оптимального диэлектрического покрытия для инфракрасных матричных фотоприемников на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ -фотодиодов были проведены экспериментальные исследования фотоэлектрических характеристик МДП-структур на основе $\text{HgCdTe}/\text{CdTe}/\text{АОП}$ и $\text{HgCdTe}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Фотоэдс МДП-структур, измерялась при освещении структур с обратной стороны излучением с длиной волны 0.95 мкм и частотой тестового сигнала 1–1000 кГц.

Для МДП-структур с полупроводником дырочного типа характерно наличие двух различных компонент в образовании интегрального сигнала фотоэдс (рис. 1).

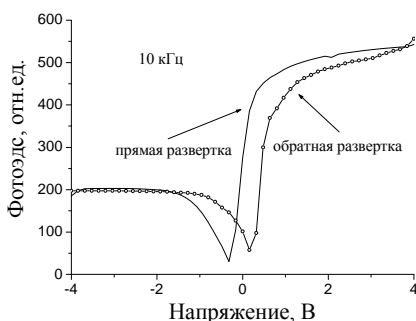


Рис. 1. Полевые зависимости фотоэдс МДП-структур p-HgCdTe/АОП, измеренные на частоте 10 кГц

При этом соотношение компонент зависит от частоты модуляции светового потока, интенсивности светового потока, температуры. Сигнал фотоэдс в обогащении, вероятно, связан с разделением генерированных излучением электронно-дырочных пар на границе пленка-подложка. Сигнал в обогащении быстрее спадает при увеличении частоты модуляции светового потока и интенсивности фоновой подсветки. Отсутствие (или малость) сигнала фотоэдс в обогащении для МДП-структур с полупроводником n-типа (рис. 2) связано, вероятно, с малой подвижностью и диффузионной длиной неосновных для электронного полупроводника носителей – дырок ($400\text{--}490\text{ см}^2/(\text{В}\times\text{с})$), подвижность неосновных носителей для дырочного полупроводника – электронов составляет около $100000\text{ см}^2/(\text{В}\times\text{с})$.

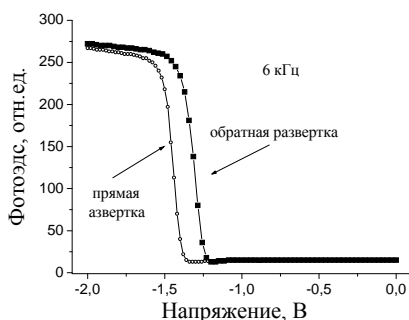


Рис. 2. Зависимость фотоэдс от напряжения на частоте 6 кГц для МДП-структуры n-HgCdTe/АОП

Для МДП-структур с полупроводником электронного типа характерна одна составляющая фотоэдс, возможно насыщение или спад фотоэдс в режиме сильной инверсии. Для МДП-структур с поверхностными варизонными слоями, поверхность которых обработана ацетоном, отсутствует спад фотоэдс в режиме сильной инверсии. Максимум фотоэдс наблюдается для МДП-структур без варизонных слоев, подвергнутых травлению HBr-VBr_2 . Соотношение фотоэдс в максимуме и в сильной инверсии зависит от частоты модуляции светового потока, интенсивности светового потока, температуры. Для структур без варизонного слоя частотная зависимость фотоэдс в максимуме полевой зависимости близка к частотной зависимости для структур с варизонными слоями (на спаде фотоэдс обратно пропорциональна частоте), а при напряжениях, соответствующих

сильной инверсии, фотоэдс в МДП-структурах без варизонного слоя спадает по закону $1/f^{0,5}$ (рис. 3).

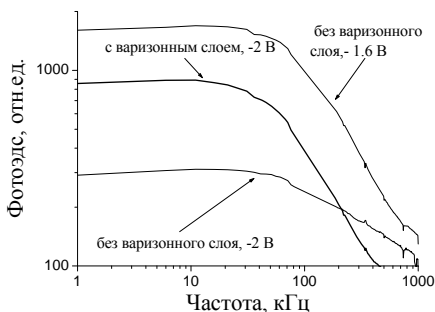


Рис. 3. Частотные зависимости фотоэдс для МДП-структуры на основе n-HgCdTe/АОП

Спад на полевой зависимости фотоэдс в сильной инверсии для МДП-структур без варизонного слоя обусловлен уменьшением времени жизни неосновных носителей. Фотоэдс в сильной инверсии МДП-структур без варизонного слоя медленнее спадает при увеличении температуры, чем в максимуме полевой зависимости фотоэдс.

Литература

1. **Войцеховский А.В., Давыдов В.Н.** Фотоэлектрические МДП-структуры из узкозонных полупроводников. Томск: Радио и связь, 1990. 327 с.
2. **Васильев В.В., Кравченко А.Ф., Машуков Ю.П.** Полевая зависимость фоточувствительности МДП-структур In-SiO₂-Hg_{0.72}Cd_{0.28}Te с непрозрачным полевым электродом // ФТП. 2002. Т. 36. С. 1068–1071.
3. **Антонов В.В.** Исследование электрофизических и фотоэлектрических характеристик МОП-структур на основе теллурида кадмия ртути: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 1985. 257 с.
4. **Nakhmanson R.S.** Frequency dependence of the photo-EMF of strongly inverted Ge and Si MIS-structures. Theory // Solid State Electronics. 1975. Vol. 18. P. 617–627.

Исследование электрофизических свойств МДП-структур на основе ГЭС КРТ МЛЭ

Е.А. Зотов, А.С. Привалов, С.М. Дзядух
Томский государственный университет, 634050, Томск
bonespirit@sibmail.com

Research of electrophysical properties of MIS-structures on the basis of HES HgCdTe MBE

E.A. Zotov, A.S. Privalov, S.M. Dzjaduch
Tomsk State University, 634050, Tomsk
bonespirit@sibmail.com

Измерение дифференциальной проводимости МДП-структур, наряду с емкостными методами, применяется для исследования свойств границы раздела и приповерхностной области полупроводника [1, 2]. С целью выбора оптимального пассивирующего покрытия для инфракрасных матричных фотоприемников на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ -фотодиодов были проведены экспериментальные исследования полевых зависимостей емкости и дифференциального сопротивления для МДП-структур $\text{HgCdTe}/\text{АОП}$ и $\text{HgCdTe}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Показано, что ВФХ исследованных МДП-структур имеют низкочастотный или промежуточный вид при частотах до 2 МГц, для ряда структур наблюдался спад емкости в сильной инверсии и в сильном обогащении. Для всех исследованных образцов наблюдалось уменьшение емкости в сильной инверсии при увеличении частоты тестового сигнала (рис. 1).

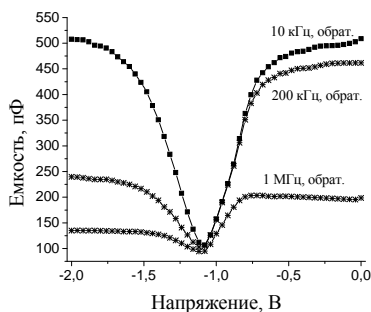


Рис. 1. Зависимость емкости от напряжения для МДП-структуры n-HgCdTe/АОП

Дифференциальное сопротивление структуры уменьшалось при увеличении частоты, причем на полевых зависимостях сопротивления наблюдался максимум в области обеднения – слабой инверсии (рис. 2).

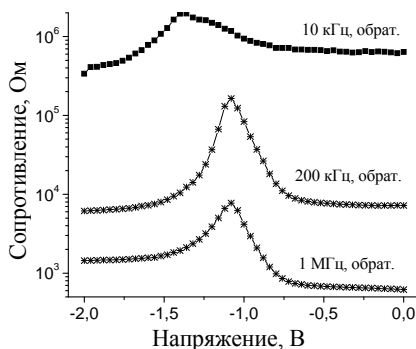


Рис. 2. Зависимости сопротивления от напряжения для МДП-структуры 030711-3

Получены формулы для анализа связи измеряемых параметров МДП-структуры с элементами эквивалентной схемы. Показано, что измеряемые емкость и проводимость МДП-структур на основе эпитаксиального HgCdTe определяются в значительной степени влиянием сопротивления объема пленки, емкости ОПЗ и емкости диэлектрика. Установлено, что влияние сопротивления объема на измеряемую емкость проявляется в уменьшении измеряемой емкости в режимах сильной инверсии и обогащения (рис. 1). При пересчете ВФХ с исключением влияния сопротивления объема, емкость в режиме сильной инверсии не снижается (рис. 3).

Для МДП-структур HgCdTe/АОП по данным измерений емкости и проводимости на частотах 200 и 1000 кГц в режиме обогащения рассчитаны значения емкости диэлектрика и сопротивления объема эпитаксиальной пленки. Показано, что сопротивление объема зависит от исходной проводимости эпитаксиальной пленки. Установлено, что наличие приповерхностных широкозонных слоев приводит к увеличению сопротивления объема. В обеднении влияние сопротивления объема на измеряемые характеристики минимально. Рассчитаны ВФХ (200 кГц, 1 МГц) МДП-структур на основе HgCdTe при исключении влияния сопротивления объема. Засветка МДП-структуры с обратной стороны немодулированным излучением приводит к уменьшению сопротивления объема на 20–40 Ом.

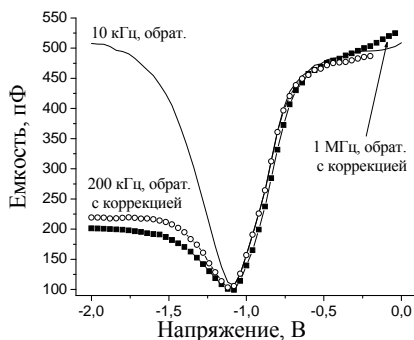


Рис. 3. ВФХ МДП-структуры на разных частотах после пересчета с исключением влияния сопротивления объема

При значениях сопротивления объема (100–400 Ом) измеряемая емкость МДП-структуры немонотонно зависит от емкости ОПЗ, что может проявляться на ВФХ появлением максимумов емкости в режимах обогащения и сильной инверсии (при резком росте емкости ОПЗ). При тех же значениях сопротивления объема эпитаксиальной пленки при уменьшении емкости ОПЗ наблюдается увеличение измеряемого дифференциального сопротивления, что и определяет вид полевых зависимостей дифференциального сопротивления МДП-структур на основе HgCdTe (наличие максимума сопротивления при напряжениях, соответствующих минимуму низкочастотной ВФХ).

Литература

1. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1973. 656 с.
2. *Войцеховский А.В., Давыдов В.Н.* Фотоэлектрические МДП-структуры из узкозонных полупроводников. Томск: Радио и связь, 1990. 327 с.
3. *Антонов В.В.* Исследование электрофизических и фотоэлектрических характеристик МОП-структур на основе теллурида кадмия ртути: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 1985. 257 с.
4. *Nemirovsky Y., Bloom I.* Admittance measurements of metal-insulator-semiconductor devices in p-type HgCdTe // Journal of vacuum science and technology A. 1988. Vol. 6. July–Aug. P. 2710–2715.
5. *Белотелов С.В., Сурис Р.А., Федоров В.Н.* Аппаратура для исследования параметров структур металл-диэлектрик-полупроводник методом проводимости // ПТЭ. 1978. № 1. С. 216.

Динамический эффект поля в гетеронаноструктурах In(Ga)As/GaAs

Л.А. Истомин, И.А. Карпович, С.В. Тихов
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород
istominla@mail.ru

Dynamic field-effect in In(Ga)As/GaAs heteronanostructures

L.A. Istomin, I.A. Karpovich, S.V. Tikhov
N.I. Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,
603950, Nizhni Novgorod
istominla@mail.ru

В работе развит новый метод исследования захвата неравновесных носителей в слое квантовых точек (КТ) и квантовых ям (КЯ) гетеронаноструктур (ГНС) In(Ga)As/GaAs, основанный на измерении динамического эффекта поля (ДЭП). Под динамическим эффектом поля имеется в виду изменение поверхностной проводимости полупроводника $\Delta\sigma_s$ в эффекте поля при приложении к структуре металл – диэлектрик – полупроводник (МДП) переменного напряжения $V_g(t)$, т.е. зависимость $\Delta\sigma_s(V_g(t))$. Квазистационарный режим измерения ДЭП на синусоидальном напряжении $V_g(t)$, в котором зависимость $\Delta\sigma_s(V_g(t))$ не имеет гистерезиса, давно используется для определения изгиба зон в полупроводниках по минимуму квазиповерхностной проводимости [1]. Этот метод применим к относительно узкозонным полупроводникам (Ge, Si), но в GaAs из-за большой ширины запрещенной зоны и высокой концентрации поверхностных состояний (ПС), приводящей к закреплению (пиннингу) уровня Ферми на поверхности, минимум квазиповерхностной проводимости не наблюдается и методика ДЭП обычно не применяется. В данной работе методика ДЭП в нестационарных условиях, т.е. при наличии гистерезиса на зависимости $\Delta\sigma_s(V_g(t))$, развивается для исследования процесса захвата инжектированных носителей в слое КТ.

Исследовались ГНС с одиночными слоями КТ InAs и КЯ In(Ga)As, встроенными в ОПЗ на разных расстояниях $d_c = 5, 20, 100$ и 300 нм от поверхности буферного слоя GaAs n-типа, который предварительно нанесли на подложку полуизолирующего GaAs. Благодаря закреплению (пиннингу) уровня Ферми на ПС в приповерхностной области слоя n-GaAs возникает обедненный электронами слой с высотой барьера $\sim 0,6$ эВ [6]. Ширина ОПЗ при уровне легирования буферного слоя $\sim 10^{16}$ см⁻³ состав-

ляла обычно 200–250 нм. Изменение толщины покровного слоя d_c позволяло менять положение квантово-размерного слоя в ОПЗ от границы с поверхностью до границы с квазинейтральной областью структуры. Структуры выращивались методом газофазной эпитаксии из металлорганических (МОС) соединений при атмосферном давлении водорода – газаносителя паров МОС [7].

Эффект поля исследовался на разборных МДП структурах металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) с пластиной слюды толщиной ≈ 20 мкм в качестве диэлектрика. Разборная конструкция МДП структуры обеспечивает простоту реализации методики эффекта поля и удобна тем, что ее емкость C_g определяется емкостью слюдяного конденсатора и практически не зависит от емкости ОПЗ. Для упрощения анализа кривых ДЭП на управляющий электрод МДП структуры на основе ГНС подается монополярное выпрямленное однополупериодное напряжение $V_g(t)$ относительно низкой частоты ~ 10 – 1000 Гц, инжектирующее основные носители в ГНС (положительное для ГНС n -типа). К омическим контактам на поверхности ГНС (ширина контактов и расстояние между ними ≈ 5 мм) прикладывалось постоянное напряжение $V_d = 20$ В. Динамическая зависимость квазиповерхностной проводимости $\Delta\sigma_s(t)$ от переменного напряжения на затворе $V_g(t)$ после аналого-цифрового преобразования анализировалась на компьютере.

В однородных слоях GaAs на низких частотах (~ 100 Гц) наблюдается близкая к линейной зависимость $\Delta\sigma_s(V_g(t))$, почти не имеющая петли гистерезиса (рис. 1, кривая 1), ширина которой определялась, как показано стрелками на рис. 1. Определяемая наклоном кривой инжекции ДЭП подвижность в эффекте поля близка к холловской подвижности электронов, что указывает на отсутствие существенного захвата электронов на ПС из-за большой высотой барьера на свободной поверхности GaAs ($\varphi_{s0} \sim 0,6$ эВ).

При встраивании слоя КТ в ОПЗ структуры уменьшается наклон кривой ДЭП и на ней появляется петля гистерезиса в связи с захватом инжектированных электронов в слой КТ (рис. 1, кривые 2–5). Эти эффекты наиболее выражены, когда слой КТ встроен на границе ОПЗ с квазинейтральной областью структуры (рис. 1, кривая 5). Ширина петли гистерезиса ДЭП ΔV_{gh} определяется величиной связанного на ловушках индуцированного заряда, который не успевает релаксировать на частоте измерения ДЭП. Возрастание захвата инжектированных носителей при увеличении толщины покровного слоя связано с уменьшением барьера для захвата электронов $\varphi_{кт}(d_c)$ (рис. 2).

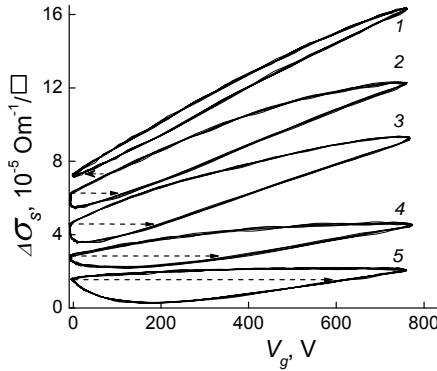


Рис. 1. Влияние встраивания слоя КТ InAs и его положения в ОПЗ GaAs на ДЭП. Толщина покровного слоя d_c , нм: 2 – 5, 3 – 20, 4 – 100, 5 – 300. Кривая 1 для однородного слоя GaAs. Стрелками на кривых показана величина ΔV_{gh}

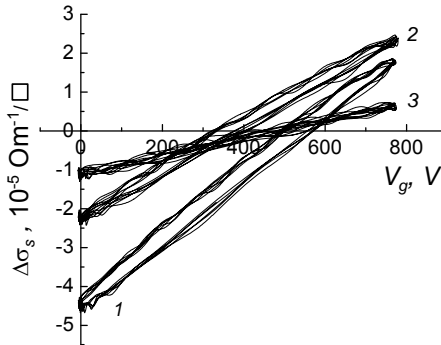


Рис. 2. Влияние встраивания слоя КЯ In(Ga)As и его положения в ОПЗ GaAs на ДЭП. Толщина покровного слоя d_c , нм: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 300

Концентрация захваченных на ловушки носителей за время импульса напряжения, определенная по формуле $\Delta n_s = C_g \Delta V_{gh} / q$, где C_g – емкость разборной МДП-структуры, ΔV_{gh} – ширина петли гистерезиса на кривой

ДЭП, q – заряд электрона, составляет $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и примерно на порядок превышает поверхностную концентрацию КТ. Мы объясняем это расхождение тем, что после захвата электронов на состояния в КТ, основная часть их упруго и не упруго туннелирует на ловушки в покровном слое вблизи КТ. Подобный механизм рассматривался в [2] для захвата на так называемые медленные ПС. Наличие подобных ловушек вблизи КТ, вероятно, генерируемых в процессе их самоорганизованного роста, отмечалось в некоторых работах [3], где они выявлялись методом DLTS.

Температурная зависимость $\Delta V_{\text{gh}}(T)$ имеет активационный характер с энергией активации $E_a \approx 0,6 \text{ эВ}$ для однородного GaAs и $E_a = 0,2 \text{ эВ}$ в структурах с КТ. Она характеризует высоту поверхностного барьера в однородном GaAs и энергию связи электронов в квантово-размерном слое для структур с КТ.

В структурах с КЯ, встроенной на границе ОПЗ, гистерезис практически отсутствует (рис. 2) и μ_F достигает минимального значения, которое определяется дрейфовой подвижностью электронов в самой КЯ в условиях отсутствия захвата на ловушки. Малый гистерезис на кривой ДЭП связан с тем, что локализация электронов в слое КЯ отсутствует, в плоскости квантово-размерного слоя движение электронов не ограничено. Увеличение подвижности и ширины петли гистерезиса при приближении КЯ к поверхности связано с перераспределением индуцированных электронов между КЯ, ОПЗ и поверхностными состояниями. Таким образом, метод ДЭП предоставляет уникальную возможность определения дрейфовой подвижности носителей в одиночных КЯ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-02-16159) и Минобрнауки РФ (проект РНП.2.1.1.2741).

Литература

1. **Ржанов Ф.В.** Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971.
2. **Обсюк В.Н.** Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1984.
3. **Соболев М.М., Ковш А.Р., Устинов В.М. и др.** Нестационарная спектроскопия глубоких уровней в лазерных структурах InAs/GaAs с вертикально связанными квантовыми точками // ФТП. 1997. Т. 31, вып. 10. С. 1249–1255.

Поведение керамических материалов при термической обработке электронным лучом

А.С. Климов, А.В. Барков

Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники, 634050, Томск
kas3501@rambler.ru

Behavior of ceramic materials at thermal processing by electron beam

A.S. Klimov, A.V. Barkov

Tomsk State University of Control System
and Radioelectronics, 634050, Tomsk
Kas3501@rambler.ru

Электронно-лучевая обработка широко применяется для плавки, сварки и размерной обработки металлических изделий. Применение этого метода для обработки диэлектриков, в частности керамик, требует принятия специальных мер для снятия заряда. Обычно для этого используется нагрев до температур, при которых появляется заметная электропроводность диэлектрика [1]. Температура нагрева различных типов керамики составляет 1500–1700°C, что значительно усложняет процесс ее обработки, и не всегда применимо при соединении составных деталей сложной формы. В лаборатории плазменной электроники кафедры физики ТУСУРа создан источник электронов, работающий в форвакуумной области давлений (1–15 Па) и обеспечивающий генерацию электронного пучка ленточной конфигурации [2]. На пути распространения пучок создает плазму за счет ионизации молекул остаточного газа [3]. Эта особенность может быть использована для снятия заряда с диэлектрических мишеней, так как образующаяся плазма является отличным проводником.

Одна из целей настоящей работы состояла в исследовании накопления и стекания заряда с изолированной мишени. Вторая цель заключалась в изучении поведения керамических мишеней при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Электронный пучок ленточной конфигурации 1, генерируется плазменным электронным источником 2 на основе разряда с полым катодом. Магнитное поле, создаваемое катушками 3, предотвращает расширение пучка, а также удерживает плазму 4, образованную за счет ионизации газа распространяющимся пучком. Для откачки вакуумной камеры 5 использовался механический

форвакуумный насос. Изменение давления газов в интервале 3–10 Па обеспечивалось напуском воздуха непосредственно камеру.

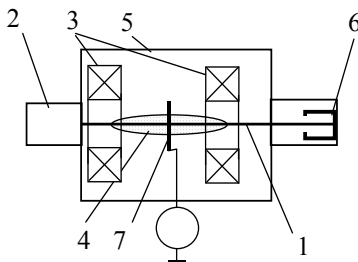


Рис. 1. Схема эксперимента

Электронный пучок улавливался коллектором 6. Измерение потенциала U_f изолированной мишени 7, размеры которой были в два раза меньше ширины пучка, производилось с помощью высокоомного вольтметра. Поперечные размеры электронного пучка на выходе из источника составляли $100 \times 10 \text{ мм}^2$. Энергия пучка равнялась 3 кэВ. Ток пучка составлял 0,3 А.

Проведенные измерения показали, что потенциал мишени определяется, главным образом потенциалом U_k коллектора 6. Потенциал мишени прямо пропорционален потенциалу коллектора в интервале от -50 В до $+70 \text{ В}$ и проявляет тенденцию к насыщению при $U_k < -50 \text{ В}$ (Рис. 2).

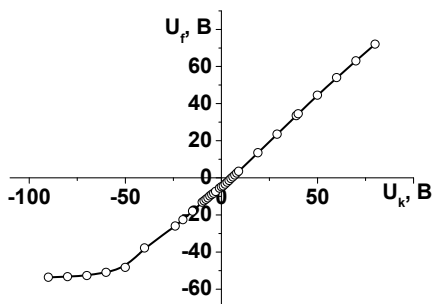


Рис. 2. Зависимость потенциала мишени U_f от потенциала коллектора U_k .

Потенциал мишени оказался также зависящим от давления в вакуумной камере. С ростом давления потенциал мишени становится более положительным (рис. 3).

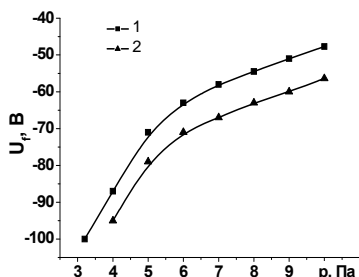


Рис. 3. Зависимость потенциала мишени U_r от давления p для токов разряда I_d : 1 – 400 мА, 2 – 600 мА

Полученные значения потенциала изолированной мишени оказались по абсолютной величине значительно меньше ускоряющего напряжения, которое во всех экспериментах составляло 3 кВ. Визуальные наблюдения не обнаружили какого-либо отклонения траектории электронного пучка (рис. 4). Этот факт позволил использовать электронный пучок для термического воздействия на диэлектрические мишени, в качестве материала которых были взяты стекло, кварц и керамика. При экспозиции в несколько минут исследуемые материалы плавятся в зоне действия пучка.

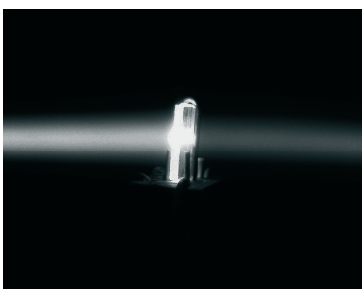


Рис. 4. Воздействие электронного пучка на диэлектрик

Облучение пучком стыка двух деталей из одинаковых диэлектриков привело к образованию сварного шва, что иллюстрируется фотографией

макрошлифа (рис. 5). Этим способом была произведена сварка образцов из керамики (рис. 6).

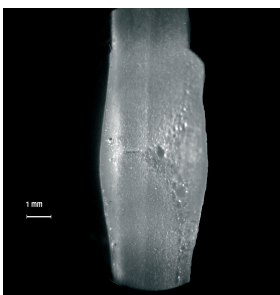


Рис. 5. Макрошлиф соединения керамических образцов

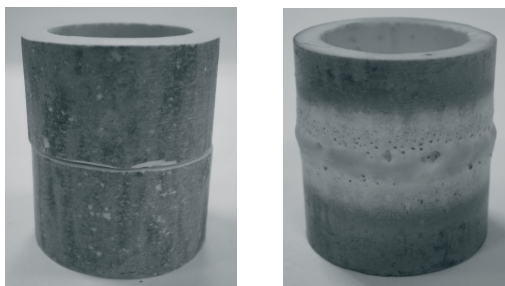


Рис. 6. Керамические трубки до и после электронно-лучевой обработки

Таким образом, электронно-лучевая обработка диэлектриков в форвакуумной области давлений может быть произведена без привлечения дополнительных операций по снятию электрического заряда. Это позволяет расширить область применения электронно-лучевых технологий.

Литература

1. *Ольшанский Н.А., Зайцев К.И.* Сварка в машиностроении: Справочник: В 4 т. М.: Машиностроение, 1978. Т. 2 / Под ред. А.И. Акулова. 1978. 462 с.
2. *Klimov A.S., Burdovitsin V.A., Burachevsky Yu.A., Oks E.M.* Ribbon electron beam with increased current density generated by plasma gun based on discharge with extended non uniform hollow cathode // Изв. вузов. Физика. 2007. № 9. Приложение. С. 110–114.
3. *Бурдовицин В.А., Окс Е.М., Федоров М.В.* Параметры «плазменного листа», генерируемого ленточным электронным пучком в форвакуумной области давлений // Изв. вузов. Физика. 2004. № 3. С. 74–77.

Формирование фоторефрактивных голограмм в кристалле титаната висмута при фазовой модуляции сигнального пучка

А.А. Колегов, А.А. Ефанов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050, Томск
bni@fet.tusur.ru

Formation of photorefractive holograms in bismuth titanate crystal with phase modulation of signal beam

A.A. Kolegov, A.A. Efanov

State University of Control Systems and Radioelectronics, 634050, Tomsk
bni@fet.tusur.ru

Разработка и создание высокочувствительных и эффективных систем мониторинга инженерных сооружений и технических конструкций является важной задачей. Актуальность подобных работ обусловлена задачей предотвращения аварий и катастроф на жизненно-важных объектах, которые могут быть вызваны как старением инфраструктуры, так и возможными нарушениями в функционировании вследствие несанкционированного воздействия.

Применение для решения таких задач адаптивных интерферометров позволяет проводить детектирование интересующих параметров физических полей в диапазонах, недоступных другим методам [1].

Кубические фоторефрактивные кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ВТО), относящиеся к группе силленитов, привлекательны в качестве динамической среды для реализации адаптивных интерферометров, основанных на встречном двухволновом взаимодействии, благодаря сравнительно быстрому и значительному отклику на световое воздействие без приложения внешних полей [2].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования и теоретического анализа встречного двухволнового взаимодействия в кубическом фоторефрактивном кристалле титаната висмута среза (111) при фазовой модуляции сигнального пучка.

Схема экспериментальной установки для исследования взаимодействия опорного светового пучка с модулированным по фазе сигнальным пучком на формируемой ими отражательной голографической решетке в кубическом фоторефрактивном кристалле представлена на рис. 1. В качестве источника излучения использовался твердотельный лазер с диодной накачкой и удвоением частоты, с длиной волны $\lambda=532$ нм и выходной

мощностью 50 мВт. Отражательная голограмма формировалась распространяющимися во встречных направлениях световыми пучками с интенсивностями I_P и I_S , имеющими правую и левую круговую поляризацию соответственно, которая задавалась четвертьволновыми пластинками ЧВП. В экспериментах использовался монокристаллический образец номинально нелегированного титаната висмута, выращенного раствор-расплавным методом в ИОНХ РАН. Исследуемый кристалл имел оптически полированные грани (111) и толщину $d = 6,4$ мм.

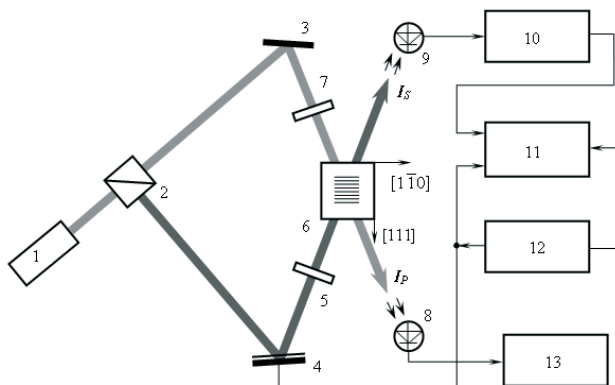


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования двухволнового взаимодействия при фазовой модуляции сигнального пучка.

- 1 – твердотельный лазер; 2 – делительный кубик; 3 – зеркало;
 4 – динамическая головка; 5, 7 – четвертьволновые пластинки;
 6 – кристалл; 8, 9 – фотодиоды; 10 – селективный вольтметр;
 11 – осциллограф; 12 – генератор; 13 – микроамперметр

Формирование отражательных голограмм после включения пучков сигнала и накачки происходило в условиях развития фотоиндуцированного поглощения света и сопровождалось эффектами самодифракции. Фазовая модуляция сигнального пучка осуществлялась зеркалом, приклеенным к диффузору динамической головки, на частоте 1 кГц. Интенсивность сигнального пучка после его взаимодействия на голограмме с опорным пучком приобретала амплитудную модуляцию и содержала постоянную составляющую и гармоники, соответствующие частоте фазовой модуляции. Зависимости амплитуд для нулевой, первой и второй гармоник, от амплитуды фазовой модуляции, измеренные при помощи фотодиодов, селективного вольтметра и осциллографа, представлены точками на рис. 2.

При теоретическом анализе рассматривалось встречное двухволновое взаимодействие на отражательной голограмме в кубическом кристалле класса симметрии 23 среза (111). Считалось, что опорная волна является неистошимой, то есть ее амплитуда и правая круговая поляризация сохраняются в процессе взаимодействия. Слабая сигнальная волна предполагалась фазово-модулированной и имеющей левую круговую поляризацию на входе в кристалл. Анализ показал, что для среза (111) левая круговая поляризация сигнальной волны сохраняется, и амплитуды постоянной составляющей, первой и второй гармоник временной модуляции интенсивности сигнального пучка пропорциональны следующим разложениям по функциям Бесселя:

$$I_{S0} \sim 1 - J_0^2(\varphi_m) [1 - \exp(-\Gamma'd)], \quad (1)$$

$$I_{S1} \sim 4J_0(\varphi_m)J_1(\varphi_m) \exp\left[-\frac{\Gamma'd}{2}\right] \sin\left[\frac{\Gamma''d}{2}\right], \quad (2)$$

$$I_{S2} \sim 4J_0(\varphi_m)J_2(\varphi_m) \left\{ \exp\left[-\frac{\Gamma'd}{2}\right] \cos\left[\frac{\Gamma''d}{2}\right] - 1 \right\}, \quad (3)$$

где φ_m – амплитуда фазовой модуляции, а Γ' и Γ'' – постоянные связи для двухпучкового взаимодействия на нелокальной и локальной компонентах отражательной решетки, соответственно, d – толщина кристалла.

На рис. 2 сплошными кривыми представлены расчетные зависимости амплитуды постоянной составляющей (а), первой (б) и второй (в) гармоник амплитудной модуляции интенсивности сигнального пучка, прошедшего через кристалл, от амплитуды фазовой модуляции. Из подгонки расчетных кривых под экспериментальные данные получены значения постоянных связи как $\Gamma' = -0,642 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma'' = -0,223 \text{ см}^{-1}$.

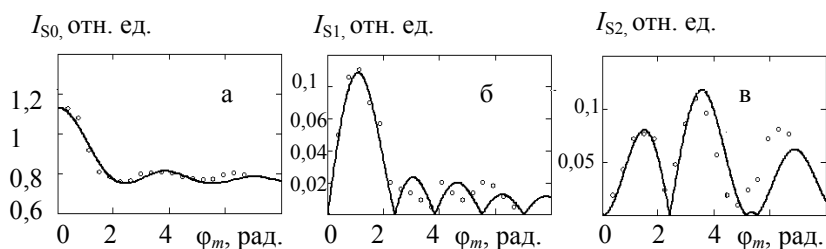


Рис. 2. Зависимости амплитуды постоянной составляющей (а), первой (б) и второй (в) гармоник временной модуляции интенсивности сигнального пучка от амплитуды фазовой модуляции

Как видно из рис. 2, результаты теоретического анализа достаточно хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными. Они

свидетельствуют, в частности, что отражательная голограмма, формирующаяся в кристаллах силленитов световыми пучками с длиной волны 532 нм, характеризуется как нелокальной, так и локальной компонентами нелинейного отклика. Поскольку формирование голограммы происходит без приложения внешнего поля за счет диффузионного механизма разделения зарядов, то её фазовая составляющая может давать вклад только в нелокальный отклик [3]. Можно предположить, что локальная составляющая отклика, обуславливающая амплитудную модуляцию интенсивности сигнального пучка на первой гармонике, связана с абсорбционной компонентой отражательной голограммы, о наличии которой в кристаллах титаната висмута на длине волны 633 нм сообщалось в работе [4].

Отметим, что амплитудная модуляция интенсивности выходного сигнального пучка на частоте входной фазовой модуляции при встречном взаимодействии лазерных пучков с длиной волны $\lambda = 532$ нм в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ среза (111) наблюдалась ранее в работе [5]. Здесь было высказано предположение, что в этом случае динамическая голограмма является несмещенной, а механизм ее формирования отличается от обычного фоторефрактивного, связанного с перераспределением заряда и с линейным электрооптическим эффектом.

Таким образом, в настоящей работе проведены теоретические и экспериментальные исследования встречного двухволнового взаимодействия в кубическом фоторефрактивном кристалле титаната висмута среза (111) при фазовой модуляции сигнального пучка.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)». Авторы благодарят Н.И. Буримова и С.М. Шандарова за постановку задачи и полезные консультации.

Литература

1. *Kamshilin A.A., Jaaskelainen T., Kulchin Yu.N.* Adaptive correlation filter for stabilization of interference-fiber-optic sensors // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73. P. 705–707.
2. *Агеев Е.Ю., Шандаров С.М., Веретенников С.Ю. и др.* Двухволновое взаимодействие на отражательной решетке в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // *Квантовая электроника.* 2001. Т. 31. С. 343–345.
3. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
4. *Shandarov S.M., Burimov N.I., Dubtsov M.A. et al.* Polarization effects at two-beam interaction on reflection holographic gratings in sillenite crystals // *Laser Physics.* 2007. Vol. 17, № 3. P. 482–490.
5. *Petrov V., Hahn J., Petter J. et al.* Precise subnanometer control of the position of a macro object by light pressure // *Opt. Lett.* 2005. Vol. 23, № 23. P. 3138–3140.

Оптические свойства оксианионных солей натрия

Д.В. Корабельников

Кемеровский государственный университет, 650065, Кемерово
dKorabelnikov@yandex.ru

Optical properties of oxyanion sodium salts

D.V. Korabel'nikov

Kemerovo State University, 650065, Kemerovo
dKorabelnikov@yandex.ru

Оксианионные кристаллы обладают разнообразными физическими и физико-химическими свойствами, что определяет широкий круг их практического применения. Они используются в качестве минерального сырья, конструкционных и технологических материалов, компонент разнообразных составов, в том числе тепло- и энергоаккумулирующих. Нитраты, хлораты, перхлораты применяются в качестве окислителей в твердотопливных установках, горючих смесях, сульфаты – в твёрдых электролитах и разнообразных датчиках.

Оптические свойства оксианионных кристаллов изучены недостаточно, несмотря на то, что некоторые из них [1] являются перспективными нелинейными материалами. В большинстве работ оптические спектры оксианионных кристаллов объясняются на основе рассчитанных энергий молекулярных орбиталей (МО) анионов. В данной работе оптические спектры получены из междузонных переходов в кристаллах.

Вычисление зонной структуры кристаллов проводилось в рамках теории функционала локальной электронной плотности методом псевдопотенциала в базисе численных sp^3d^5 атомных псевдоорбиталей. Для удобства вычисления матриц интегралов перекрытия и псевдогамильтониана атомные псевдорбитали разлагались в ряд из расчёта ~400 плоских волн на атом.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$ рассчитывалась по формуле:

$$\epsilon_2(E) = \frac{1}{\pi E^2} \sum_{c,v} \int_{\Omega} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - E) d\mathbf{k} \quad (1)$$

Суммирование проводится по всем валентным (v) и зонам проводимости (c), \mathbf{e} – вектор поляризации излучения, $\Omega = (2\pi)^3 / V$ – объём зоны Бриллюэна (ЗБ), а $\mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})$ – матричный элемент оператора импульса.

Мнимая часть $\varepsilon_2(E)$ в принципе позволяет определить остальные оптические функции: $\varepsilon_1(E)$, $M(E)$, $R(E)$, $n(E)$.

На рис. 1 приведены экспериментальные [2–6] (жирная) и расчётные (тонкая) спектры поглощения $M(E)$, отражения $R(E)$, а также показателя преломления $n(E)$. В экспериментальном спектре поглощения NaNO_2 наблюдаются полосы с максимумами при 6,1; 9,6 и 11,0 эВ [7]. Согласно нашим данным в $M(E)$ имеются три полосы с максимумами при 6,2; 9,9 и 12,3 эВ. В том же энергетическом интервале проявляются полосы и в спектре $R(E)$. Некоторые отличия от значений $\varepsilon_2(E)$ обусловлены тем, что максимумы $\varepsilon_1(E)$ приходятся на энергии 5,7; 8,7; 9,4 и 11,8 эВ, которые в свою очередь проявляются в $n(E)$.

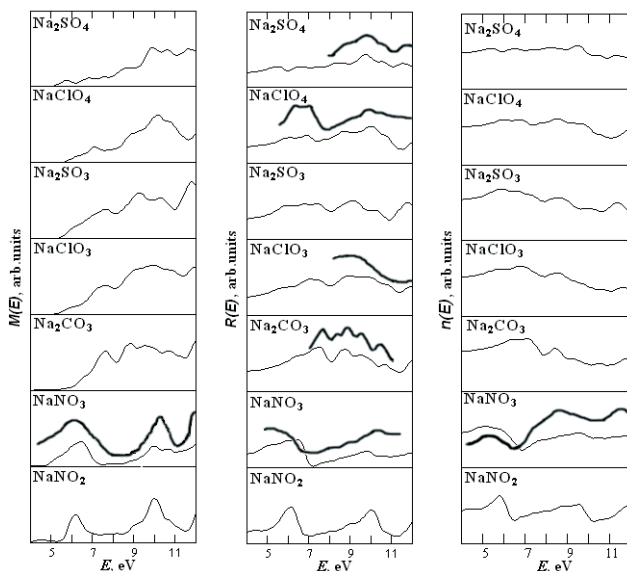


Рис. 1. Рассчитанные (тонкая) и экспериментальные (жирная) [2–6] оптические спектры

Аналогичная картина имеет место и в нитрате натрия, где положения максимумов $M(E)$ на 6,3; 10,0 и 12,1 эВ удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями: 6,0; 10,3 и 12,0 [4]. По данным [4] первая полоса не меняет своего положения в ряду нитратов, тогда как две другие с увеличением атомного номера катиона смещаются в сторону меньших энергий. Таким образом, первая обязана анионным возбуждениям, а вторая, третья – анион-катионным. В спектре отражения $R(E)$ в

области энергий 4÷20 эВ наблюдаются полосы с максимумами на 6,0; 9,8; 12,0; 13,9; 17,6 и 22,0 эВ, которые удовлетворительно согласуются с [3, 4]. Приведенные в [4] спектры преломления имеют максимумы при 5,2; 8,7; 11,6 эВ, что также качественно согласуется с расчетными значениями $n(E)$: 5,0; 9,5; 11,8 эВ.

В спектре отражения порошка карбоната натрия [5] обнаружены максимумы при энергиях 6,2; 7,75; 8,7; 9,55 и 10,5 эВ, которые незначительно меняются в ряду катиона. В теоретическом спектре $R(E)$ выделяются особенности с максимумами на 6,3; 7,5; 8,7; 9,5 и 10,7 эВ. Эти же особенности проявляются и в спектре поглощения. В высокоэнергетической области также наблюдаются полосы $M(E)$ с максимумами на 12,5; 16,2; 17,3 и 19,2 эВ.

Спектры $R(E)$ и $M(E)$ хлората и сульфата натрия качественно подобны. Максимумы поглощения в NaClO_3 приходятся на энергии 7,6М 9,9 (7,6; 9,2 в Na_2SO_3), 12,0 (11,8) и 13,5; отражения: 7,1; 9,0 (7,3; 9,1), 11,9 (11,8), 13,4 эВ. В отличие от нитрита, нитрата в карбонате, хлорате, сульфите первая полоса смещена в сторону больших энергий и провал между ней и второй значительно меньше по интенсивности.

В перхлорате натрия в $M(E)$ первая полоса имеет максимум на 7,1 эВ, вторая – 10,1 эВ, третья – 12,9 эВ. Близкие значения приходятся и на максимумы $R(E)$. Спектры поглощения и отражения сульфата натрия отличаются от перхлората. Это, прежде всего, касается низкоэнергетической области. В экспериментальном спектре поглощения порошка установлены следующие максимумы полос: 6,0; 6,8; 9,8; 10,5 эВ [6] (на рис. 1 приведена только та часть спектра, которая относится собственно к кристаллу). Расчетные значения $M(E)$ 5,7 (5,5 в $R(E)$), 6,8 (6,6), 9,9 (9,8), 10,6 (10,5), 11,6 (11,5), 12,7 (12,6) хорошо согласуется с выводом [6] о совпадении энергетического положения экспериментальных полос поглощения и зеркального отражения.

Литература

1. *Bhat N.M., Dharmaprakash S.M* // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 235. P. 511.
2. *Дзюбенко Ф.А.* Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, 1986. 24 с.
3. *Vorob'eva E.A., Timchenko N.A. et. al.* // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. search. 1989. Vol. A282. P. 615.
4. *Шолох В.Г., Аleshkevich Н.И., Добрянский Г.Ф., Тутков Е.Ф.* // ЖПС. 1983. Т. 39. С. 595.
5. *Шолох В.Г.* // ЖПС. 1989. Т. 50. С. 760.
6. *Шолох В.Г., Комяк А.И., Аleshkevich Н.И.* // ЖПС. 1985. Т. 42. С. 400.
7. *H. Yamashita, R. Kato. J.* // Phys. Soc. Japan. 1969. Vol. 26. P. 1561.

Особенности проявления эффектов магнитострикции и магнитосопротивления в немагнитных кристаллах азида серебра

Е.В. Коробка

Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово
specproc@kemsu.ru

Features of display of magnetostriction and magnetoresistance effects in unmagnetic silver azide crystals

E.V. Korobka

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo
specproc@kemsu.ru

Магнитное поле, по сравнению с другими физическими способами интенсификации, обладает рядом преимуществ, как, например, малая энерго- и материалоемкость, селективность, простота реализации и безопасность применения. В ряде работ отмечается, что магнитная обработка способствует изменению физических свойств систем, таких как электропроводность, плотность, магнитная восприимчивость, вязкость, а также поглощение света средой и др. [1]. В последнее время наблюдается всплеск интереса к изучению материалов, обладающих эффектами гигантских значений магнитострикции и магнитосопротивления, связанный с многообещающей перспективой их использования для прикладных задач. В настоящей работе были проведены исследования некоторых физических свойств (магнитострикции и магнитосопротивления) немагнитных кристаллов азида серебра.

Методика эксперимента состояла в следующем: кристаллы азида серебра получали при быстром смешивании 0,2 N раствора дважды перекристаллизованного азида натрия и нитрата серебра; полученный осадок растворяли в 5%-ном водном растворе аммиака и снова подвергали фильтрации, после чего раствор разливали в стеклянные бюксы, которые закрывали полиэтиленовой пленкой с отверстиями, через 10 дней после полного исчезновения запаха аммиака кристаллы отмывали дистиллированной водой и использовали в дальнейших исследованиях. Характерные размеры кристаллов азида серебра составляли $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³, которые наблюдали в микроскоп «Биолам» с увеличением $\times 120$. Магнитное поле (однородное и неоднородное) создавали с помощью постоянных магнитов и электромагнита. Напряженность варьировали в пределах $0,5 \div 10$ кЭ. Распределение индукции неоднородного магнитного поля по длине кристалла измеряли тесламетром в точках через 0,3 см. Для регистрации аб-

солютного изменения размеров (Δl) кристаллов после воздействия магнитным полем использовали стандартный тензометрический способ, а также микроскоп с увеличением $\times 120$ со шкалой микрометра. С целью исследования влияния магнитных полей на проводимость азида серебра измеряли электрическое сопротивление при действии магнитного поля. В ходе эксперимента специальную ячейку, где располагался кристалл с напыленными серебряными контактами, помещали под металлический корпус, в котором создавался вакуум. Корпус ячейки находился между полюсами электромагнита с регулируемой напряженностью.

Экспериментально обнаружено гигантское изменение размеров кристаллов азидов серебра в однородном и неоднородном магнитных полях, которые релаксируют в течение нескольких десятков часов после окончания воздействия. Максимальное относительное изменение размеров кристаллов соответствует значению $\Delta l/l = (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$. После дополнительной обработки «релаксированных» кристаллов в неоднородном магнитном поле наблюдается аналогичное изменение их размеров с последующей релаксацией. Но дальнейшая обработка (3-й раз) кристаллов в неоднородном магнитном поле уже не приводит к полной релаксации. Значительное изменение размеров кристаллов азидов серебра начинает проявляться после 20 мин воздействия неоднородного магнитного поля и достигает своего максимума при 30 мин воздействия, но это состояние оказывается неустойчивым и при дальнейшем воздействии возвращается к прежним размерам. Природа данного явления совсем не очевидна, поскольку не связана с магнитной структурой (азид серебра – диамагнетик). Ответ на этот вопрос, скорее всего, нужно искать в структуре вещества. Наиболее логичной причиной возникновения изменений размеров кристаллов является изменение ориентации азид-аниона, но на примере азидов калия и свинца гигантской деформации обнаружено не было. Другим структурным элементом, способным оказывать влияние на возникновение деформационных явлений, может являться катионная подрешетка. Кристаллы хлорида и бромидов серебра также изменяют размеры в магнитном поле. Экспериментально установлено увеличение сопротивления кристаллов азидов серебра в неоднородном магнитном поле ($\text{grad } H = 48 \text{ Э}$), в то время как в однородном магнитном поле величина сопротивления остаётся неизменной.

Литература

1. *Мокроусов Г.М.* Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск: Томский университет, 1988. 128 с.

Фотоиндуцированное поглощение, наведенное в титанате висмута лазерными импульсами наносекундной длительности

А.С. Лапоухов¹, И.Н. Агишев²

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050, Томск, Россия
3dnews@inbox.ru

²Белорусский государственный университет
220030, Минск, Белоруссия
agishev@bsu.by

Light-induced absorption caused by nanosecond laser pulses in bismuth titanium oxide

A.S. Lapoukhov,¹ I.N. Agishev²

¹Tomsk State University of Control System and Radioelectronics
Russia, Tomsk, 634050
3dnews@inbox.ru

²Belarusian State University, Belorussia, Minsk, 220030
agishev@bsu.by

Кристаллы силленитов, обладающие хорошими фоточувствительными и электрооптическими свойствами, привлекают внимание в качестве перспективного материала для использования в различных оптических устройствах [1]. Наблюдаемое в них фотоиндуцированное поглощение света и его динамика обычно изучается при засветке непрерывными источниками оптического излучения (см., например, [2]).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования динамики изменения поглощения света в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ на длине волны 633 нм, фотоиндуцированного наносекундными импульсами с длиной волны 532 нм, генерируемыми лазером на иттрий-алюминиевом гранате с удвоением частоты. Эксперименты проводились на монокристаллическом образце $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$, имеющем толщину 5,9 мм вдоль кристаллографического направления (100).

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Фотоиндуцированное поглощение в кристалле наводилось импульсным лазером, работающим в режиме активной модуляции добротности на частоте 5 Гц, с длительностью импульсов 15–20 нс и пиковой интенсивностью лазерного излучения порядка 1 МВт/см². Световой пучок He-Ne лазера использовался для наблюдения динамики наведенных изменений оптического поглощения кристалла, для чего при помощи лавинного фотодиода ФД1 фиксировалась интенсивность прошедшего через кристалл излучения от данного лазера. Данные с фотодиода ФД1 поступали на вход циф-

рового осциллографа, частота дискретизации которого составляла 200 МГц. Фотодиод ФД2 использовался для синхронизации запуска осциллографа от импульса, генерируемого лазером.

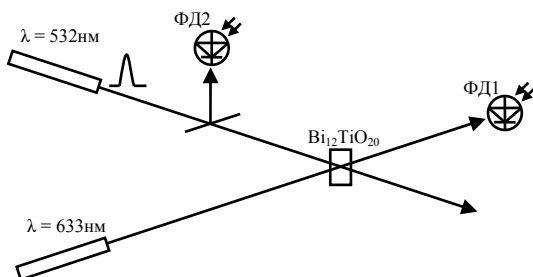


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Экспериментальные зависимости динамики изменения коэффициента поглощения света при воздействии импульсного излучения представлены на рис. 2.

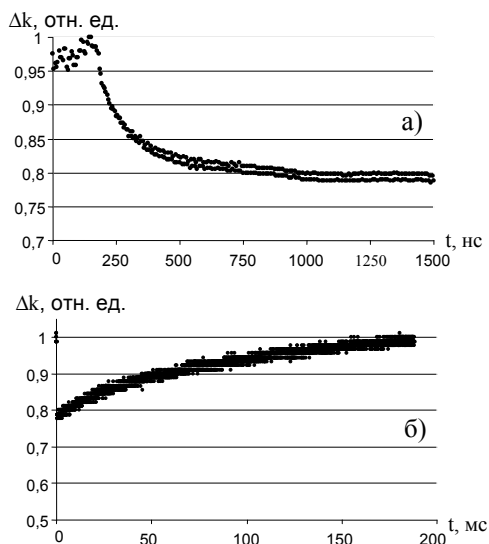


Рис. 2. Динамика изменения интенсивности излучения с длиной волны 633 нм, прошедшего через кристалл $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{:Ca}$, при воздействии лазерного импульса наносекундной длительности на длине волны 532 нм

На временном интервале от 0 до 200 нс (см. рис. 2, *a*) динамику изменения оптического поглощения зафиксировать не удалось из-за большой импульсной помехи, наводимой от блока лазера, осуществляющего активную модуляцию добротности резонатора. На временном интервале от 200 до 1000 нс (см. рис. 2, *a*) нами наблюдалось ослабление проходящего через кристалл излучения He-Ne лазера, вызванное формированием дополнительного фотоиндуцированного поглощения в объеме кристалла. Здесь, в соответствии с известными моделями развития фотоиндуцированного поглощения света (см., например, [3–4]), происходит процесс рекомбинации электронов, фотовозбужденных в зону проводимости мощным импульсом, на ловушечные центры с сечениями ионизации, превышающими сечения фотоионизации глубоких доноров, с которых и происходит генерация неравновесных носителей заряда. Постоянную времени, характеризующую этот процесс рекомбинации, можно оценить из экспериментальных данных как $\tau_R \sim 800$ нс.

В дальнейшем, как следует из рис. 2, *б*, начинается процесс релаксации наведенного фотоиндуцированного поглощения, при котором большинство электронов, захваченных на ловушки, возвращаются на ионизированные донорные центры, с которых они были возбуждены. Релаксация таких наведенных изменений со сравнительно малым временем существования, как можно оценить из данных, представленных на рис. 2, *б*, происходит с постоянной времени $\tau_r \approx 0,2$ с.

Однако в кристаллах титаната висмута существует и наведенные лазерными импульсами изменения в оптическом поглощении, время релаксации которых измеряется сутками [5]. Для наблюдения таких изменений в работе [5] использовалось облучение кристалла лазерными импульсами в течение 1 ч (экспозиция ~ 300 Дж/см²). Как предполагается авторами [4], такие медленные процессы могут быть связаны с туннельными переходами электронов с ловушек на отделенные от них потенциальным барьером донорные центры с меньшим сечением фотоионизации.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что в процессе развития фотоиндуцированного поглощения света, вызванного мощными лазерными импульсами наносекундной длительности в кристалле титаната висмута, существуют процессы перераспределения электронов по донорным и ловушечным центрам с характерным временем, составляющим около 200 мс. Эксперименты также позволили оценить время рекомбинации электронов в титанате висмута как $\tau_R \approx 0,8$ мкс.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-81040_Бел_а), БРФФИ (грант № Ф06Р-200) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2006–2008 годы». Авторы

благодарны А.Л. Толстику и С.М. Шандарову за постановку задачи и полезные консультации.

Литература

1. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
2. *Шандаров С.М., Мандель А.Е., Казарин А.В. и др.* Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ // Изв. вузов. Физика. 2002. № 8. С. 29–34.
3. *Мандель А.Е., Плесовских А.М., Шандаров С.М. и др.* Фотоиндуцированное поглощение в кристаллах титаната висмута для узкополосного светового излучения // Изв. вузов. Физика. 2003. № 12. С. 48–54.
4. *Shandarov S.M., Polyakova L.E., Mandel A.E. et al.* Temperature dependences of optical absorption and its light-induced changes in sillenite crystals // Proc. SPIE. 2007. Vol. 6595. P. 124–131.
5. *Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г. и др.* Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм // Квантовая электроника. 2007. Т. 37, № 11. С. 1027–1032.

Резонансное туннелирование в нанокластерах Au на поверхности тонких пленок SiO₂/Si при исследовании методом комбинированной АСМ/СТМ

М.А. Лапшина

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород
lapshina-marina@yandex.ru

Resonant tunneling in combined STM/AFM of the Au nanoclusters on the SiO₂ films on the n⁺-Si substrates

М.А. Lapshina

University of Nizhny Novgorod, 603950, Nizhny Novgorod
lapshina-marina@yandex.ru

В последнее время большой интерес вызывают исследования металлических нанокластеров, как осаждённых на различные подложки [1], так и диспергированных в диэлектрических матрицах [2]. В таких системах наблюдаются эффекты кулоновской блокады, резонансного туннелирования и пр., характерные для наноструктур [3]. Практический интерес к подобным системам обусловлен перспективами создания на их основе одноэлектронных устройств, элементов памяти, нелинейно-оптических сред (так называемых метаматериалов) и пр.

Для изучения морфологии и электронных свойств нанокластеров на поверхности различных подложек широко используются методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). В [4] для визуализации и туннельной спектроскопии нанокластеров Au, сформированных внутри сверхтонкой (≈ 4 нм) плёнки SiO₂ на подложке Si методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), впервые применён метод комбинированной СТМ/АСМ. Поверхность плёнки SiO₂ сканировалась в режиме контактной АСМ, одновременно измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта между проводящим АСМ зондом и n⁺-Si подложкой. На ВАХ наблюдались ступени, связанные с кулоновской блокадой туннелирования электронов через нанокластеры Au диаметром ≈ 2 нм.

В настоящей работе методом комбинированной СТМ/АСМ исследованы электронные свойства нанокластеров Au, сформированных методом ИЛО на поверхности подложек n⁺-Si со слоем естественного окисла SiO₂, с последующим отжигом в сверхвысоком вакууме (СВВ). Нанокластеры Au на поверхности пленки SiO₂ (рис. 1, а) имели высоту $h=1\div 5$ нм, диа-

метр $D=3\div 15$ нм и поверхностную плотность $N_s \approx 2 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$. На токовом изображении поверхности (рис. 1, б) наблюдались участки повышенной проводимости (токовые каналы), связанные с туннелированием электронов из зонда в n^+ -Si подложку через кластеры Au.

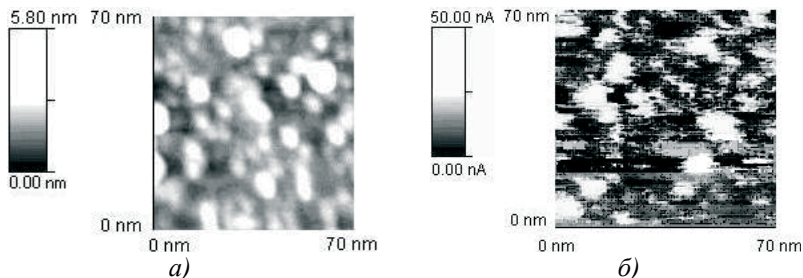


Рис. 1. ACM (а) и токовое (б) изображения нанокластеров Au/SiO $_2$ /n $^+$ -Si. $d_{Au} = 0,15$ нм. $T_A = 500$ °С. $V_g = 4,5$ В.

На ВАХ контакта p^+ -Si ACM зонда к нанокластерам Au, измеренных с помощью p^+ -Si зондов NSG-01 производства компании NT MDT, поверхность которых была покрыта естественным окислом, наблюдались пики, связанные с резонансным туннелированием электронов из состояний валентной зоны материала зонда (p^+ -Si) в состояния зоны проводимости материала подложки (n^+ -Si) через нанокластеры Au (рис. 2, а).

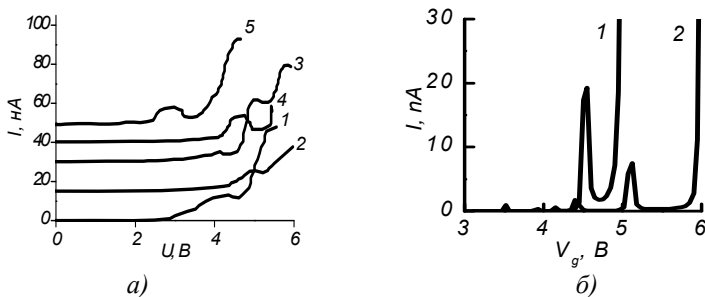


Рис. 2. ВАХ туннельного контакта p^+ -Si ACM зонда к нанокластерам Au на SiO $_2$ /n $^+$ -Si: а – эксперимент; б – расчёт. h , нм: 1 – 0,4; 2 – 0,5

В настоящей работе построена модель резонансного туннелирования в подобных структурах и рассчитаны их модельные ВАХ (рис. 2, б). Обычно при моделировании резонансно-туннельных структур для расчё-

та туннельной прозрачности системы потенциальных барьеров используют метод трансфер-матриц [5]. Данный подход применим при условии малых напряжений $V \ll E_b/e$, где E_b – характерная высота потенциальных барьеров в структуре, V – падение напряжения на них (рис. 3), e – заряд электрона. Однако он неприменим для объектов, исследованных в данной работе, поскольку в них туннелирование происходит в режиме сильного поля: $V \sim E_b/e$. В данной работе расчёт туннельной прозрачности двухбарьерной структуры $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{SiO}_2$ в сильном поле проводился на основе точного решения одномерного уравнения Шрёдингера.

На рис. 3 представлена зонная диаграмма контакта p^+ -Si ACM зонда к нанокластеру $\text{Au}/\text{SiO}_2/n^+$ -Si. Существенным является наличие слоя естественного окисла на поверхности p^+ -Si ACM зонда, который образует потенциальный барьер между p^+ -Si и материалом кластера. Подобную структуру можно рассматривать как некий гибрид туннельного МОП-диода [6] и резонансно-туннельного диода [7].

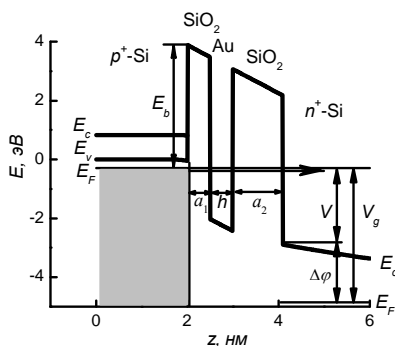


Рис. 3. Расчетная зонная диаграмма контакта p^+ -Si ACM зонда к нанокластеру $\text{Au}/\text{SiO}_2/n^+$ -Si. $V_g = 4,55$ В

Работа выполнена при поддержке CRDF (BRHE RUX0-001-NN-06) и Федерального агентства по образованию РФ (РНП 2.1.1.6055).

Литература

1. **Binns C.** Nanoclusters deposited on surface // Surface Science Reports. 2001. Vol. 44, № 1. P. 1.
2. **Heer W.A.** The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models // Rev. Mod. Phys. 1993. Vol. 65, № 3. P. 611–676.
3. **Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.** Основы наноэлектроники. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. С. 295.

4. *Антонов Д.А., Филатов Д.О., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю.* Исследование электронных свойств нанокластеров Au в SiO₂ методом комбинированной сканирующей туннельной/атомно-силовой микроскопии // Известия Академии наук: Серия физическая. 2007. Т. 71, № 1. С. 61–63.
5. *Weisbuch C., Vinter B.* Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications. New York: Academic Press, 1991. 73 p.
6. *Esaki L., Stiles P.J.* New type of negative resistance in barrier tunneling // Phys. Rev. Lett. 1966. Vol. 16, № 24. P. 1108.
7. *Esaki, L., Tsu R.* // IBM J. Res. Develop. 1970. Vol. 24. P. 61.

Модификации амплитудных спектров в детекторных структурах из арсенида галлия

М.А. Лелеков¹, Д.Г. Прокопьев², А.Н. Дучко¹

¹Томский государственный университет, Томск,

ayzen@mail.tomsknet.ru

²Томский политехнический университет.

Modifications of amplitude spectrums in GaAs-detectors

M.A. Lelekov¹, D.G. Prokopiev², A.N. Duchko¹

¹Tomsk State University 634034,

ayzen@mail.tomsknet.ru,

²Tomsk Polytechnic University

Координатные детекторы на основе полуизолирующего арсенида галлия, компенсированного хромом, используются в новейших рентгеновских аппаратах для регистрации квантов и формирования цифрового изображения [1].

В нашей работе установлена неизвестная ранее зависимость амплитуды выходного сигнала от места поглощения квантов. Был проведён эксперимент, в котором узким пучком света сканировали вдоль сечения прибора. Поток фотонов, созданный с помощью импульсного источника ионизирующего излучения проходил через коллиматор, откуда выходил в виде параллельного пучка квантов. В качестве источника излучения использовался красный светодиод. В эксперименте детектор перемещали относительно коллиматора, что обеспечивало сканирование пучка квантов вдоль сечения прибора. При проведении измерений использовался коллиматор, размер щели которого был равен 200 μm . Сигнал с детектора измерялся на цифровом осциллографе. Экспериментальные образцы детекторов изготавливались из полуизолирующего арсенида галлия с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^9 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ и толщиной $d = 0,9 \text{ mm}$. Результаты эксперимента представлены на рис. 1. Мы обнаружили, что выходной сигнал с детектора зависит от координаты точки поглощения квантов в рабочей области, а именно, сигнал тем больше по амплитуде, чем ближе точка поглощения кванта к катоду.

Данный эффект можно использовать для реализации приборов с улучшенными параметрами, а нахождение этих параметров возможно только при математическом моделировании работы приборов.

Целью работы явилось решение задачи, направленной на установление оптимальных параметров детекторов путём проведения теоретических расчетов.

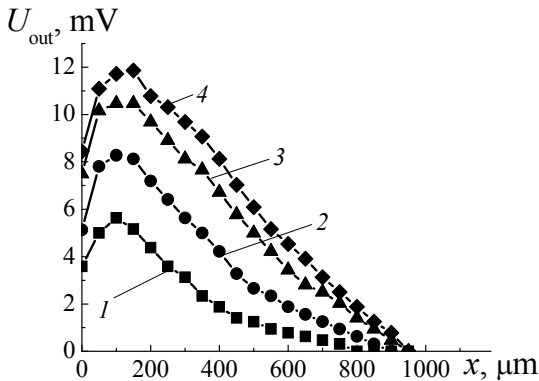


Рис. 1. Измеренная амплитуда выходного сигнала с детектора от положения центра коллиматора с размером щели 200 μm при напряжениях на приборе: 1 – 50V, 2 – 100V, 3 – 200 V, 4 – 250 V

Предположим, перпендикулярно сечению прибора толщиной d падает поток рентгеновских квантов. Кванты облучают только часть сечения прибора размером d_1 . При большом количестве квантов сигналы от каждого кванта различаются по амплитуде. Существует некоторая, заданная природой вероятность получить сигнал той или иной амплитуды. Распределение числа квантов $N(W)$ от амплитуды сигнала, зафиксированной детектором и пересчитанной в энергию кванта W , называется амплитудным спектром. Формула для амплитудного спектра полупроводникового детектора получена в работе [2]. Для нашего случая эта формула будет выглядеть следующим образом:

$$N(W) = \int_0^{d_1} \left[\frac{1}{d_1 \sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(W - W_0\eta(x))^2 / 2\sigma^2\right] \right] dx, \quad (1)$$

где $\eta(x)$ нелинейная функция, зависящая от геометрических размеров прибора и параметров материала, W_0 – энергия квантов, x – координата. Зависимость $N(W)$ зависит от многих факторов: подвижности, времени жизни носителей заряда, напряженности электрического поля E , величин d и d_1 . Наша задача состояла в том, чтобы расчетным путем проверить экспериментальные данные о том, что можно увеличить выходной сигнал с детектора за счет увеличения величины d , а также установить оптимальные параметры прибора для получения максимального выходного сигнала. Амплитуда суммарного сигнала W_Σ от всех квантов может быть записана как:

$$W_{\Sigma} = \int_0^{W_{\max}} WN(W)dW. \quad (2)$$

Расчет амплитудных спектров проводился численными методами. В результате расчетов было показано, что зависимость выходного сигнала от толщины d имеет максимум. Поиск этого максимума чрезвычайно важен при конструировании реальных приборов, предназначенных для цифровых рентгеновских аппаратов. Рис. 2 иллюстрирует рассчитанную форму амплитудных спектров, а на рис. 3 показаны результаты расчетов нормированной зависимости W_{Σ} от толщины при разных величинах E .

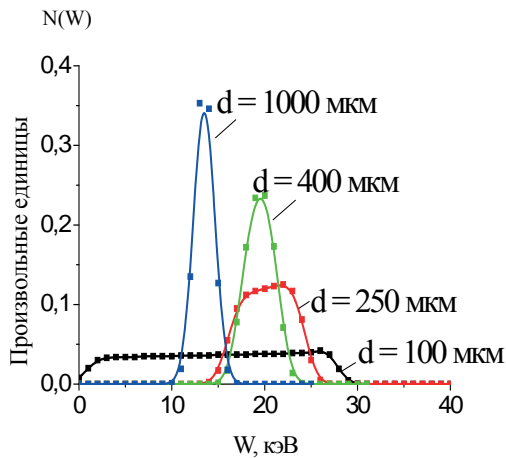


Рис. 2. Форма амплитудных спектров в зависимости от толщины d

Установлено, что в точке максимума амплитуда выходного сигнала в зависимости от параметров может быть в 1,5 раза выше, чем в точке, где $d = d_1$. В работе также расчетным путём подтверждено наличие экспериментально обнаруженного нами эффекта, о котором говорилось выше и доказана возможность увеличения выходного сигнала в детекторе при неизменной толщине облучения d_1 за счет выбора оптимальной толщины самого прибора d . Показана возможность модификации амплитудных спектров детекторов из арсенида галлия путём выбора соответствующих геометрических размеров прибора.

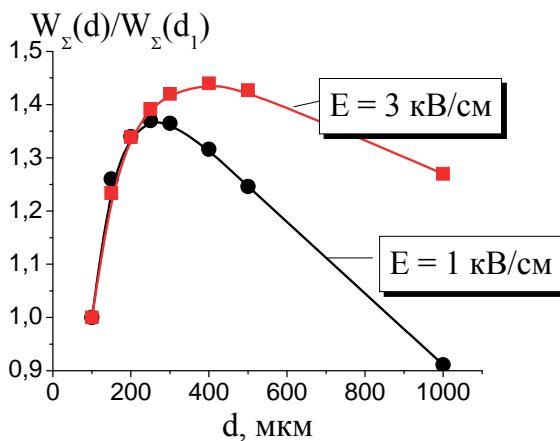


Рис. 3. Зависимость нормированного выходного сигнала от толщины d при разных напряженностях электрического поля

Литература

1. *Ayzenshtat G.I., Babichev E.A., Baru S.E., et al.* // Nucl. Instr. and Meth. 2003. A. 509. P. 268–273.
2. *Trammel R., Walter J.F.* // Nucl. Instr. and Meth. 1969. A.76. P. 317.

Электронно-микроскопическое исследование образования наночастиц серебра на поверхности микрокристаллов AgBr

Т.В. Морозова

Кемеровский государственный университет, 650065, Кемерово
morozova-tania@mail.ru

Electron-microscope investigation of silver particle formation on the AgBr surface

T.V. Morozova

Kemerovo State University, 650065, Kemerovo
morozova-tania@mail.ru

В последние годы одним из приоритетных направлений исследований являются нанообъекты, а частности наноразмерные частицы металлов, свойства которых существенным образом отличаются от свойств, присущих объёмным металлам, благодаря чему в материалах, содержащих наночастицы металлов, обнаружен ряд уникальных физических эффектов [1]. Например, для многих металлов при переходе в наносостояние существенно изменяются механические, электрические, магнитные, оптические и химические свойства. Это позволяет усиливать или ослаблять известные свойства металлов, а также создавать совершенно новые металлосодержащие материалы с необычными, до сих пор неизвестными свойствами. Поэтому металлические частицы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, в химии они используются в качестве катализаторов и как основа для получения нанокompозитов, в физике – для записи информации, преобразования и отражения излучений различной энергии. В наноразмерном диапазоне практически любой материал проявляет уникальные свойства, например, известно, что ионы серебра обладают антисептической активностью.

Успехи в научных исследованиях и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от методов их получения и исследования.

В связи с этим в последние годы большой интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения наноматериалов и изучением их свойств (в том числе и наночастицы серебра). Известно, что основными характеристиками частиц, определяющими их свойства, при одинаковом химическом составе являются структура, размер, форма и состояние поверхности.

Проведенные нами исследования показали возможность получения наночастиц серебра при изменении ионного равновесия в системе микро-

кристаллы AgBr-раствор. Учитывая общий характер процессов, приводящих к разложению бинарных соединений в этих условиях (изменение ионного равновесия на границе кристалл – окружающая среда), а также практическое значение наночастиц на основе металлов, задачи исследования закономерностей образования наноструктур в этих условиях актуальны, как в научном, так и в практическом плане.

Метод электронной микроскопии позволяет не только получать изображения наноразмерных объектов, но и получать информацию о их структуре и размере.

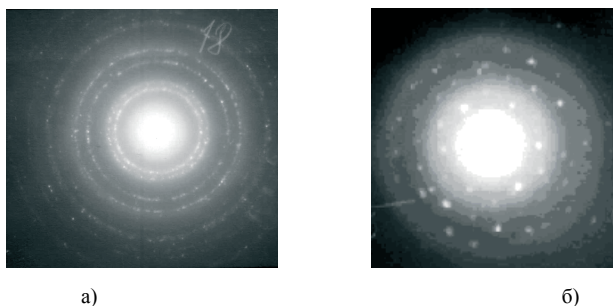


Рис. 1. Электронограмма наночастиц серебра, полученных на поверхности МК AgBr: а) после восстановления с предварительной засветкой; б) после восстановления

Для исследования закономерностей формирования и роста частиц серебра на ориентированной кристаллической поверхности были использованы микрокристаллы (МК) AgBr октаэдрической и кубической формы различных размеров (от 0,7 до 1,5 мкм). Таким образом, на основании полученных данных можно судить о природе центров концентрирования. Оказалось, что для всех исследовавшихся образцов дифракционная картина от наночастиц серебра одинакова (полученные электронограммы имеют вид колец с рефlekсами, что соответствует дифракции от поликристаллической структуры (рис. 1), но от более крупных частиц текстурные дужки на кольцах электронограмм стягиваются (рис. 1, б), что свидетельствует об увеличении количества ориентированных зерен. Дифракционные картины, полученные от частиц, образованных после восстановления с предварительной засветкой, содержат слабовыраженные текстурные максимумы, что указывает на ориентационный рост некоторых зерен (рис. 1, а).

В представленной работе также проведен статистический анализ закономерностей распределения формирования частиц серебра на поверхности МК AgBr (111), AgBrI (111) и AgBr (100). Изучение закономерностей фор-

мирования частиц серебра на поверхности МК проводили после восстановления, а также после осаждения серебра в вакууме. МК засвечивали и восстанавливали после освобождения от желатины. Поверхность подготовленных образцов МК исследовали с помощью угольных реплик.

Просмотр реплик проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125.

Для изучения закономерностей распределения частиц серебра на поверхности МК AgBr и AgBr(I) был проведен статистический анализ.

Если предположить, что распределение частиц металла на поверхности МК носит случайный характер, то по формуле Пуассона можно определить вероятность P_m обнаружения m кластеров на любом элементе ΔS поверхности:

$$P_m = \frac{N^m \exp(-N)}{m!}, \quad (1)$$

где N – ожидаемое число кластеров в элементе поверхности ΔS .

При исследовании закономерностей распределения частиц серебра на поверхности МК, более ценную информацию можно получить при изучении распределения частиц по расстоянию между ними. Две частицы можно считать ближайшими соседями, если:

- а) в радиусе r от рассматриваемой частицы не должно находиться частиц;
- б) в пределах $r+dr$ должна находиться одна частица.

Тогда распределение по расстояниям между ближайшими соседними частицами следующим образом:

$$P_r dr = P_0 P_1 = 2\pi r N_0 \exp(-\pi r^2 N_0) dr, \quad (2)$$

где P_r – распределение по расстояниям между ближайшими соседними частицами; r – расстояние между частицами.

Результаты статистической обработки представлены на рис. 2. В виде гистограмм, на графиках представлены экспериментально полученные распределения вероятности $P_r dr$, сплошными линиями показаны распределения, построенные с использованием (2).

Можно отметить, что в случае вакуумного осаждения Ag наблюдается довольно хорошее соответствие между экспериментально полученным и ожидаемым распределением (рис. 2, а). Это является доказательством того, что активные центры, где формируются частицы металла, распределены на поверхности случайным образом. Для случая фотографического декорирования (рис. 2, б) наблюдается сдвиг теоретической кривой. Это связано с тем, что на поверхности есть как активные так и не активные области. Так, например, в случае с МК AgBr (100) наблюдается неболь-

шой сдвиг теоретической кривой в сторону больших расстояний (т.к. частицы располагаются как на углах, так и на грани МК). Для МК AgBr (111) – сдвиг в сторону меньших расстояний (т.к. в области вблизи ребер нет частиц). Для МК AgBrI (111), (рис. 2, б) – сдвиг в сторону больших расстояний (здесь частицы восстановленного серебра локализованы преимущественно на границах зерен, поэтому в данном случае мы можем говорить о вероятности обнаружения m кластеров в произвольно выбранном линейном элементе L).

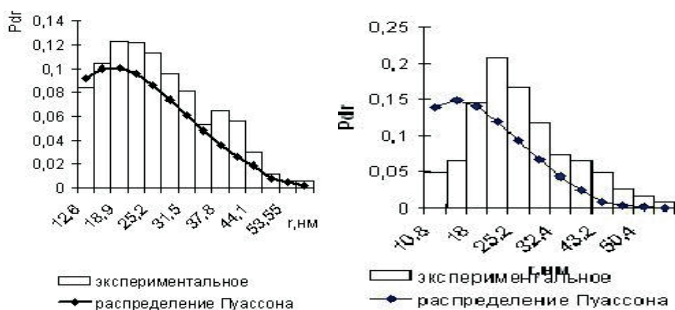


Рис. 2. Распределение по расстояниям между ближайшими соседними частицами металла на поверхности МК AgBrI (111). Декорирование поверхности: а) осаждением Ag в вакууме; б) фотолиз и восстановление

Таким образом, статистический анализ, выполненный в данном исследовании, выявляет случайное распределение активных мест образования наночастиц серебра на МК AgBr(111), AgBr (100) и AgBr I(111) после декорирования вакуумным осаждением серебра, а также для AgBr(111) после фотографического декорирования. Это, несомненно, важный результат, т.к. касается энергетики поверхностных состояний материала. В тоже время случайное распределение кластеров восстановленного серебра показывает, что образование и рост центров концентрирования не изменяет условий образования других центров в процессе экспозиции. Кроме того, любое кластер – кластерное взаимодействие должно приводить к распределению, отличающемуся от случайного распределения соответствующего закону Пуассона.

Литература

1. Хасин А.В. Механизм и кинетика окисления этилена на серебре // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 1. С. 42–53.

Пространственное размещение структурных подрешеток в кристаллах со структурой AIPS₄

Е.В. Николаева

Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово

Elena_eruk@mail.ru

Spatial allocation of structural sublattices in crystalline structures AIPS₄

E.V. Nikolaeva

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo

Elena_eruk@mail.ru

Любое кристаллическое соединение, состоящее из двух и более химических элементов, можно построить путем вложения друг в друга трансляционно совместимых подрешеток Бравэ одинаковых или различных сингоний. Простейшими классическими примерами кристаллов, состоящих из подрешеток одинакового типа Бравэ, могут служить кристаллы со структурой каменной соли, алмаза, сфалерита, а из подрешеток различного типа Бравэ – кристаллы флюорита и антифлюорита.

Представление кристаллов в виде совокупности подрешеток различного типа Бравэ позволяет описать имеющуюся в них дополнительную, «скрытую» симметрию и предсказать вызванные ею особенности некоторых физических и физико-химических свойств кристаллов, что находит свое подтверждение при анализе зонных спектров данных кристаллов [1], химической связи в них [2] и других физических и физико-химических свойств. Так, донорная и акцепторная проводимости связаны с разными подрешетками; ионная проводимость, химические реакции и другие процессы часто обусловлены одной из подрешеток, когда другие играют роль остова или катализатора.

Ранее была решена задача определения возможных вариантов сочетания подрешеток Бравэ в кристаллах, учитывая их трансляционную совместимость [3]. Учет полной пространственной симметрии кристалла, выраженной в **пространственной группе (ПГ)**, позволяет дополнительно к этому определить все возможные варианты пространственного размещения подрешеток Бравэ того или иного типа в избранной ПГ.

Наборы соответствующих векторов смещения подрешеток представляют собой обобщение системы эквивалентных кристаллографических позиций. В настоящее время на кафедре теоретической физики КемГУ начата работа по составлению соответствующего кристаллографического

справочника для всех 230 ПГ. Уже получены результаты для ПГ триклинной и моноклинной сингоний, а также для кристаллов простого ромбического типа Бравэ.

В базе данных Crystal Lattice Structures [4] среди кристаллических соединений простого ромбического типа были найдены кристаллы с различающимся типом подрешеток Бравэ: FeS_2 , AlPS_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, CaTiO_3 . Данная работа посвящена группе кристаллов со структурой AlPS_4 : MPS_4 ($M = \text{In, Ga, Al, V}$).

Поверхностная протравка серой полупроводников рассматривается в технологии полевых транзисторов со структурой «металл-диэлектрик-полупроводник» как способ протравки, альтернативный окислению поверхностей полупроводников. InPS_4 представляет интерес в связи с его возможным присутствием в тонких пленках, образуемых при поверхностная протравке поверхностей InP . Подобную ситуацию можно ожидать и в полупроводниках GaP и AlP , учитывая наличие легко образуемых сульфидов MPS_4 [5].

Данные кристаллы имеют простую ромбическую решетку, ПГ № 16 (D_2^1).

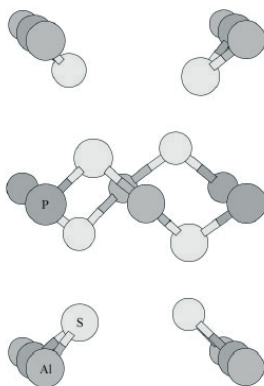


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла со структурой AlPS_4

Базисные векторы из [4] имеют вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1 &= (0; 0; 0) - \text{Al-I (1a)} \\ \mathbf{B}_2 &= (0; b/2; 0) - \text{P-I (1c)} \\ \mathbf{B}_3 &= (0; 0; c/2) - \text{P-II (1d)} \\ \mathbf{B}_4 &= (a/2; 0; c/2) - \text{Al-II (1f)} \\ \mathbf{B}_5 &= (x_1; y_1; z_1) - \text{S-I (4u)} \\ \mathbf{B}_6 &= (-x_1; -y_1; z_1) - \text{S-I (4u)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_7 &= (-x_1; y_1; -z_1) - \text{S-II (4u)} \\ \mathbf{B}_8 &= (x_1; -y_1; -z_1) - \text{S-II (4u)} \\ \mathbf{B}_9 &= (x_2; y_2; z_2) - \text{S-II (4u)} \\ \mathbf{B}_{10} &= (-x_2; -y_2; z_2) - \text{S-II (4u)} \\ \mathbf{B}_{11} &= (-x_2; y_2; -z_2) - \text{S-II (4u)} \\ \mathbf{B}_{12} &= (x_2; -y_2; -z_2) - \text{S-II (4u)} \end{aligned}$$

Подрешетки Al с базисными векторами \mathbf{V}_1 и \mathbf{V}_4 совмещены в одну базоцентрированную подрешетку, при этом пространственные периоды подрешетки и кристаллической решетки совпадают. При теоретическом расчете данного возможного сочетания кристаллической решетки и подрешетки на основе метода из [6] получены следующие векторы смещения: $(n_1(a/2l), n_2(b/2m), n_3(c/2n))$, где l, m, n – целые числа, связывающие пространственные периоды подрешеток с соответствующими периодами кристалла: $a_s = a/l, b_s = b/m, c_s = c/n$ (в данном кристалле $l=m=n=1$), n_i – целые числа, определяющие положения подрешеток. Реально полученные имеющиеся в кристалле базисные векторы \mathbf{V}_1 и \mathbf{V}_4 получаются из векторов смещения как частный случай при следующих значениях параметров: 1) $n_1=n_2=n_3=0$ и 2) $n_1=n_3=1, n_2=0$, соответственно.

Подрешетки P с базисными векторами \mathbf{V}_2 и \mathbf{V}_3 также совмещены в одну базоцентрированную подрешетку, при этом пространственные периоды подрешетки и кристаллической решетки совпадают. При теоретическом расчете данного возможного сочетания кристаллической решетки и подрешетки получены следующие векторы смещения: $(n_1(a/2l), n_2(b/2m), n_3(c/2n))$ (в данном кристалле $l=m=n=1$). Реально полученные имеющиеся в кристалле базисные векторы \mathbf{V}_2 и \mathbf{V}_3 получаются из векторов смещения как частный случай при следующих значениях параметров: 1) $n_1=n_3=0, n_2=1$; 2) $n_1=n_2=0, n_3=1$, соответственно.

Восемь подрешеток S совпадают по своему типу и пространственным периодам с кристаллической решеткой, при этом они сгруппированы в 2 блока (S-I и S-II) по четыре симметрично эквивалентные подрешетки.

Литература

1. *Басалаев Ю.М., Журавлев Ю.Н., Кособуцкий А.В., Поплавной А.С.* Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в оксидах и сульфидах щелочно-земельных металлов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, № 5. С. 826–829.
2. *Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С.* Распределение валентной электронной плотности в преимущественно ионных кристаллах с различающимися подрешетками Браве // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, № 1. С. 37–41.
3. *Поплавной А.С., Силинин А.В.* Подрешетки в кристаллах // Кристаллография. 2005. Т. 50, № 5. С. 782–787.
4. База данных «Crystal Lattice Structures» в Интернет на сайте <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>
5. *Bolcatto P.G., Garcia E.A., Sferco S.J.* Electronic structure of MPS₄ (M = In, Ga, Al, and V) compounds // Phys. Rev. B. 1994. Т. 49, № 24. С. 17432–17435.
6. *Поплавной А.С., Силинин А.В.* Подрешетки в кристаллах низкосимметричных сингоний // Известия вузов. Физика. 2007. Т. 50, № 4. С. 55–62.

**Исследование рельефа и поверхностного потенциала
эпитаксиальных пленок GaAs методом
атомно-силовой микроскопии**

В.А. Новиков, И.В. Ивонин, В.Г. Божков¹, Н.А. Торхов¹

Томский государственный университет, 634050, Томск

¹ОАО “Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов”,

634050, Томск

novikovvadim@mail.ru

**AFM study of the surface relief and surface potential
of epitaxial GaAs films**

V.A. Novikov, I.V. Ivonin, V.G. Bozhkov¹, N.A. Torhov¹

Tomsk State University, 634050, Tomsk

¹PC “Research institute of the semiconductor devices” 634050 Tomsk

novikovvadim@mail.ru

Для получения высококачественных полупроводниковых приборов необходимо создавать достаточно чистые и однородные поверхности большой площади. Так как в производственных условиях создание атомарно гладких и чистых поверхностей встречает ряд трудностей, то ведется поиск эффективных методов обработки поверхностей, которые позволят создавать приборы с заданными характеристиками. За последние десятилетия были разработаны методики контроля состояния поверхности как в процессе роста (in situ методы), так и после (ex situ методы). В настоящее время получили широкое распространение методы сканирующей зондовой микроскопии. Данные методы позволяют проводить экспресс анализ морфологии и других характеристик поверхности.

Атомно-силовая микроскопия относится к классу зондовой микроскопии. Данная методика получила широкое распространение, благодаря тому что она не требует специальной подготовки образцов для исследования и позволяет изучать материалы любого типа: проводники, полупроводники, диэлектрики. Современные атомно-силовые микроскопы параллельно с получением морфологии поверхности могут изучать и другие характеристики поверхности: однородность проводимости, поверхностный потенциал, изменение емкости и магнитных доменов на поверхности и т.д. Методами атомно-силовой спектроскопии можно получать локальные вольт-амперные характеристики, толщину адгезионного слоя и величину адгезионных сил.

В данной работе исследовались структуры n-p⁺-GaAs:Sn (100), созданные методом МОС-гидридной эпитаксии, толщина эпитаксиального

слоя составляла 0,3 мкм, концентрация легирующей примеси в n-слое $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Структуры проходили “стандартный” технологический маршрут обработки (маршрут 1), включающий в себя предварительную химическую очистку, состоящую из последовательных обработок в моноэтанолamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$), диметилформамине ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$) и изопропиловом спирте (ИПС, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Для удаления собственных окислов использовали декапировку: пластины обрабатывались в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:10$ ($\text{pH} = -0,5$); в течение 10 с с последующей промывкой в деионизованной воде в течение 30 с. После этого плазмохимическим способом наносили защитный слой оксида кремния. Затем производили формирование омического контакта (ОК): удаление подпылов со стороны подложки в 5% растворе HF; травление подложки 30 мкм в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$; промывка в деионизованной воде 30 с; электрохимическое осаждение GeNi 0,2 мкм; отжиг в атмосфере H_2 5 мин при 450 °С; электрохимическое осаждение Au 0,2 мкм. Далее удаляли SiO_2 5% раствором HF, с последующей декапировкой в течение 10с и промывкой в ИПС. Маршрут 2 отличался от первого финальной обработкой, вместо декапировки использовали «аммиачную обработку», которая включала в себя обработку пластины в концентрированном (25%) водном растворе HN_4OH ($\text{pH} = 12$) и промывку в ИПС.

Исследования проводились с применением атомно-силового микроскопа «Solver HV», производства НТ-МДТ, г. Зеленоград. Изучали морфологию поверхности и распределение поверхностного потенциала. Измерения проводили при нормальных условиях, в полуконтактном режиме, для измерения поверхностного потенциала применялась двухпроходная методика – «Kelvin mode», с использованием Si-кантилеверов, покрытых проводящим слоем $\text{W}_2\text{C} - \text{NSG10}/\text{W}_2\text{C}$, производства компании НТ-МДТ.

На рис. 1 представлено АСМ изображение поверхности GaAs, прошедшей маршрут № 1, распределение поверхностного потенциала и профили их поперечного сечения. Из рис. 1, *a* видно, что поверхность равномерно покрыта холмиками размером порядка $50 \div 100$ нм в диаметре и имеет развитый рельеф. Рассмотрение поверхности при меньшем увеличении показывает, что она состоит из более крупных островков диаметром $100 \div 500$ нм, покрытых более мелкими холмиками, видимыми на рис.1а. Из сравнения рис. 1, *a* и *b* видно, что поверхностный потенциал повторяет рельеф.

На рис. 2 представлено АСМ изображение поверхности GaAs, прошедшей маршрут № 2 и распределение поверхностного потенциала, а также профили их поперечного сечения.

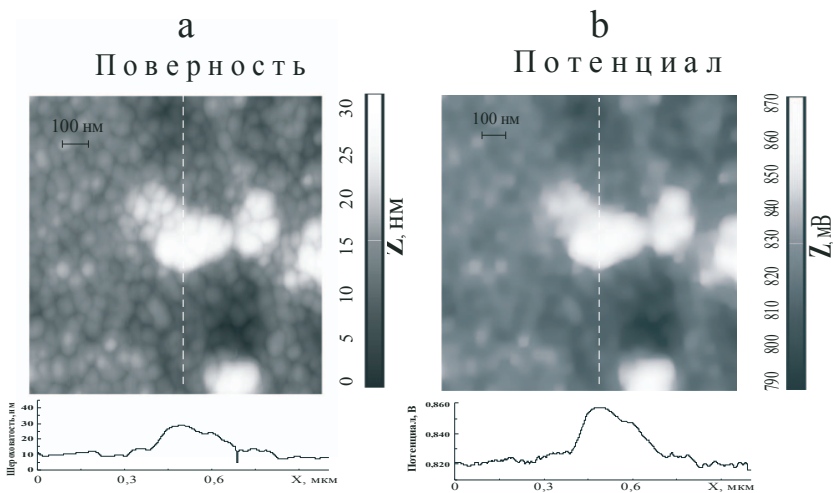


Рис. 1. АСМ изображение $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ поверхности GaAs прошедшей маршрут № 1: *a* – пространственный рельеф и его поперечное сечение, *b* – распределение поверхностного потенциала и его поперечное сечение

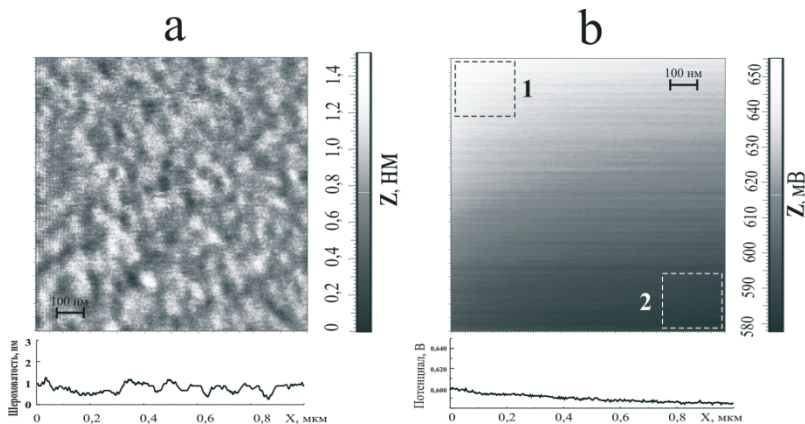


Рис. 2. АСМ изображение $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ поверхности GaAs прошедшей маршрут № 2: а) пространственный рельеф и его поперечное сечение, б) распределение поверхностного потенциала и его поперечное сечение

Видно (рис. 2, *a*), что поверхность более гладкая на наноуровне, а максимальный перепад по высоте составляет порядка 1,5 нм. Распределение поверхностного потенциала не повторяет рельеф и можно говорить, что он однороден. Изменение значения потенциала в областях 1 и 2 на рис. 2, *b* возможно связано с дефектами пьезокерамики, из которого сделан пьезосканер прибора.

Из сравнения поверхностей подготовленных по маршруту № 1 и № 2 видно, что материал прошедший маршрут № 2 дает более гладкую поверхность на нано- и микроуровне. Следовательно, для получения более ровной и однородной границы металл-полупроводник целесообразней использовать маршрут № 2. Так же видно, что при “аммиачной обработке” значение поверхностного потенциала меньше примерно на 0,2 В.

Рассматривая поверхность, полученную по маршруту № 1, можно говорить о фрактальном характере формирования морфологии поверхности.

Литература

1. *Alperovich V.L., Tereshchenko O.E., Rudaya N.S., Sheglov D.V., Latyshev A.V., Terekhov A.S.* // Appl. Surf. Sci. 2004. № 235. P. 249.
2. *Божков В.Г., Вилисова В.В., Куркан К.И., Малаховский О.Ю., Табакаева Т.М.* // Электронная промышленность. 1993. № 9. С. 82.
3. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: РАН Институт физики микроструктур, 2004.
4. *Мокроусов Г.М.* Перестройка твёрдых тел на границах твёрдых фаз. Томск: Изд-во Томск ун-та, 1990.
5. *Rhoderick E.H. and Williams R.H.* Metal-semiconductor contacts. 2nd ed. Clarendon: Oxford, 1988.

**Исследование поверхностного потенциала
полупроводниковых структур с барьером Шоттки
методом атомно-силовой микроскопии**

В.А. Новиков, Ю.Н. Назарчук
Томский государственный университет, 634050, Томск
Novikovvadim@mail.ru

**AFM study of the surface potential of semiconductor structure
with Schottky-barrier**

V.A. Novikov, J.N. Nazharchuk
Tomsk State University, 634050, Tomsk
Novikovvadim@mail.ru

В последние годы произошел большой прогресс в сканирующей зондовой микроскопии [1]. Наиболее широкое применение получила атомно-силовая микроскопия (АСМ), благодаря простоте работы и невысоким требованиям к подготовке образца для исследований [2]. Поэтому в настоящее время данная методика широко используется для экспресс-анализов и исследований в различных областях науки. Наряду с получением изображения морфологии поверхности данная методика позволяет получать дополнительные характеристики: поверхностный потенциал, распределение магнитных доменов, проводимость поверхности, измерять адгезионные силы поверхности, вольт-амперные характеристики на наноуровне. Атомно-силовая микроскопия является весьма информативным методом изучения поверхностных характеристик полупроводниковых материалов и структур, изготовленных на их основе. Известно достаточное количество работ, посвящённых АСМ исследованию морфологии поверхности полупроводниковых структур. Экспериментальные данные об электрических характеристиках поверхности (поверхностный потенциал) весьма ограничены и носят, как правило, качественный характер [4, 5].

В данной работе с применением метода атомно-силовой микроскопии были проведены исследования морфологии поверхности и электрических характеристик полупроводниковых структур с барьером Шоттки, созданных на подложках из GaAs. Измерения проводили с помощью АСМ «Solver HV» производства компании НТ-МДТ. Исследовались полупроводниковые структуры с БШ различной толщины и диаметра металлизации: диаметр диодов изменялся от 3 до 30 мкм, а толщина металлизации в пределах 20–1200 нм. Барьер формировался электрохимическим осаждением золота на предварительно подготовленную поверхность полупро-

водника. В процессе измерений были получены изображения морфологии поверхности и поверхностный потенциал (рис. 1, 2).

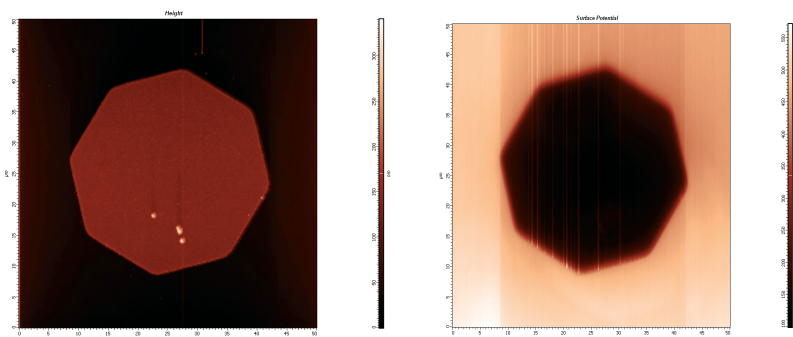


Рис. 1. Рельеф и распределение поверхностного потенциала: толщина металлизации 100 нм, диаметр диода 30 мкм

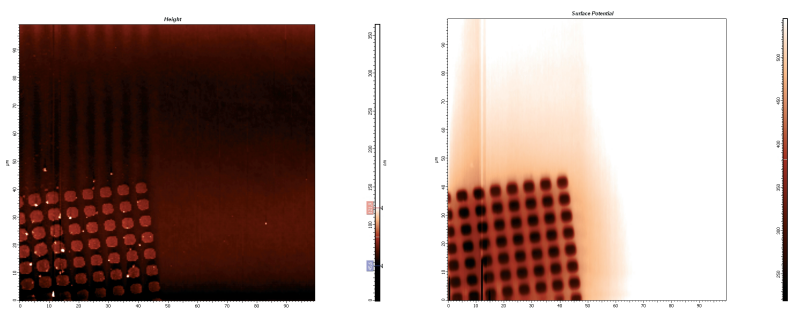


Рис. 2. Рельеф и распределение поверхностного потенциала 20 нм, диаметр диодов 3 мкм

Были получены зависимости величины перепада поверхностного потенциала на границе металл-полупроводник (М-П) от толщины и размера созданного барьера. Из рис. 3 видно, что с увеличением толщины металлизации величина перепада поверхностного потенциала линейно возрастает до толщины контакта порядка 200 нм, а далее практически не изменяется. Из рис. 4 видно, что с увеличением размера диода величина измеряемого поверхностного потенциала в области барьера возрастает по закону, близкому к линейному.

Как известно, при измерении поверхностного потенциала на металлах получаемая величина является разностью работ выхода между металлом иглы и образца и не должна зависеть от толщины металлизации [6].

Поскольку наши зависимости показывают изменение поверхностного потенциала в области барьера от толщины металлизации, то это можно объяснить тем, что поле, создаваемое вокруг кантилевера, возбуждает в слоях под металлом дополнительный заряд. Таким образом, с уменьшением толщины металлизации, глубина полупроводника на которую воздействует электрическое поле, увеличивается, что приводит к изменению положения уровня Ферми в полупроводнике и, следовательно, работы выхода.

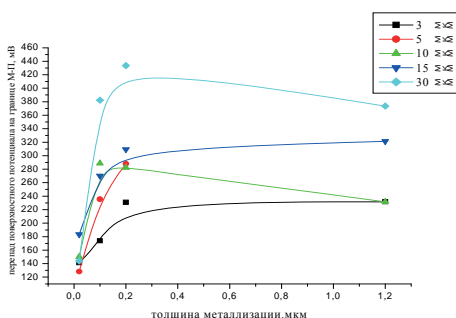


Рис. 3. Зависимость перепада поверхностного потенциала на границе М-П от толщины металлизации

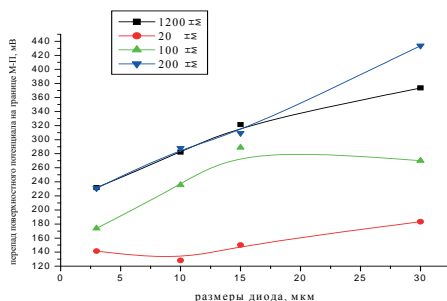


Рис. 4. Зависимость перепада поверхностного потенциала на границе М-П от размера диода

Увеличение поверхностного потенциала в надбарьерной области с увеличением диаметра металлизации (размера диода) может быть обусловлено взаимным влиянием диодов.

Литература

1. **Миронов В.Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии: Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2005.
2. **Быков В.А.** Приборы и методы сканирующей зондовой микроскопии для исследования и модификации поверхности: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИИФП, 2000.
3. **Болжков В.Г., Торхов Н.А., Ивоин И.В., Новиков В.А.** Исследование свойств поверхности арсенида галлия методом сканирующей атомно-силовой микроскопии // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42, вып. 5. С. 546–554.
4. **Анкудинов А.В., Котельников Е.Ю., Канцельсон А.А., Евстигнев В.П., Титков А.Н.** Микроскопия электрических сил на сколах полупроводниковых лазерных диодов // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, вып. 7.
5. **Зи С.М.** Физика полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1973. 655 с.
6. **Родерик Э.Х.** Контакты металл-полупроводник: Пер. с англ. / Под ред. Г.В. Степанова. М.: Радио и связь, 1982.

Исследование температурной зависимости проводимости аморфных полупроводников

А.В. Перминов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150000, Ярославль
avperminov@inbox.ru

Research of temperature-dependence of amorphous semiconductor conductivity

A. V. Perminov

Yaroslavl State University, 150000, Yaroslavl
avperminov@inbox.ru

При разработке различных электронных устройств с использованием технологий нанoeлектроники, в которых проявляются эффекты переключения, памяти, гигантского магнитосопротивления возникает необходимость для интерпретации полученных физических свойств исследовать механизмы переноса электрических зарядов в аморфных полупроводниковых материалах. Одним из важнейших методов исследования физических процессов, ответственных за указанные свойства является изучение температурной зависимости проводимости материалов.

Металлическая проводимость. В случае мелких дефектов, таких как донорные примеси, индивидуальный локализованный уровень которых близок к краю зоны проводимости, примесная полоса, сформированная таким образом, может быть настолько широкой, что перекрывается с зоной проводимости. Проводимость становится металлической, поскольку зона (примесная зона плюс зона проводимости) заполнена лишь частично.

Прыжковая проводимость. При достаточно низкой температуре носители не могут возбуждаться в валентную зону или в зону проводимости и остаются замороженными на своих начальных узлах. Примесная зона, образованная легирующей примесью, оказывается полностью заполненной, если некоторые примеси не скомпенсированы глубокими дефектами. Прыжковую проводимость можно наблюдать, во-первых, когда температура достаточно низкая, так что носители не возбуждаются в зону; во-вторых, когда концентрация дефектов (или примесей) достаточно велика и вероятность прыжков не будет пренебрежимо малой; в-третьих, когда дефекты частично компенсированы, так что есть пустые центры, на которые могут прыгать носители. Прыжковая проводимость наблюдается в германии и кремнии в области 10-1 К.

Туннельная проводимость. Явление переноса состоит в прохождении электронов через тонкие пленки изолятора. Одна из систем, на которой изучались такие эффекты, изготавливается путем осаждения слоя проводника на стеклянную подложку, окисления проводника в течение нескольких минут и затем осаждения второго слоя проводника на первый. Такая пленка получается непрерывной, таким образом два слоя проводника не находятся в электрическом контакте, но если между ними приложено электрическое напряжение, то возникает ток, который оказывается пропорциональный приложенному напряжению. Такое же поведение следовало бы ожидать, если бы пленка не была сплошной и ток проходил через небольшие перемычки. Однако если металлы сделать сверхпроводящими, становится ясно, что ток переносится с помощью механизма туннелирования. При рассмотрении волновой функции зоны проводимости одного из слоев проводника, мы увидим, что в месте контакта с окислом она не обращается в ноль скачком. Можно ожидать, что в пленке окисла волновая функция экспоненциально будет затухать. Тогда на противоположной стороне пленки окисла она все же будет иметь конечное значение, поэтому электрон может проникнуть во второй слой.

Для исследования температурной зависимости проводимости полупроводников была разработана измерительная ячейка, позволяющая изменять температуру образца от 373 до 140 К.

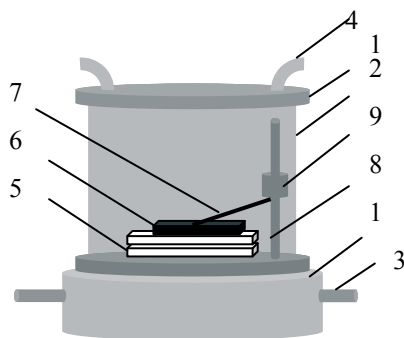


Рис. 1. Ячейка для исследования температурной зависимости проводимости тонких пленок

Ячейка позволяет изменять температуру исследуемого образца от 373 до 140 К, благодаря термоэлектрическим модулям (5), работающим на эффекте Пельтье. Для получения более широкого диапазона температур

исследования образца нами была выбрана схема с двумя термоэлектрическими модулями, расположенными друг на друге. При каскадировании термоэлементов увеличивается холодопроизводительность установки и разница температур между холодной и горячей сторонами модуля. По сути элемент Пельтье является своеобразным тепловым насосом. При использовании модуля Пельтье необходимо обеспечить эффективный отвод тепла с его горячей стороны с помощью теплообменника, здесь надо учесть, что придется отводить не только «перекачиваемую» теплоту, но и добавляемую (примерно 50%) самим модулем. Поскольку в установке используются модули суммарной мощностью 190 Ватт, для их охлаждения используется проточный водяной теплообменник (1). Холодная вода поступает через впускной патрубок (3) и пройдя через каналы теплообменника вытекает через выпускной патрубок. Для предотвращения обледенения образца при охлаждении до температур порядка 140 К образец вместе с термоэлементами помещен в герметичный корпус (2), в верхней несъемной крышке (1) которого расположены впускной и выпускной штуцеры (4), снабженные запорной арматурой. Для обеспечения доступа к образцу (6) корпус (2) сделан съемным, в нижней части корпуса имеется уплотнительное кольцо, смазанное вакуумной смазкой. Проводимость измеряется двумя электродами, один из которых (тонкая медная пластинка) приклеен к верхнему термоэлементу, а другой (7) сделан подвижным. Подвижный электрод (7) может передвигаться вдоль направляющего стержня (8) и фиксируется в нужном положении фиксатором (9). Перед началом эксперимента образец (6) укладывается на неподвижный электрод, на верхнюю поверхность образца опускается подвижный электрод (7), который фиксирует образец. На теплообменник устанавливается корпус (2), который крепится при помощи защелок. После установки корпуса во впускной штуцер (4), при открытом выпускном вентиле подается аргон, таким образом из внутренней части установки вытесняется воздух. После продувки аргоном впускной и выпускной вентили закрываются. В зависимости от условий измерений внутренняя камера установки может либо продуваться аргоном, либо откачиваться. После продувки камеры подается напряжение на термоэлементы, так как температура холодной поверхности термоэлемента зависит от протекающего через него тока, то, плавно изменяя ток через термоэлемент можно плавно изменять температуру образца, причем меняя направление тока в термоэлементе мы изменяем направление переноса тепла. Температура образца фиксируется при помощи термомпары. Для разных температур проводится серия измерений. Измерения вольт амперной характеристики производятся автоматически при помощи измерительного комплекса,

подключенного к компьютеру. Вся ячейка выполнена из алюминия для исключения возникновения термоэлектричества и для исключения воздействия на магнитные свойства исследуемого образца.

Литература

1. *Харрисон У.* Теория твердого тела / Под ред. Р.А. Сурица. М.: Мир, 1972.
2. *Бургуэн Ж., Ланно М.* Точечные дефекты в полупроводниках / Под ред. В.Л. Гуревича. М.: Мир, 1985.
3. *Блат Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971.

Исследование механизмов роста углеродных нанотрубок на различных прекурсорах

М.А. Петров

Волгоградский государственный университет, 400062, Волгоград
petrovmark85@mail.ru

Investigation of carbon nanotubes growing mechanisms on different precursors

M.A. Petrov

Volgograd State University, 400062, Volgograd
petrovmark85@mail.ru

Одним из приоритетных направлений в современной физике являются исследования в области нанообъектов. Это обусловлено рядом уникальных физико-химических свойств, которыми обладают наноструктуры. Особенности объектов наномасштаба основаны на их электронных и атомных свойствах, которые изучают широким набором теоретических и полуэмпирических методов.

Одной из важнейших проблем в исследовании нанообъектов, а в частности нанотрубок, является установление способа и условий зарождения различных нанотрубуленов, а так же их роста. На данный момент существуют различные модели роста нанотрубок на различных прекурсорах [1, 2], однако исследования в этой области ещё далеки от завершения. Данная работа посвящена дальнейшему изучению механизмов роста нанотрубуленов.

Актуальность представленной работы обусловлена тем, что подробное последовательное исследование процесса зарождения и роста углеродных нанотрубок позволит иметь более чёткое представление об условиях получения трубуленов и задании им заранее нужных свойств, а так же контролировать процесс их роста.

Целью данной работы являлись расчёты некоторых моделей роста нанотрубок на различных прекурсорах в рамках полуэмпирической квантово-механической расчётной схемы MNDO.

Для исследований была выбрана модель, в которой абсорбция отдельных атомов, димеров и тримеров углерода к различным основаниям обеспечивает осевой цилиндрический рост трубуленов «кресельного» и «zig-zag» типов.

Исследовалось несколько способов получения двух новых рядов гексагонов, формирующихся в процессе краевой абсорбции атомов и димеров углерода на нанотрубные основания «кресельного» типа:

1. Путём последовательной краевой абсорбции 24 атомов углерода на открытое с обоих концов нанотрубное основание;
2. Путём последовательной краевой абсорбции 12 димеров углерода на открытое с обоих концов нанотрубное основание;
3. Путём последовательной краевой абсорбции 24 атомов углерода на закрытое с одного конца полусферой фуллерена нанотрубное основание;
4. Путём последовательной краевой абсорбции 12 димеров углерода на закрытое с одного конца полусферой фуллерена нанотрубное основание.

Выполненные MNDO-расчёты различных моделей роста однослойных углеродных нанотрубок на прекурсорах разного типа позволили рассчитать энергии абсорбции атомов и димеров к нанотрубным основаниям, построить энергетические кривые взаимодействия этих атомов и димеров с данными прекурсорами роста нанотубуленов, характер которых позволил изучить механизм присоединения атомов и димеров, обуславливающий рост нанотрубки.

Литература

1. *Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А.* Квантово-химический анализ моделей и роста однослойных углеродных нанотрубок на полиеновых кольцах // Журнал физической химии. 2003. Т. 77, № 3. С. 496–503.
2. *Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А.* Моделирование процесса роста углеродных нанотрубок на основе полусферы фуллерена // Журнал физической химии. 2003. Т. 77, № 12. С. 2254–2257.

Исследование условий получения наночастиц серебра и золота при химическом осаждении

Л.Н. Подлегаева, Н.С. Звиденцова, Л.В. Колесников
Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово
ludmila.k.06@mail.ru

Investigation of silver and gold nanoparticles synthesis conditions at chemical precipitation

L.N. Podlegaeva, N.S. Zvidentsova, L.V. Kolesnikov
Kemerovo State University, 650099, Kemerovo
ludmila.k.06@mail.ru

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера [1].

Известным методом получения золей и порошков металлов является химическое осаждение, однако возможности регулирования дисперсности и других свойств золей металлов требуют детального изучения. На кинетику образования и роста частиц металлов, а следовательно и дисперсность, оказывает влияние природа и концентрация восстановителя, температура раствора, присутствие комплексообразующих реагентов или поверхностно активных веществ [2].

В настоящей работе проведено исследование влияния условий получения серебряных и золотых золей методом химического восстановления на дисперсионные характеристики наночастиц этих металлов.

Наночастицы серебра. С целью изучения влияния природы восстановителя на характеристики серебряных гидрозолей проведен ряд экспериментов, где в качестве восстановителей нитрата серебра в реакции химического осаждения использовались гидрохинон и таннин. На основании анализа микрофотографий частиц серебра, а также результатов спектрофотометрического исследования пришли к выводу о том, что использование таннина позволяет получить более стабильные гидрозолы со средним размером частиц 60 нм [3–4].

Исследовано влияние соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов серебра на конечные характеристики получаемых дисперсионных систем. Методика получения гидрозолей серебра, основанная на восстановлении нитрата серебра таннином, состояла в

следующем. В реакционную емкость при комнатной температуре вводился буферный раствор ($\text{pH}=9,8$), раствор таннина, затем, при непрерывном перемешивании, со скоростью 1,3 мл/мин вводился раствор AgNO_3 . В синтезе использовали водные растворы AgNO_3 и таннина: 1) в эквимольных соотношениях; 2) в десятикратном избытке таннина; 3) в десятикратном избытке нитрата серебра. После синтеза образцы подвергались электронно-микроскопическому исследованию. Анализ микрофотографий частиц серебра показал (рис.1), что размеры частиц лежат в интервале: 70–150 нм для частиц, полученных из эквимольных растворов; 30–90 нм – в избытке таннина.

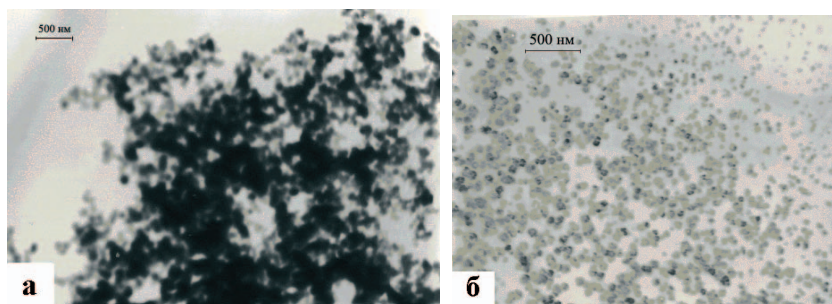


Рис. 1. Микрофотографии частиц серебра, полученных: а) в эквимольных соотношениях нитрата серебра и таннина; б) в избытке таннина

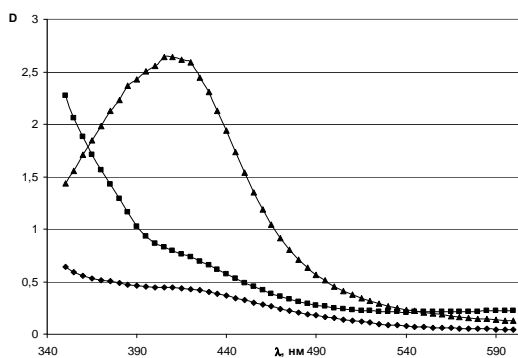


Рис. 2. Оптические спектры гидрозолей серебра, полученных:
 ◆ – в эквимольных соотношениях нитрата серебра и таннина;
 ■ – в избытке таннина; ▲ – в избытке серебра

Оптические спектры золей регистрировали на спектрофотометре СФ–46 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне 350–600 нм. На кривых наблюдается формирование плеча, а в избытке серебра – четко выраженная полоса наночастиц серебра при $\lambda = 420$ нм (рис. 2).

Наночастицы золота. Аналогично исследовались гидрозолы золота, полученные осаждением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия [2]. В заданный объем раствора $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ вводился при интенсивном перемешивании водный раствор HAuCl_4 . Синтезы проводились при температуре 70 и 90°C. Соотношение концентраций $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ и HAuCl_4 составляло: 1) 1:1; 2) 3:1, соответственно.

Дополнительно проводились эксперименты по синтезу золотых гидрозолей с использованием в качестве восстановителя наряду с цитратом натрия танина.

Коллоидные растворы золота были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и спектрофотометрии.

На графиках зависимости оптической плотности коллоидных растворов золота, полученных в разных условиях, от длины волны (рис. 3) наблюдается полоса с максимумом 530 нм (кроме первой кривой), соответствующая плазмонному поглощению частиц золота размера 15–20 нм. Рост интенсивности поглощения при изменении соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов и повышении температуры синтеза, не сопровождающийся смещением полосы, указывает на увеличение эффективности процесса восстановления и повышение концентрации наночастиц золота указанного размера.

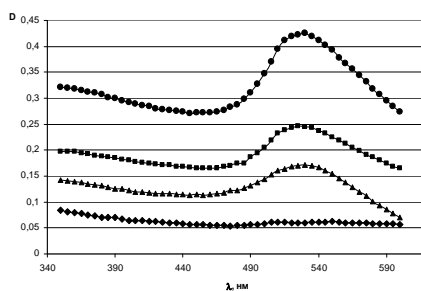


Рис. 3. Оптические спектры гидрозолей золота, полученных: ♦ – при трехкратном избытке цитрат-ионов, $T=70^\circ\text{C}$; ■ – из эквимольных растворов, $T=70^\circ\text{C}$; ▲ – при трехкратном избытке цитрат-ионов, $T=90^\circ\text{C}$; ● – из эквимольных растворов, $T=90^\circ\text{C}$

На микрофотографиях частиц золота, полученных с использованием цитрата натрия и танина, наблюдается наличие множества однородных

сферических частиц серебра среднего размера 15 нм (рис. 4), что согласуется с данными спекрофотометрии, по которым максимум полосы поглощения приходится на 530 нм. Красная окраска полученных гидрозолей также указывает на присутствие в системе частиц размера до 20 нм.

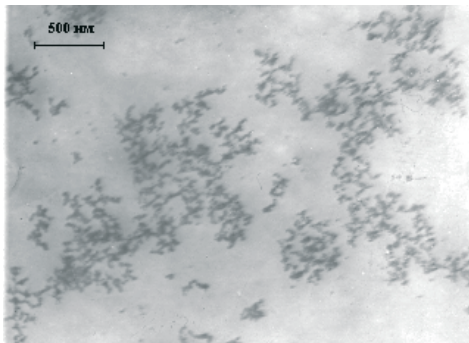


Рис. 4. Микрофотографии частиц золота, полученного химическим осаждением цитратом натрия и таннином

Воспроизводимость оптических спектров коллоидных растворов серебра и золота в хранении позволяет сделать вывод о стабильности получаемых ультрадисперсных систем.

Таким образом, в работе проведено исследование условий получения гидрозолей серебра и золота методом жидкофазного осаждения и показана возможность подбора оптимальных условий синтеза для получения наночастиц металлов, удовлетворяющих требованиям конкретной научно-практической задачи. Установлению более подробных зависимостей будут посвящены дальнейшие исследования.

Литература

1. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 199 с.
2. *Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И.* Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1987. 270 с.
3. *Кузьмина Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В.* Получение наночастиц серебра методом химического восстановления // *Материалы Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10)*. Кемерово: Кузбассвузиздат. 2007. Т. 2. С. 321–324.
4. *Подлезаева Л.Н., Звиденцова Н.С., Юдин А.Л., Созинов С.А., Яцына Н.А., Колесников Л.В., Готов К.Н.* Получение и исследование наночастиц серебра // *Вестник КемГУ*, Серия: Физика. Кемерово: ООО «Компания Юнити», 2007. № 3 (31). С. 62–65.

Влияние H₂ и NO₂ на проводимость нанокристаллических тонких пленок SnO₂

Ф.В. Рудов

Томский государственный университет, 634050, Томск
rfv@sibmail.com

NO₂ and H₂ effect on conductivity of nanocrystalline SnO₂ thin films

F. V. Rudov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
rfv@sibmail.com

В последние годы для создания портативных газоанализаторов широко используются полупроводниковые резистивные элементы на основе оксидов металлов SnO₂, ZnO, TiO₂ и др. Однако механизмы взаимодействия активных восстановительных и окислительных газов с поверхностью полупроводников остаются до конца не изученными. Для описания характеристик сенсоров на основе тонких пленок полупроводников обычно используется модель, согласно которой пленка состоит из микрокристаллов, которые соединяются между собой мостиками проводимости из того же вещества. Сопротивление мостиков велико, поэтому они и определяют электрические и газочувствительные свойства сенсора. В работе [1] в рамках этой модели были получены аналитические выражения, согласно которым имеет место сублинейная зависимость изменения проводимости тонких пленок от концентрации восстановительного газа. Частично экспериментальные закономерности на пленках Pt/SnO₂:Sb (например, при воздействии водорода и метана) удалось описать с помощью этой физической модели. Однако в дальнейшем были получены пленки с более высокими значениями адсорбционного отклика на водород, для которых концентрационные зависимости при $n_{H_2} = 0\text{--}500$ ppm не могут быть описаны предложенной моделью. Поэтому в работе [2] были получены выражения для отклика в предположении, что зерна SnO₂ в пленке диоксида олова при наличии кислорода в газовой смеси разделены запорными слоями Шоттки.

В настоящей работе выполнены экспериментальные исследования изменения проводимости тонких (около 100 нм) пленок SnO₂:Sb при воздействии восстановительного (водород) и окислительного (диоксид азота) газов в зависимости от рабочей температуры T и концентрации газов n_g в воздухе. Технология изготовления сенсоров аналогична описанной в работе [1]. Изучали два типа образцов (А) и (Б). В случае (А) на

сапфировую подложку методом магнетронного напыления на постоянном токе наносили пленки SnO_2 , затем тем же способом напыляли сверхтонкие слои каталитической платины, после чего проводили стабилизирующий отжиг при 400°C в течение 24 ч. На часть образцов (Б) дополнительно напыляли слой каталитического палладия. На рис. 1 представлено двухмерное изображение поверхности изученных пленок, полученное методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Пленка содержит микрокристаллы размером 30–50 нм, которые образуют конгломераты более крупных размеров 200–300 нм.

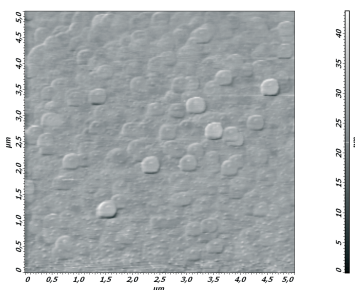


Рис. 1. Двухмерное изображение поверхности пленки SnO_2 , полученное методом АСМ

Для проведения измерений сенсор помещали в кварцевую камеру объемом 1000 мл. Через камеру прокачивали лабораторный воздух, затем ее герметизировали. Для создания в измерительной камере необходимого состава газовой смеси в нее вводили с помощью шприца-дозатора определенную порцию H_2 , или NO_2 . Измерение концентрационной зависимости проводимости сенсоров осуществляли путем многократного добавления необходимого количества газа. При этом газовая смесь в камере непрерывно перемешивалась вентилятором. Значения проводимости сенсоров в чистом воздухе G_0 и в газозвушной смеси G_1 измеряли с помощью автоматизированного стенда, позволяющего фиксировать значения через каждые две секунды. За адсорбционный отклик принимали отношение G_1/G_0 для H_2 и G_0/G_1 для NO_2 .

Сравнительные исследования показали, что для детектирования NO_2 целесообразно использовать сенсоры (А), поскольку нанесение каталитического Pd резко увеличивает время отклика, т.е. снижает быстродействие. В то же время в присутствии Pd растет отклик на H_2 , при этом время отклика образцов (А) и (Б) не различается. Поэтому далее влияние водорода изучали на образцах (Б). Исследование зависимости отклика senso-

ров от рабочей температуры (рис. 2) показало, что отклик на NO₂ максимален при 430 К и снижается при нагреве образцов. Отклик на H₂ имеет максимальные значения при 590–620 К.

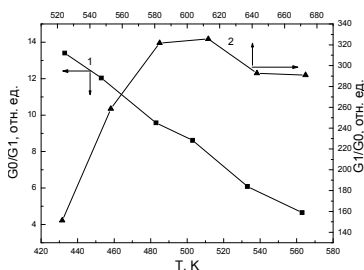
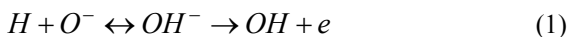


Рис. 2. Зависимость отклика на 19 ppm NO₂ (кр. 1) и 10000 ppm H₂ (кр. 2) от рабочей температуры сенсоров

Концентрационные зависимости откликов сенсоров на водород и диоксид азота представлены на рис. 2. В случае H₂ (рис. 3, а) при $n_{H_2} < 900$ ppm наблюдается сверхлинейный рост G_1/G_0 по мере увеличения концентрации водорода. При $n_{H_2} > 900$ ppm зависимость G_1/G_0 от n_{H_2} становится сублинейной. Увеличение n_{H_2} до 9500–1000 ppm сопровождается насыщением концентрационной зависимости за счет ограниченной плотности центров адсорбции водорода. Построение зависимости $\ln(G_1/G_0)$ от n_{H_2} (рис. 3, а, кр. 2) показывает наличие экспоненциального участка при $n_{H_2} < 900$ ppm. Такой характер концентрационной зависимости отклика согласуется с моделью, рассмотренной в работе [2]. Молекула H₂ при адсорбции на поверхности сенсора диссоциирует на Pd катализаторе на атомы, которые адсорбируются на центры, занятые предварительно хемосорбированным кислородом в атомарной форме, образуя гидроксильную группу:



Эта группа после предварительной нейтрализации десорбируется в виде нейтральной гидроксильной группы, а электрон поступает в зону проводимости SnO₂. Изгиб зон на межзеренных границах снижается, увеличивая проводимость пленки. На основе значений отклика в области насыщения концентрационной зависимости рассчитаны значения изгиба зон в чистом воздухе, которые увеличиваются от 0,22 до 0,36 эВ при нагреве образца от 520 до 670 К по линейному закону.

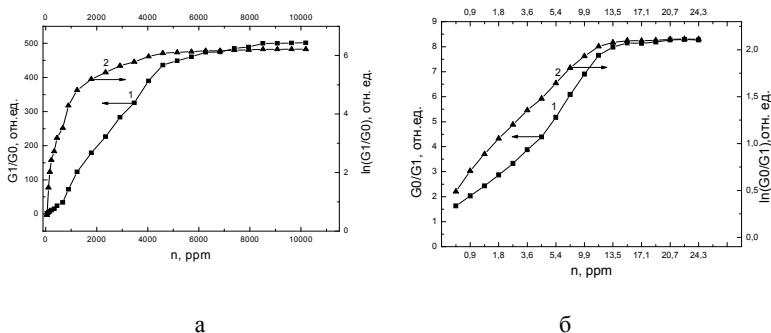
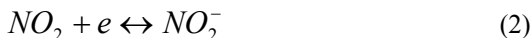


Рис. 3. Зависимости откликов сенсоров от концентрации водорода при $T=570$ К (а) и диоксида азота при $T = 470$ К (б) (кр. 1). Кривые 2 соответствуют зависимостям $\ln(G_1/G_0)$ от n_2

При воздействии диоксида азота на зависимости G_0/G_1 от n_{NO_2} при $n_{NO_2} < 8$ ppm также наблюдается сверхлинейный участок (рис. 3, б). Большинство исследователей считает, что при адсорбции NO_2 на поверхности полупроводника имеет место реакция:



в результате изгиб зон на границе раздела зерен SnO_2 увеличивается, проводимость снижается. Интересно, что насыщение имеет место при низких значениях $n_{NO_2}=20-24$ ppm. По-видимому, плотность центров адсорбции окислительного газа в присутствии кислорода воздуха ($n_{O_2}=20$ об.%) значительно ниже, чем плотность центров адсорбции H_2 . Можно предположить, что природа центров адсорбции кислорода и диоксида азота одна и та же.

На основе результатов экспериментальных исследований особенностей характеристик тонких пленок SnO_2 при воздействии NO_2 и H_2 могут быть сделаны следующие выводы:

1. Согласно данным АСМ изученные пленки содержат микрокристаллы размером 30–50 нм, которые частично объединяются в домены размером 200–300 нм

2. Концентрационные зависимости отклика как на восстановительный (H_2), так и на окислительный (NO_2) газы характеризуются наличием сверхлинейного участка в области низких концентраций газов. При по-

вышении концентраций H_2 до 10000 ppm и NO_2 до 19 ppm наблюдается насыщение отклика, обусловленного ограниченной плотностью центров адсорбции.

3. Установленные закономерности удовлетворительно описываются в рамках модели, учитывающей наличие запорных слоев Шоттки на межзеренных границах SnO_2 .

Литература

1. *Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К. и др.* Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова // ФТП. 2006. Т. 40, № 6. С. 724–729.

2. *Гаман В.И., Анисимов О.В., Максимова Н.К. и др.* Влияние паров воды на электрические и газочувствительные свойства тонкопленочных сенсоров на основе диоксида олова // Изв. вузов. Физика (в печати).

Температурная зависимость коэффициента поглощения в кристалле силиката висмута

А.С. Стремужевская, А.Н. Логвиненко, А.С. Вишнев
Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники, 634050, Томск
nastya19_87@list.ru

Temperature dependencies of absorption coefficient in bismuth silicon oxide crystal

A.S. Stremugevckay, A.N. Logvinenko, A.S. Vishnev
State University of Control System and Radioelectronics, 634050, Tomsk
nastya19_87@list.ru

Фоторефрактивные кристаллы силиката висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), относящиеся к классу силленитов, являются перспективными материалами для динамической голографии [1]. Фоторефрактивный эффект связывают с наличием мелких и глубоких уровней в запрещенной зоне кристаллов силленитов [2]. Облучение этих кристаллов светом из видимой и ближней УФ области и изменение температуры приводит к перезарядке дефектных центров с различными сечениями фотоионизации, вследствие чего может происходить обратимое изменение фоторефрактивных параметров.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей коэффициента поглощения в кристалле силиката висмута для квазимонохроматического излучения полупроводниковых светодиодов со средними длинами волн 660, 570 и 505 нм. Получено, что экспериментальные зависимости удовлетворительно описываются в рамках модели, предполагающей возможность туннелирования электронов между дефектными центрами с различным сечением фотоионизации [3].

В экспериментах использовался нелегированный образец $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, выращенный TSSG-методом, толщиной 2,64 мм вдоль кристаллографического направления [100]. Температурные зависимости коэффициента поглощения исследовались в диапазоне температур $T = 0\text{--}80^\circ\text{C}$. Изменение температуры кристалла производилось с помощью нагревательного модуля, выполненного на основе термоэлектрического элемента Пельтье. Электронный блок управления позволял изменять температуру в указанном диапазоне и поддерживать ее для исследуемого образца с точностью ± 1 К. Данные о температуре кристалла считывались с помощью цифрового термодатчика в режиме реального времени и регистрировались ком-

пьютером. Изменения оптического поглощения образца измерялись на экспериментальной установке, описанной в работе [4] и фиксировались тем же компьютером.

При изучении температурной зависимости оптического поглощения образец, до проведения эксперимента, выдерживался в темноте несколько суток. В начале эксперимента образец охлаждался до температуры 0°C в отсутствие освещения, затем после нагревания кристалла до заданной температуры и ее стабилизации, кристалл открывался для прохождения света на непродолжительное время (порядка 1 с), что позволяло минимизировать фотоиндуцированные изменения поглощения. Температурная зависимость коэффициента поглощения для освещения с длиной волны 505 нм исследовалась в режиме «нагрев-охлаждение». Все эксперименты проводились в темноте.

Результаты экспериментов по определению коэффициента поглощения предварительно выдержанного в темноте кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ показали, что при температуре $T=0^{\circ}\text{C}$ значения коэффициента поглощения составляют $\sim 1,12$ (625 нм), 1,40 (570 нм) и 2,09 см^{-1} (505 нм). Температурные зависимости оптического поглощения $k(T)$ в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ представлены на рис. 1.

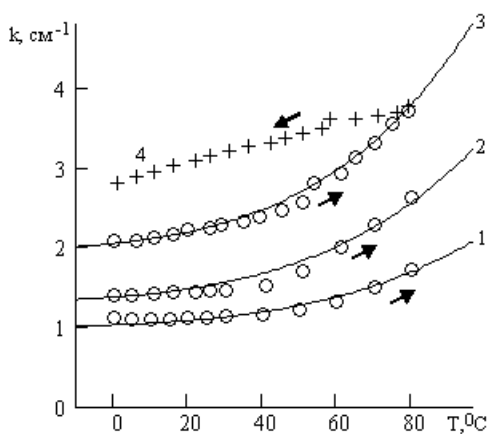


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные температурные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ для $\lambda = 660$ (1), 570 (2) и 505 нм (3 и 4). Стрелки, ориентированные вправо и влево, указывают на нагрев и охлаждение, соответственно. Кружки – эксперимент, сплошные линии – расчетные зависимости

С ростом температуры коэффициент поглощения увеличивается для всех исследованных длин волн, причем величина его изменений растет с укорочением длины волны. Абсолютные значения приращений коэффициента поглощения Δk достигают значений $\sim 0,62$ (625 нм), 1,22 (570 нм) и $1,72 \text{ см}^{-1}$ (505 нм) при изменении температуры от 0 до 80°C .

Исследованная в режиме «нагрев – охлаждение» температурная зависимость коэффициента поглощения для излучения с $\lambda=505$ нм характеризуется гистерезисным поведением. Получено, что коэффициент поглощения в режиме нагрева кристалла меньше, чем для цикла охлаждения (рис. 1, кривые 3 и 4), продолжительность которого составляла около 1,5 ч.

Наблюдаемые температурные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ были аппроксимированы с помощью модели, предполагающей наличие в кристалле донорно-ловушечных пар, каждая из которых включает два близко расположенных дефекта: донорные (D) и ловушечные (T) центры [3]. Эти D - и T -центры разделены потенциальным барьером, имеющим высоту E_D для доноров и E_T для ловушек, и характеризуются различающимися сечениями фотоионизации, удовлетворяющими условию $S_D \square S_T$. Вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия электроны могут туннелировать сквозь данный потенциальный барьер. Вероятности этих переходов (W_D и W_T) определяются температурой, изменение которой приводит к переходу к другому равновесному распределению электронов между D - и T -центрами и к соответствующему изменению оптического поглощения [3]:

$$k = \hbar\omega N_D (S_D W_D + S_T W_T) = \alpha^0 \left[\frac{1}{1 + \exp(-\Delta E_{DT} / k_B T)} + \frac{S_{TD}}{1 + \exp(\Delta E_{DT} / k_B T)} \right], \quad (1)$$

где $\alpha^0 = \hbar\omega N_D S_D$ – коэффициент поглощения света для случая, когда все электроны находятся в состоянии D , N_D – общее количество дефектных центров, $\Delta E_{DT} = E_D - E_T$, $S_{TD} = S_T / S_D$ и k_B – постоянная Больцмана.

Так как количество дефектных центров N_D в кристаллах силленитов увеличивается с уменьшением длины волны светового излучения, то коэффициент α^0 должен принимать различные значения для красного, желтого и зеленого света. Результаты численного анализа температурной

зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с использованием уравнения (1) при значениях параметров модели $\Delta E_{DT} = 0,3$ эВ, $S_{TD} = 18000$, $\alpha^0 = 0,74$ см^{-1} (625 нм), $\alpha^0 = 0,96$ см^{-1} (570 нм), $\alpha^0 = 1,95$ см^{-1} (505 нм) представлены на рис. 1 сплошными линиями.

Таким образом, при выбранных параметрах расчетные зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Следует отметить, что полученное значение параметра ΔE_{DT} для исследованного кристалла BSO превышает данные работы [3] ($\Delta E_{DT} = 0,11$ эВ), полученные из аналогичных зависимостей для температурного диапазона от 24 до 100°C. Измеренные в [3] зависимости $k(T)$ не имели характерного минимума, наблюдаемого на рис. 1 для температур от 0 до 20°C, что не позволило однозначно аппроксимировать их в соответствии с выражением (1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ и БРФФИ (грант № 06-02-81040 Бел а) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы). Авторы благодарят А.Е. Манделя и М.Г. Кистеневу за постановку задачи и полезные консультации.

Литература

1. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
2. *Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И.* Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука, 1990. 160 с.
3. *Полякова Л.Е., Иткин С.И., Кистенева М.Г. и др.* Температурные зависимости оптического поглощения в кристалле силиката висмута // Известия вузов. Физика. 2006. № 3. С. 164–165.
4. *Шандаров С.М., Мандель А.Е., Казарин А.В. и др.* Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ // Известия вузов. Физика. 2002. № 8. С. 29–34.

Исследование свойств гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge

А.М. Турапин, И.В. Чарыков

Томский государственный университет, 634050, Томск
alex22@sibmail.com

Properties investigation of Ge/Si heterostructures with Ge quantum dots

A.M. Turapin, I.V. Charykov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
alex22@sibmail.com

На современном этапе развития физики полупроводников основными объектами исследований все в большей степени становятся не монокристаллы или отдельные эпитаксиальные пленки, а сложные многослойные гетероструктуры. Выбор именно квантовых точек среди других квантово-размерных структур обусловлен снятием ограничений, накладываемых поляризационным правилом отбора, а также «атомоподобным» поведением самих квантовых точек [1]. Судя по количеству публикаций, среди гетеросистем с самоформирующимися массивами квантовых точек наиболее изучены материальные системы InAs/GaAs и Ge/Si. Особый интерес к массивам нанокластеров Ge в Si связан, во-первых, с тем, что в этой гетеросистеме удается достичь малых размеров наностроек (≈ 10 нм) и их высокой плотности в массиве ($>10^{11}$ см⁻²). Во-вторых, весьма привлекательной является возможность совместимости гетероструктур Ge/Si с существующей кремниевой технологией изготовления приборов и схем [2].

В работе представлены результаты экспериментального исследования спектральных характеристик пропускания гетероструктур системы материалов Ge/Si с квантовыми точками Ge, выращенных в ИФП СО РАН г. Новосибирска.

В качестве сравниваемых образцов использовались структуры с квантовыми точками и без квантовых точек, изображенные на рис. 1. Образец серии 658 представлял собой Si p-i-n диод, в i-области которого размещены 30 слоев с Ge квантовыми точками, отделенные друг от друга разделительными слоями Si с толщиной 5 нм (рис. 1, а). Образец серии 659 представлял собой Si p-i-n диод, в i-области которого не было нанокластеров Ge (рис. 1, б). Отличие исследованных образцов по толщине составляло ≈ 150 нм, что равно полной толщине всех слоев с Ge квантовыми точками в образце серии 658.

$n^+ \text{-Si} (0,5 \text{ мкм}, 10^{18} \text{ см}^{-3})$
i-Si барьер (5 нм)
Ge (6 монослоев)
i-Si (5 нм)
КДБ-4,5 (350 мкм)
ИЛБ ($0,3 \text{ мкм}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$)

} $\times 30$

$n^+ \text{-Si} (0,5 \text{ мкм}, 10^{18} \text{ см}^{-3})$
i-Si (150 нм)
КДБ-4,5 (350 мкм)
ИЛБ ($0,3 \text{ мкм}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$)

Рис. 1. Структуры исследованных образцов: а) образец Si p-i-n диода с квантовыми точками Ge в i-области (серия 658); б) образец Si p-i-n диода (серия 659) (ИЛБ – кремний, легированный ионами бора; КДБ – кремний p-типа, легированный бором)

Для измерения спектральных характеристик пропускания полупроводниковых структур использовался спектрофотометр СФ-256 БИК. На рис. 2 изображено сравнение спектров пропускания образцов серий 658 и 659. Как видно из рисунка, в пределах погрешности кривые пропускания не совпадают друг с другом, что свидетельствует о том, что при практически одинаковой толщине образцов образец серии 658 имеет отличные от образца серии 659 оптические свойства.

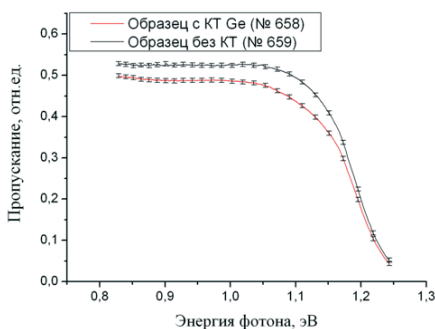


Рис. 2. Усредненные спектры пропускания образцов серий 658 и 659

Пропускание образца серии 658 меньше, чем пропускание образца серии 659 вблизи края поглощения последнего (до $h\nu \approx 1,03$ эВ). Кроме того, структура с квантовыми точками Ge обнаруживает меньшее пропускание в области энергий квантов $h\nu \leq 1,03$ эВ, где Si образец без квантовых точек является прозрачным.

Такой эффект может быть вызван возникновением механических напряжений в гетероструктуре Ge/Si. В работе [3] указывается на то, что при расчете полей механических напряжений структуры Ge/Si с кванто-

выми точками Ge оказалось, что кремниевая матрица вблизи нанокластеров Ge подвергается деформации сжатия. Наиболее напряженный участок находится вблизи основания квантовой точки. В результате энергетическая структура Si матрицы изменяется. Считается, что область с минимальной шириной запрещенной зоны соответствует области максимальных механических напряжений, то есть находится вблизи основания квантовой точки. Поэтому поглощение структуры с квантовыми точками в области энергий квантов $h\nu \leq 1,03$ эВ можно объяснить тем, что сжатые области Si вблизи наноостровка имеют меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с недеформированной матрицей Si. Оценочное значение коэффициента поглощения на квантовых точках Ge в области энергий фотонов $h\nu \approx 0,82-1,03$ эВ составляет порядка $3 \cdot 10^3-4 \cdot 10^3$ см⁻¹.

Таким образом, в работе представлены результаты экспериментального исследования спектральных характеристик пропускания гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками и без них. Результаты экспериментов по определению пропускания показали, что Si p-i-n диод обладает поглощением лишь до энергий квантов $\approx 1,03$ эВ. В то же время, поглощение образца с квантовыми точками Ge больше в области собственного поглощения Si структуры, а сам край поглощения смещен в область низких энергий квантов за границу $\approx 0,82$ эВ. Полученные результаты по спектрам пропускания хорошо согласуются с результатами измерений спектральных характеристик фототока, представленными в [3]. В области энергий фотонов $0,82-1,03$ эВ коэффициент поглощения на слоях с квантовыми точками, имеющих общую толщину порядка 150 нм, составляет $3 \cdot 10^3-4 \cdot 10^3$ см⁻¹.

Работа выполнена по госконтракту № 02.513.11.3045.

Литература

1. **Bimberg D.** Quantum dots: paradigm changes in semiconductor physics // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33, вып. 9. С. 1044–1048.
2. **Wang K.L., Tong S., Kim H.J.** Properties and applications of SiGe nanodots // Material Science in Semiconductor Processing. 2005. № 8. P. 389–399.
3. **Vakulenko O.V., Kondratenko S.V., Nikolenko A.S. et al.** Photoconductivity spectra of Ge/Si heterostructures with Ge QDs // Nanotechnology. 2007. № 18. P. 1–5.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии влияния технологических обработок на состояние поверхности GaAs (100)

Т.С. Тюхрин

Томский государственный университет, 634050, Томск
novikovvadim@mail.ru

AFM study of the influence of technological treatments on the properties of the GaAs (100) surface

T.S. Tukhrin

Tomsk State University, 634050, Tomsk
novikovvadim@mail.ru

В настоящее время практический интерес представляют тонкие полупроводниковые пластины, используемые при создании приборов в полупроводниковой промышленности. Характеристики полупроводниковых приборов напрямую зависят от качества пластины. Влияние оказывают как механические, так и электрофизические свойства поверхности. В идеале, поверхность пленки должна быть атомарно-гладкой и чистой. Однако реальная поверхность полупроводника во время технологического процесса взаимодействует с кислородом, парами воды, кислотами и другими компонентами, используемыми в процессе создания конечного прибора.

Это приводит к неидеальности пленки, в виде дефектов поверхности. Одним из методов, позволяющих значительно улучшить качество поверхности, является обработка аммиачным раствором.

Одним из методов изучения морфологии и других свойств поверхности является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Данная методика получила широкое применение благодаря тому, что она не требует специальной подготовки образцов для исследования.

Были проведены исследования четырех образцов подвергшихся различным типам химической обработки. Исследовались рельеф поверхности и поверхностный потенциал пластин арсенида галлия. Микроскоп, на котором проводились исследования произведен Российской фирмой NT-MDT, модель микроскопа – Solver HV. Измерения проводились в полуконтактном режиме, для измерения поверхностного потенциала применяли режим – Kelvin mode.

На снимках размером 100×100 мкм² на образцах № 1 (рис. 1, *a*) и № 2 присутствуют островки высотой 10–60 нм. Из рис. 1, *e*) видно, что они влияют на распределение поверхностного потенциала этих образцов.

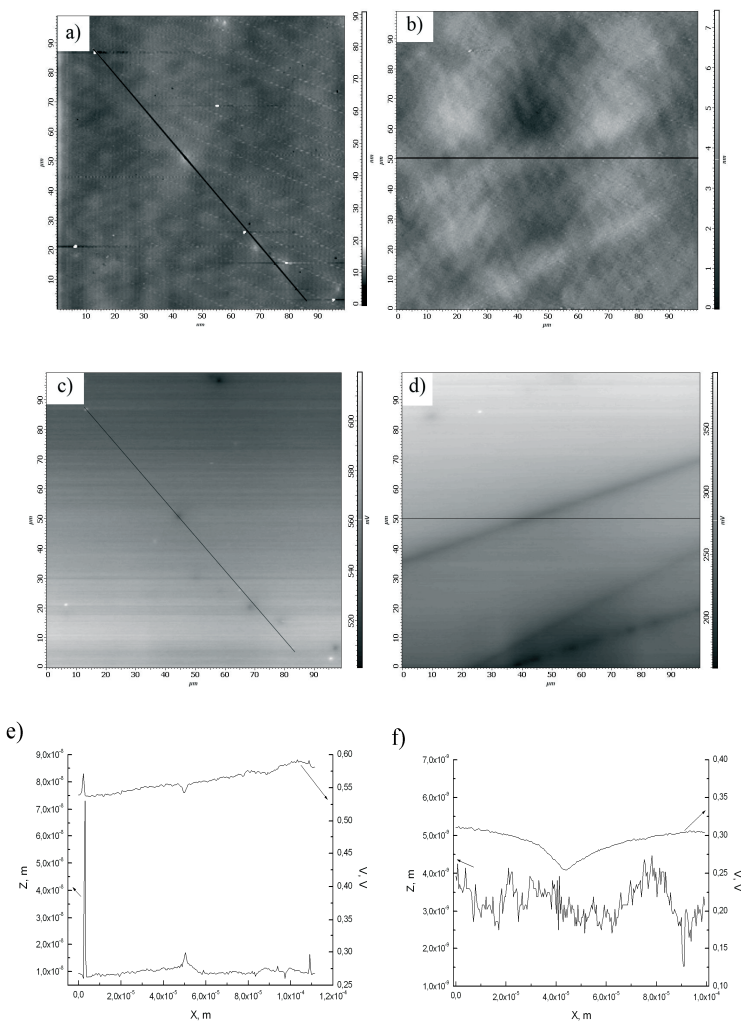


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности n-GaAs образцов № 1: морфологии поверхности (а), поверхностного потенциала (с), профили сечений рельефа и поверхностного потенциала (е); № 3: морфологии поверхности (b), поверхностного потенциала (d), профили сечений рельефа и поверхностного потенциала (f).

**Типы обработок эпитаксиальных слоев n-GaAs, средний размер неровности
и среднее значение поверхностного потенциала**

№ обр.	Типы химических обработок	$h_{\text{сред.}} \text{ нм}$			$V_{\text{сред.}} \text{ В}$		
		100x100 мкм ²	10x10 мкм ²	1x1 мкм ²	100x100 мкм ²	10x10 мкм ²	1x1 мкм ²
1	(перед обработкой был ИПС) чистый аммиак 2 мин + сушка в азоте	9,81 ± 0,67	1,42 ± 0,17	—	0,561 ± 0,017	0,524 ± 0,005	—
2	раствор аммиака 1:5 5 мин + промывка в деионизованной воде 30 сек + кипячение в ИПС + сушка в парах	8,39 ± 0,51	0,98 ± 0,29	1,09 ± 0,13	0,845 ± 0,003	0,848 ± 0,004	0,862 ± 0,004
3	аммиак 1:2 2 мин + промывка в деионизованной воде 30 с + кипячение в ИПС + сушка в парах	3,27 ± 0,65	2,51 ± 0,19	0,76 ± 0,15	0,295 ± 0,042	0,539 ± 0,011	0,614 ± 0,012
4	(перед обработкой был ИПС) чистый аммиак 2 мин + промывка в деионизованной воде 30 с + кипячение в ИПС + сушка в парах	14,39 ± 0,45	6,54 ± 0,27	0,87 ± 0,19	-0,534 ± 0,231	0,284 ± 0,043	0,439 ± 0,029

Поэтому можно сделать предположение, что эти островки имеют природу отличную от изучаемой поверхности.

Образец № 3 (рис. 1, *b*) имеет гладкую структуру поверхности. Однако, на картине распределения поверхностного потенциала (рис. 1, *d*) видны неоднородности в виде прямых линий. Скорее всего их появление не является последствием химической обработки образца, а связано с предварительной механической обработкой пластины.

Морфология поверхности образца № 4, как видно из таблицы, является достаточно шероховатой. Поверхностный потенциал при данном режиме обработки поверхности не имеет особенностей и достаточно однороден.

При анализе снимков размерами 10x10 и 1x1 мкм² корреляции между поверхностью рельефа и распределением поверхностного потенциала не обнаружены. На снимках рельефа размером 1x1 мкм² более отчетливо видно, что поверхность образца № 3 имеет структуру с более мелкими перепадами по высоте и по ширине. Сравнивая образец № 3, по данным таблицы, с образцом № 2 можно сделать вывод, что увеличение концен-

трации раствора аммиака при химической обработке ведет к уменьшению средней шероховатости поверхности и поверхностного потенциала. Сравнивая образцы № 1 и № 4 видно, что промывка в деионизованной воде приводит к тому, что увеличивается неоднородность поверхностной структуры пленки.

На основании проведенных исследований можно сделать выводы:

1. Для получения наиболее гладкой поверхности, из предложенных методов обработки аммиачным раствором полупроводниковых пластин, необходимо использовать обработку № 3.
2. При использовании обработки № 1 и № 2 на поверхности пластины появляются неоднородности, влияющие на поверхностный потенциал пластины.

Литература

1. **Божков В.Г., Торхов Н.А., Ивоин И.В., Новиков В.А.** Исследование свойств поверхности арсенида галлия методом сканирующей атомно-силовой микроскопии // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42, вып. 5. С. 546–554.
2. **Луфт Б.Д., Перевощиков В.А. и др.** Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.
3. **Торхов Н.А.** Влияние атомарного водорода на свойства тонких эпитаксиальных слоев n-GaAs и структур на их основе: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: ТГУ, 2007.
4. **Мионов В.Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 144 с.
5. **Быков В.А.** Приборы и методы сканирующей зондовой микроскопии для исследования и модификации поверхностей: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИИФП, 2000.

Исследование контакта Au-ZrN-n-GaAs с барьером Шоттки

М.Р. Федюнина, В.А. Бурмистрова, О.В. Дейс, Н.В. Земскова
Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов, 634034, Томск
salt@unicom.tomsk.ru

Investigation of contact Au-ZrN-n-GaAs with Shcottky barrier

M.R. Fedyunina, V.A. Burmistrova, O.V. Deys, N.V. Zemskova
Research institute of semiconductor apparatus, 634034, Tomsk
salt@unicom.tomsk.ru

Введение

Несмотря на широко известные исследования по подбору металлизации для контактов металл-полупроводник (м-п) с барьером Шоттки (БШ) [1], необходимость в совершенствовании контактов остается в связи с повышением требований к ним и расширением области использования. В предлагаемой работе проводятся исследования характеристик термической устойчивости контактов Au-ZrN-GaAs с барьером Шоттки.

Ожидается, что нитрид циркония, как и другие нитриды металлов (титана, вольфрама, алюминия) обладает не только высокой температурой плавления, но и достаточной химической инертностью, обеспечивающей его слабое взаимодействие с арсенидом галлия вплоть до самых высоких температур. Верхний слой золота обеспечивает качественный электрический контакт при измерениях.

В ходе работы предполагалось исследовать влияние отжига при температурах 500–700°C на вольт-амперные (ВАХ) характеристики контактов Au-ZrN-GaAs с целью выбора оптимальной технологии и выяснения возможных причин деградации контактов.

Методика эксперимента

Исследования проведены на контактах Au-ZrN-GaAs, выполненных на арсенид-галлиевых n^+n -структурах с концентрацией носителей заряда в эпитаксиальном слое $2,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и толщиной слоя 8,3 мкм. Слой нитрида циркония ZrN был получен методом ВЧ-магнетронного распыления. БШ формировался в окнах диоксида кремния по технологии «взрыва фоторезиста».

Отжиг полученных структур проводился в течение 10 мин в атмосферах водорода и арсина при температурах 500, 600 и 700°C, структуры предварительно закрывались слоем SiO₂.

Контролировались параметры ВАХ – показатель идеальности и высота барьера для двух партий до и после отжига. Отличия партий состояли в толщине диэлектрического слоя (для первой 0,52 мкм, для второй – 0,35). Диаметр контактов варьировался в пределах 500–5 мкм.

Измерение характеристик структур с БШ проводилось при комнатной температуре на автоматизированном измерителе полупроводниковых диодов (ИХПД).

По данным прямой ВАХ рассчитывались следующие параметры:

$$n = \frac{e}{kT} (U_5 - U_6) \frac{1}{\ln 10} - \text{показатель идеальности в диапазоне токов } 10^{-6} - 10^{-5} \text{ А,}$$

$$\varphi_{bm} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{SA^*T^2}{I_S} \right) - \text{измеряемая высота барьера, [2]}$$

$$\varphi_{bn} = n\varphi_{bm} - (n-1) \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{SA^*T^2}{I} \right) - \text{реальная высота барьера, [2]}$$

где U_5 – напряжение при токе 10^{-5} А; U_6 – напряжение при токе 10^{-6} А; k – постоянная Больцмана; A^* – постоянная Ричардсона; S – площадь контакта; I_S – ток насыщения.

Результаты

ВАХ контактов с БШ до температурной обработки отличаются высоким совершенством и воспроизводимостью по всей площади пластины. При этом хорошо выражено увеличение показателя идеальности и уменьшение измеряемой высоты барьера с уменьшением диаметра контакта (рис.1). Эти закономерности в целом соответствуют известным результатам и, по нашему мнению, указывают на повышение влияния периферии контакта с уменьшением диаметра контакта.

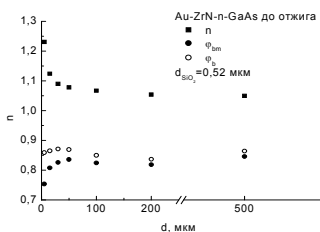


Рис. 1. Зависимость показателя идеальности от диаметра контакта

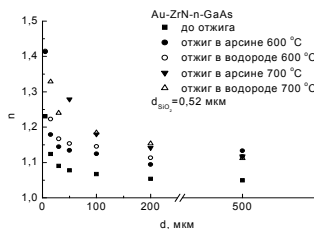


Рис. 2. Влияние отжига на показатель идеальности

С уменьшением диаметра контакта увеличивается также разброс параметров, прежде всего в сторону увеличения показателя идеальности. Это также свидетельствует в пользу влияния слабо контролируемых периферийных эффектов, связанных с технологией формирования малых окон.

Влияние отжига при температуре 600 и 700°C на показатель идеальности (рис. 2) дает представление о температурной стабильности контактов ZrN-GaAs. Значения n показателя идеальности изменяются слабо, хотя и растут, для относительно больших контактов, и более существенно – для малых. Это указывает на то, что периферия контакта не только вызывает ухудшение параметра n , но и ускоряет деградацию контактов.

Влияние отжига в «чистом» виде, то есть с наименьшим влиянием периферии, можно проследить на контактах с наибольшим диаметром (500 мкм). Прежде всего, отметим, что отжиг в арсине и в водороде дают близкие результаты, указывая на относительно малую роль межфазного взаимодействия с выделением мышьяка. Более того, разброс значений n , ϕ_b при отжиге 700°C в арсине несколько выше, чем при аналогичном отжиге в водороде. Результаты, показанные на рис. 3, а, б, дают представления о характере изменений показателя идеальности и реальной высоты барьера.

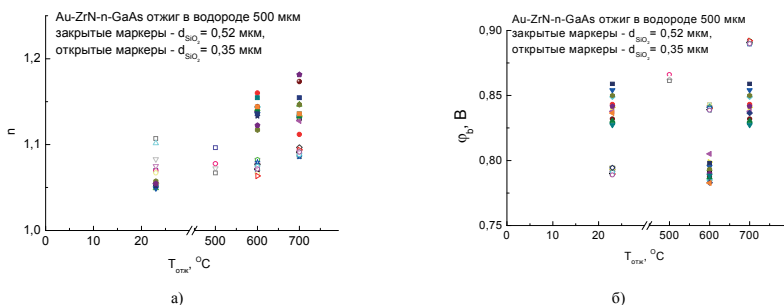


Рис. 3. Зависимость коэффициента идеальности от температуры отжига в арсине (а), б) высоты барьера от температуры отжига в водороде (б)

Заметим, что зависимости $\phi_{bm}(T_{отж})$ и $\phi_b(T_{отж})$ качественно подобны. Интересно, что с ростом температуры отжига значения n (светлые символы) по крайней мере, не ухудшаются, а значит предельная температура отжига выше 700°C. Вместе с тем изменение высоты барьера указывают на наличие слабого межфазного взаимодействия в контакте. Можно предположить, что даже в таких больших контактах доминирующую

роль в межфазных взаимодействиях играет периферия контакта, где концентрируются упругие механические напряжения (УМВ). На их роль указывает то, что с уменьшением толщины диэлектрика по периферии контакта значения n при отжиге в целом оказываются ниже.

Таким образом, наиболее важными выводами проведенной работы, являются следующие:

– контакт ZrN-GaAs способен выдерживать кратковременные отжиги до 700°C;

– наиболее выраженными причинами ухудшения параметров и деградации контактов ZrN-GaAs являются периферийные эффекты, связанные, вероятно, с локальными упругими напряжениями на периферии контактов.

Литература

1. **Божков В.Г.** Исследование контакта металл-полупроводник с барьером Шоттки и разработка на его основе преобразовательных диодов миллиметрового диапазона: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Томск, 1987.

2. **Божков В.Г., Зайцев С.Е.** Анализ модели реального контакта с барьером Шоттки в широком диапазоне температур и смещений // Изв. вузов. Радиофизика. 2004. Т. 47, № 9. С. 769–783.

Анализ однородности свойств высокоомного GaAs:Cr по величине и спектральной зависимости коэффициента поглощения

А.А. Чарухин

Томский государственный университет, 634050, Томск

Analysis of high-resistive GaAs:Cr properties uniformity against value and spectral dependence of absorption coefficient

A.A. Charuchin

Tomsk State University, 634050, Tomsk

Во многих областях науки, техники, медицины используются изображения, сформированные вне оптического диапазона длин волн. В частности, для диагностики радикально различающихся объектов – изделий из металла и биологических объектов – применяется рентгеновское излучение. В настоящее время коренным образом изменилась аппаратура обработки таких изображений. Приборы для получения первичной информации для построения изображений изменились в гораздо меньшей степени. Использование полупроводниковых приемников рентгеновского излучения позволяет превращать воздействие излучения в электрический сигнал без промежуточного оптического изображения.

Высокоомный арсенид галлия, легированный диффузией хрома в n-GaAs, обладает высокой чувствительностью к действию ионизирующих излучений. На пути широкого использования ВО GaAs:Cr стоит довольно сложная технология получения такого материала, требующая тщательного контроля свойств материала, в частности, однородности свойств по толщине шайбы. Применяемые в настоящее время методы контроля удовлетворительны для лабораторной стадии изготовления приемников, т.к. требуют разрушения шайбы для подготовки контрольных образцов, что нежелательно при массовом производстве.

В настоящем докладе представлены результаты исследований оптических свойств образцов высокоомного GaAs:Cr, изготовленных из набора материалов с различными свойствами: полностью и частично компенсированных. Основная идея экспериментальной работы заключалась в использовании особенностей сечений фотоионизации уровня хрома в различных зарядовых состояниях в компенсированном и недокомпенсированном материалах [1].

В компенсированном ВО GaAs:Cr материале спектральная зависимость $\alpha(h\nu)$ и интенсивность поглощения ИК-излучения определяются переходами электронов из валентной зоны на пустой уровень хрома –

сечением S_p . В недокомпенсированном материале будут преобладать переходы электронов с уровня хрома в зону проводимости – сечение S_n . Поскольку величина $S_p > S_n$, интенсивность поглощения во втором случае будет существенно меньше при прочих равных условиях, основное из которых, температура диффузии.

Распределение сопротивлений по толщине шайб приведены на рис. 1, а спектры поглощения соответствующих образцов приведены на рис. 2.

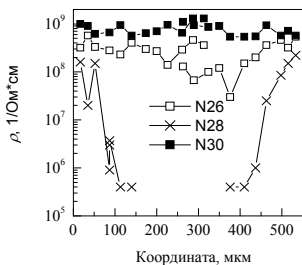


Рис. 1. Распределение величины удельного сопротивления по толщине шайбы GaAs, легированного хромом

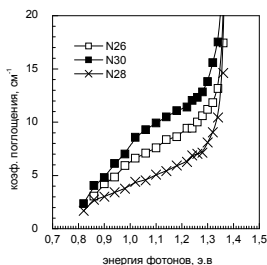


Рис. 2. Влияние уровня компенсации на интенсивность поглощения

Действительно, наблюдается значительное отличие коэффициентов поглощения в компенсированном и недокомпенсированном материалах, несмотря на незначительные различия в условиях диффузии: при одинаковых температурах диффузии, времена диффузии отличаются до 2,5 раз. Это приводит к тому, что значительная часть образца недокомпенсирована и, как следствие, поглощение в этой части образца значительно слабее, как из-за меньшей N_C , так и, в гораздо большей степени, из-за участия в поглощении иного зарядового состояния центра хрома.

Таким образом, экспериментально показано, что принципиально можно отбраковать шайбы GaAs, недокомпенсированные после диффузии хрома. И хотя такие исследования не позволят наметить дальнейшую обработку этих шайб, они помогут исключить некачественный материал из дальнейшего технологического процесса по изготовлению приемников рентгеновского излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 07-02-00314.

Литература

1. *Полуизолирующие соединения $A^{III}B^V$* / Под ред. Дж.У. Риса. М.: Металлургия, 1984. 256 с.

Исследование шумов в детекторах на основе GaAs компенсированного хромом

А.Н. Шатров

Томский государственный университет, 634050, Томск
antonshatrov@yandex.ru

Research of the noise in the detectors on the base GaAs compensated by Cr

A.N. Shatrov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
antonshatrov@yandex.ru

Одна из важнейших задач современной науки и техники – регистрация и формирование видеоизображения объектов с помощью различного вида излучений: от видимого света до частиц высокой энергии. Детекторы излучения применяются во многих сферах деятельности человека: ядерная физика, астрофизика, биология и др. Весьма актуальны датчики, используемые в медицине для получения высококачественных рентгеновских изображений. В современных рентгеновских диагностических системах до сих пор изображение органов человека переносится на рентгеновскую пленку с высокой разрешающей способностью. Поэтому сегодня основное направление развития рентгеновской диагностики – разработка твердотельных датчиков, способных заменить рентгеновскую фотопленку и позволяющих в режиме реального времени обрабатывать полученное изображение на ЭВМ. Детекторы на основе GaAs традиционно используются в медицине и ядерной физике. В обоих случаях энергии принимаемых излучений малы, и как следствие основной проблемой является увеличение отношения сигнал/шум. Данный параметр ответствен за контрастность изображения и в большинстве случаев определяется уровнем внутренних шумов прибора.

Данная работа посвящена исследованию природы шумов в детекторах рентгеновского излучения на основе GaAs компенсированного хромом.

Для решения поставленной задачи был проведен эксперимент. В работе использовались резистивные детекторы различные по толщине (250, 500, 1000 мкм) и по типу контакта (Au и CrNi).

На первом этапе работы были измерены вольт-амперные характеристики образцов. Предельное напряжение, подаваемое на детектор, ограничивалось напряженностью 10 кВ/см. Ветви ВАХ оказались симметричными и близки к линейным в обоих направлениях.

Вторая часть заключалась в непосредственном измерении шума методом амплитудного анализа [1]. Измерения проводились в темновом режиме и при освещении. Подсветка осуществлялась от ИК – диода АЛ107 ($\lambda \approx 1$ мкм). В итоге были получены значения дисперсии шума при различных напряжениях смещения для каждого детектора. На рис. 1 представлена типичная зависимость дисперсии шума от плотности тока в темновом режиме.

Во всех случаях характерна общая черта – рост дисперсии шума с увеличением тока. Зависимость дисперсии шума от типа контакта не наблюдается.

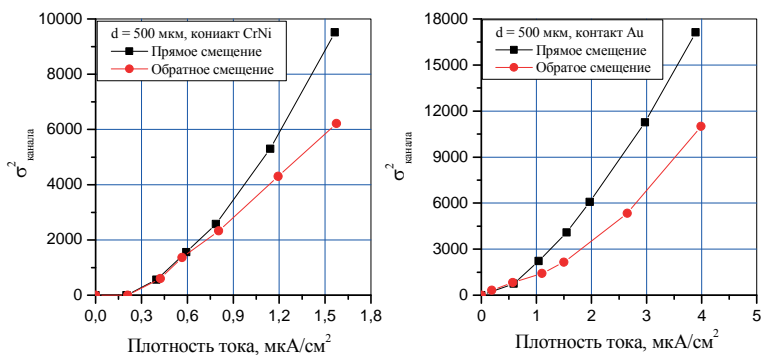


Рис. 1. Зависимость дисперсии шума от плотности тока без освещения

Известно [1], что дисперсия дробового шума линейно возрастает с током. Однако построение зависимостей в двойном логарифмическом масштабе показало, что ни для одного образца он не равен единице. Это позволяет утверждать, что измеренный шум не является дробовым.

Также сообщается [2], что дисперсия генерационно-рекомбинационного (ГР) и фликкер шумов от квадрата протекающего тока ведет себя линейно. В связи с этим были построены соответствующие зависимости, представленные на рис. 2.

Видно, что зависимости близки к линейным. Но определить какой шум является доминирующим, ГР или фликкер, можно только после дополнительных исследований.

В условиях освещения ИК излучением, зависимость дисперсии шума от тока, протекающего через светодиод, имеет зависимость близкую к линейной, что свидетельствует о преобладании дробового шума.

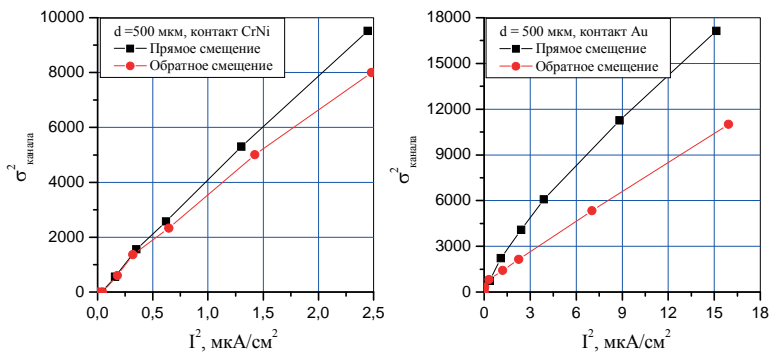


Рис. 2. Зависимость дисперсии шума от квадрата плотности тока без освещения

Следующий этап работы заключался в исследовании температурной зависимости. Цель данного исследования – выявить преобладающий тип шума. Согласно теории дисперсия ГР шума имеет экспоненциальную зависимость от температуры [3], фликкер-шум от температуры не зависит [4]. Эксперимент показал, что температурные зависимости дисперсии шума какой-либо определенной функциональной зависимости не имеют, что связано с высоким уровнем внешних шумов. Но зависимость наблюдается. Наряду с этим фликкер-шум вообще не зависит от температуры.

Таким образом, зависимость шума от температуры не является экспоненциальной, однако сам факт существования зависимости, указывает на преобладание ГР шума.

По результатам данного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Доминирующим шумом в темновом режиме является ГР шум, что подтверждается зависимостью шума от температуры и линейной зависимостью дисперсии шума от квадрата тока.

2. В условиях освещения преобладает дробовой шум, что подтверждается линейной зависимостью дисперсии шума от протекающего тока.

Литература

1. **Иванов А.М.** Исследование шумов r^+ - n детекторов жестких излучений техникой амплитудного анализа // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. С. 139–143.
2. **Мирошиников М.М.** Теоретические основы оптико-электронных приборов. Л.: Машиностроение. 1977. 600 с.
3. **Гаман В.И.** Физика полупроводниковых приборов. Томск: НТЛ, 2000. 426 с.
4. **Ван-Дер-Зил.** Флуктуационные явления в полупроводниках. М., 1961. С. 228.

Особенности адсорбционного отклика на NO₂ тонких пленок WO₃ с различной микроструктурой

Д.М. Юркин

Томский государственный университет, 634050, Томск
sensearea@land.ru

Peculiarities of response to NO₂ of WO₃ thin films with different microstructure

D.M. Jurkin

Tomsk State University, 634050, Tomsk
sensearea@land.ru

Одними из главных загрязняющих токсичных газов в атмосфере являются оксиды азота NO_x, причем уровень предельно допустимых концентраций основной составляющей NO₂ соответствует ПДК_{макс}=46 ppb, ПДК_{сред}=22 ppb. В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку резистивных сенсоров NO_x на основе металлооксидных полупроводников. Одними из наиболее перспективных являются тонкие нанокристаллические пленки триоксида вольфрама, которые гораздо менее чувствительны к восстановительным газам (CO, H₂, CH₄ и др.) и могут обеспечить селективность детектирования NO₂ и NO. Характеристики сенсоров в значительной степени определяются микроструктурой пленок.

В данной работе выполнены исследования влияния температуры отжига в диапазоне 400÷700°C на электрические и газочувствительные характеристики тонких (около 100 нм) пленок WO₃, полученных методом магнетронного напыления на постоянном токе. Изучены особенности слоев WO₃, легированных примесью золота. Исследованы проводимость в чистом воздухе и адсорбционный отклик на воздействие диоксида азота в зависимости от рабочей температуры, времени установления стационарного значения отклика и концентрации газа в воздухе для пленок WO₃ и WO₃:Au.

Установленные закономерности сопоставлены с изменением микроструктуры слоев, которая контролировалась методами атомно-силовой микроскопии (AFM) и рентгеновской дифракции (XRD).

Основные экспериментальные данные по микроструктуре и параметрам пленок WO₃ в зависимости от температуры и длительности стабилизирующего отжига представлены в таблице. Видно, что с увеличением температуры отжига наблюдается рост размеров микрокристаллов. Раз-

меры зерна в пленках после отжига при температурах 500–600°C в течение 4÷24 ч по данным XRD составляют 40–60 нм (таблица).

№ и состав образца	$t_{\text{нап}}$, мин	$T_{\text{отж}}$, °C	$t_{\text{отж}}$, ч	Размер кристаллитов по данным XRD, нм	Размер кристаллитов по данным AFM, нм	R_{0_2} , МОм (300°C)	G_0/G_1 , отн. ед. (9 ppm NO ₂)
1. WO ₃	40	500	4	38	20×50 → 50×150	42	1,4
2. WO ₃	60	500	12	58	100×100 → 100×200	25	2,1
3. WO ₃	40	600	4	49±1	≤ 30×100	48	1,6
4. WO ₃	40	600	12	36	50×50 → 500×500	42	1,3
5. WO ₃	40	700	4	102	50×50 → 200×1000	47	1,02
6. WO ₃ :Au	40	500	17	29	≤ 70×70	0,5–1	8,8
7. Ag/ WO ₃ : Au	40	500	12	–	–	1,8	5,1

На снимках, сделанных в AFM (рис. 1), видны микрокристаллы примерно тех же размеров, которые по мере увеличения температуры и длительности отжига объединяются в еще более крупные образования с четко выраженной преимущественной ориентацией (рис. 1, *a*). Во всех случаях формируются плотные пленки, которые характеризуются низкими значениями адсорбционного отклика на воздействие NO₂. После отжига при 700°C в пленках наблюдаются кристаллиты размером до 200×1000 нм (рис. 1, *b*), отклик на NO₂ отсутствует.

Слои WO₃ отличаются высокими значениями сопротивления в чистом воздухе (30–50 МОм). Легирование пленок примесью золота способствует снижению размера зерна до 30 нм, предотвращает их коагуляцию в процессе отжига, а также обеспечивает значения сопротивления пленок ≤ 1÷2 МОм (таблица), что требуется для разработки сенсоров с пониженным уровнем шумов.

Далее были изучены газочувствительные свойства пленок при воздействии диоксида азота. На рис. 2 представлены зависимости проводимости пленок от времени при введении в камеру NO₂ для свежеприготовленного образца WO₃:Au и для образца после длительных испытаний. Видно, что проводимость образца снижается, поскольку на поверхности полупроводника имеет место адсорбция молекул NO₂, которые захватывают электроны из зоны проводимости и увеличивают отрицательный заряд, при этом увеличивается ширина ОПЗ.

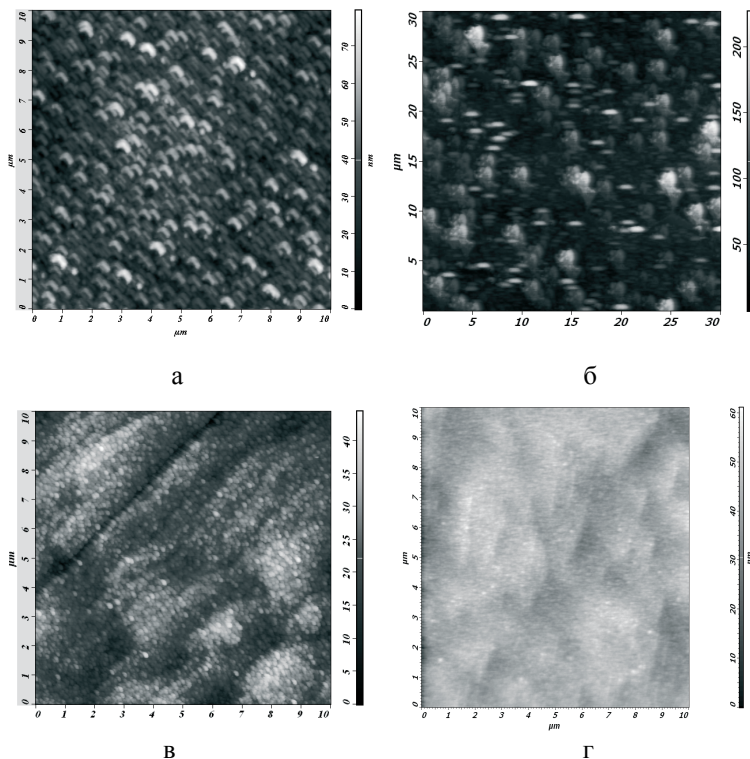


Рис. 1. Полученные методом AFM двухмерные изображения пленок WO_3 после термообработки при 500°C (а) и 700°C (б), а также пленки $\text{WO}_3:\text{Au}$ после отжига при 500°C (в) и после длительных испытаний (г).

В случае свежеприготовленных пленок время установления стационарного значения проводимости составляет $20 \div 30$ с, максимальные значения отклика наблюдаются при температурах $170 \div 180^\circ\text{C}$. После длительных испытаний отклик образцов $\text{WO}_3:\text{Au}$ не снижается, однако максимальные значения отклика наблюдаются при 300°C . Время установления стационарных значений проводимости растет: $t_{\text{откл}} > 5$ мин при концентрациях $\text{NO}_2 < 1$ ppm и снижается примерно до 2 мин при более высоких концентрациях.

Концентрационная зависимость отклика для триоксида вольфрама и спрямляется в логарифмических координатах (кр. 2), т.е. имеет степенной характер (рис. 3.). Выход на насыщение наблюдается при $n_{\text{NO}_2} > 14$ ppm.

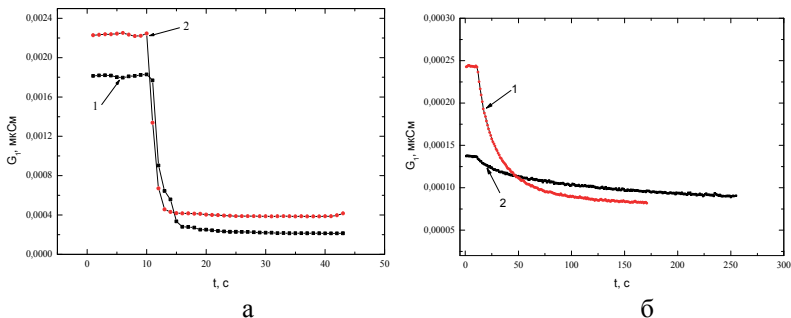


Рис. 2. Зависимость проводимости образца $\text{WO}_3:\text{Au}$ от времени при введении в камеру NO_2 . *а* – свежизготовленный образец, $p_{\text{NO}_2} = 9$ ppm, рабочие температуры, °C: 1 – 175, 2 – 200. *б* – тот же образец после длительных испытаний, $p_{\text{NO}_2} = 4,5$ ppm, рабочие температуры, °C: 1 – 300, 2 – 220

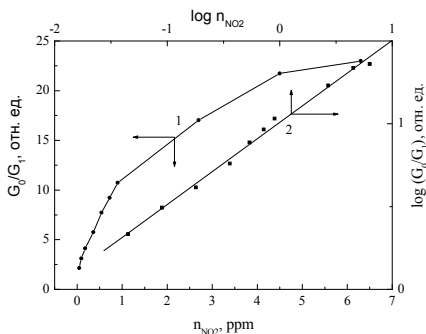


Рис. 3. Зависимость G_0/G_1 от концентрации NO_2 сенсора $\text{WO}_3:\text{Au}$ при 300°C (кривая 1). Кривая 2 соответствует зависимости $\log(G_0/G_1)$ от $\log n_{\text{NO}_2}$

Таким образом, тонкие пленки $\text{WO}_3:\text{Au}$ перспективны для создания сенсоров следовых концентраций (0,045–14 ppm) диоксида азота в воздухе.

Работа выполнена при поддержке гранта NATO NRCLG.982668, а также грантов РФФИ №05-08-33555-а и №06-02-89509 ННС_а.

Характеристики тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе ZnS:Cu,Al

Т.М. Яскевич, А.В. Тяжеев

Томский государственный университет, 634050, Томск
tamarik@sibmail.com

Characteristics of thin-film electroluminescent structures on basis of ZnS:Cu,Al

T.M. Yaskevich, A.V. Tyazhev

Tomsk State University, 634050, Tomsk
tamarik@sibmail.com

В Сибирском физико-техническом институте при ТГУ на основе GaAs разработаны координатные детекторы ионизирующего излучения с высокой чувствительностью. Для создания детекторов с оптическим считыванием информации, которая формируется в слое GaAs с высоким удельным сопротивлением при воздействии на него потока заряженных частиц, предлагается формировать на поверхности полупроводника электролюминесцентный излучатель. Таким образом можно упростить обработку полезного сигнала, улучшить качество изображения и миниатюризировать прибор.

В данном сообщении представлены результаты исследований ряда характеристик излучателей, представляющих собой плоский конденсатор, содержащий связующий диэлектрик с частицами люминофора в нем.

Измерены оптические и электрические характеристики электролюминесцентных конденсаторов (ЭЛК) двух серий – ЭЛК, полученных в СФТИ, и ЭЛК, изготовленных на основе люминофора фирмы «DuPont Electronic Materials». ЭЛК содержали цинкосульфидный люминофор, находящийся в связующем диэлектрике. В качестве активатора и соактиватора использовали Cu и Al, соответственно. Средний размер кристаллов люминофора находился в пределах 5–10 мкм. В качестве связующего диэлектрика для ЭЛК первой серии был выбран эпоксидный клей, толщина ЭЛК варьировалась от 35 до 190 мкм. ЭЛК второй серии были изготовлены на основе пасты 8154L фирмы «DuPont». Их толщина составляла 50 мкм. ЭЛК обеих серий изготовлены печатным способом. Характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Изучение оптических характеристик ЭЛК осуществлялось на прямоугольных импульсах и на синусоидальном сигнале, все эксперименты проводились при температуре 293–295 К.

В работе изучены вольт-яркостные характеристики, зависимости яркости свечения от частоты возбуждающего сигнала, длительности прямоугольного импульса, толщины пленок люминофора. Исследованы электрические характеристики образцов: световые и темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ), частотные зависимости емкости и активной проводимости.

В ходе эксперимента установлено, что пороговое напряжение ЭЛК, изготовленных в СФТИ, составляет 150–200 В, у ЭЛК второй серии оно разное и составляет 150, 200 В и 100 В, соответственно, для образцов № Ia, Ib и II. Интервал рабочих частот $f = 400\text{--}1000$ Гц. Максимальная яркость свечения образцов при напряжении 100–140 В и $f = 400$ Гц составляет 42 кд/м^2 . Длина волны излучения для ЭЛК обеих серий составляла 560 ± 25 нм и 540 ± 25 нм, соответственно.

Вольт-яркостные характеристики для всех ЭЛК описываются соотношением $L = L_0 \exp(-b/\sqrt{U})$, где L_0 слабо зависит от напряжения, а b – параметр, определяемый диэлектрическими постоянными люминофора и связующего, долей люминофора в связующем диэлектрике, его толщиной и размером кристаллов ZnS. Значения L_0 и b приведены в таблице.

Светоизлучающий слой	№ образца	Толщина светоизлучающего слоя, мкм	Изолятор, мкм	Дополнительный слой изолятора	Параметр L_0 , кд/м^2	Параметр b , $\text{В}^{0,5}$
Эпоксидный клей с люминофором ZnS:Cu,Al	2	36	нет	нет	54 180	103
	3	60			13 360	86
	6	90			109 100	126
	1	124			89 320	129
	5	138			66 170	127
	4	188			24 340	111
Паста 8154L фирмы «DuPont»	I a	50	нет	нет	29 730	113
	I б	50		есть	133 300	113
	II a	50	I (изолятор 8153 фирмы «DuPont»)	нет	109 100	95
	II б	50		есть	162 800	97

На рис. 1 представлены вольт-яркостные характеристики: для ЭЛК фирмы «DuPont» с защитным изолятором марки 8153 (кривая 1), без изолятора (кривая 2) и для конденсатора, изготовленного в СФТИ, также не содержащего изолятор (кривая 3).

Максимальной яркостью обладают конденсаторы со слоем защитного изолятора (кривая 1).

Введение дополнительного слоя изолятора всегда приводит к увеличению яркости свечения (рисунок 2).

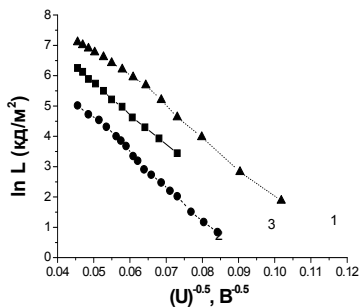


Рис. 1. Вольт-яркостные характеристики образцов № 2, I, II

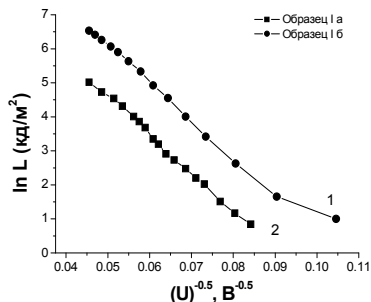


Рис. 2. Вольт-яркостные характеристики образца № I с дополнительным слоем изолятора (1) и без него (2)

На рис. 3 представлены вольт-яркостные характеристики для ЭЛК, изготовленных в СФТИ, имеющие разную толщину светоизлучающего слоя. Из полученных данных следует, что максимальная чувствительность наблюдается для конденсаторов с наименьшей толщиной светоизлучающего слоя.

В исследованном интервале напряжений вольт-яркостные характеристики не выходят на насыщение. Определены напряжения пробоя $U_{пр}$ для образцов, изготовленных в СФТИ. Для большинства ЭЛК $U_{пр}$ составляет 700 В, что позволяет повышать напряжение на конденсаторе с целью увеличения яркости свечения.

Яркость свечения повышается с увеличением частоты f возбуждающего сигнала, и при $f \geq 1000$ Гц выходит на насыщение (рисунок 4). В связи с этим выбран рабочий диапазон частот от 400 до 1000 Гц, ибо дальнейшее увеличение частоты не приводит к повышению яркости свечения, но уменьшает срок службы приборов.

Вольт-амперные характеристики образцов, изготовленных в СФТИ, приведены на рис. 5.

Частотные зависимости емкости и активной проводимости образцов, изготовленных в СФТИ, представлены на рисунках 6 и 7.

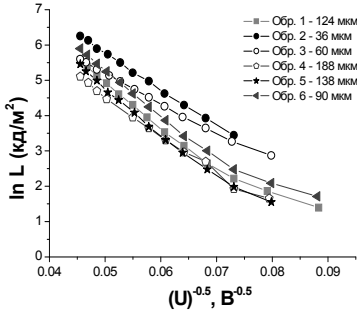


Рис. 3. Вольт-яркостные характеристики образцов первой серии

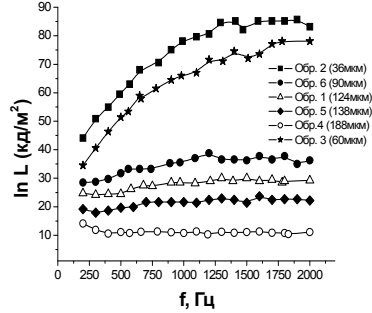


Рис. 4. Зависимости яркости свечения от частоты для образцов первой серии

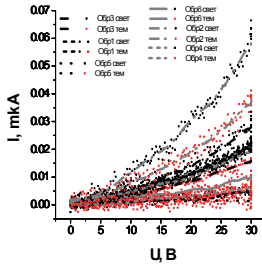


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики для образцов, изготовленных в СФТИ

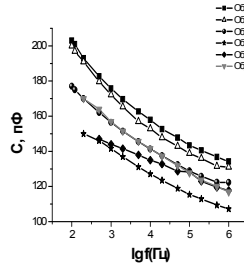


Рис. 6. Частотные зависимости емкости образцов, изготовленных в СФТИ

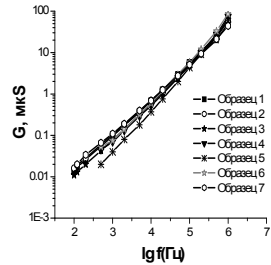


Рис. 7. Частотные зависимости активной проводимости образцов, изготовленных в СФТИ

Таким образом, полученные результаты показывают, что ЭЛК, изготовленные в СФТИ, обладают яркостью свечения не хуже, чем конденсаторы на основе люминофора фирмы «DuPont Electronic Materials» с аналогичной структурой. Наличие дополнительного слоя диэлектрика приводит к заметному увеличению яркости свечения.

Научное издание

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Сборник материалов
XI Российской научной студенческой конференции

*13–15 мая 2008 г.
Томск, Россия*

Оригинал-макет подготовлен
по материалам представленным
редакционной коллегией сборника

Издание подготовлено к печати
в авторской редакции
Оригинал-макет – В.К. Савицкий
Дизайн обложки – М.Н. Долгих

Подписано к печати 29.04.2008 г. Формат 60x84/16.
Ризография. Бумага писчая. Гарнитура Times.
Усл. печ. л. 14,53. Тираж 250 экз. Заказ №

Отпечатано на оборудовании
Редакционно-издательского отдела
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. Корп. 4. Оф. 011
Тел. 8+(382-2)–52-98-49

ISBN 5-94621-244-3



9 785946 212441