

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Томский государственный университет
Сибирское отделение Российской академии наук

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Сборник материалов
XIV Российской научной студенческой конференции**

*13–15 мая 2014 г.
Томск, Россия*

ОРГАНИЗАТОРЫ:

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

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2014

УДК 539.2; 539.9;537

ББК 22.37

Ф503

Редакционная коллегия:

канд. физ.-мат. наук, доцент М.Ф. Жоровков,
д-р физ.-мат. наук, профессор И.В. Ивонин, канд. физ.-мат. наук, доцент
В.М. Кузнецов, канд. физ.-мат. наук, доцент А.А. Тухфатуллин,
д-р физ.-мат. наук, профессор А.Н. Тюменцев, д-р физ.-мат. наук,
доцент Ю.Ю. Эрвье

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА : сборник материалов
Ф503 IVX Российской научной студенческой конференции
(13–15 мая 2014 г. Томск, Россия). – Томск :
Издательский Дом ТГУ, 2014. – 164 с.

ISBN 978-5-9462-1445-2

Сборник содержит материалы, представленные студентами и аспирантами на IVX Российскую научную 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; 539.9;537

ББК 22.37

ISBN 978-5-9462-1445-2 © Томский государственный университет, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Физика металлов

Особенности формирования структурных состояний метастабильной аустенитной стали после низкотемпературной и последующей высокотемпературной деформации <i>Аккузин С.А., Литовченко И.Ю.</i>	6
Влияние газов на формирование градиентной поверхностной структуры пористого СВС-никелида титана <i>Алмаева К.В.</i>	10
Создание и исследование структуры антифрикционных нано композитных покрытий на основе аморфного углерода <i>Андреев А.В.</i>	15
Влияние температур отжига на структурно-фазовые состояния сплавов на основе никелида титана TiNi(Mo)V <i>Бардова А.Е., Калашиников М.П., Сергеев В.П.</i>	18
Структурно-фазовое состояние наноструктурных многослойных покрытий сформированных методом магнетронного напыления <i>Бардова А.Е., Калашиников М.П., Сергеев В.П.</i>	24
Влияние режимов ионно-плазменного синтеза на особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных нанокомпозитных покрытий системы Al-Cr-Si-Ti-Cu-N <i>Березовская В.Р.</i>	28
Двусторонний эффект памяти формы в ферромагнитных монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{29}Co_6$ <i>Ветошкина Н.Г., Тимофеева Е.Е.</i>	31
Адгезионное разрушение никелида титана в условиях трения скольжения <i>Галсанов С.В.</i>	39
Структура и адгезионная прочность покрытий, полученных методами магнетронного осаждения тантала на поверхности TiNi <i>Гудимова Е.Ю., Остапенко М.Г.</i>	42
Двусторонний эффект памяти формы в состаренных под растягивающей нагрузкой [123]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ <i>Ефтифеева А.С.</i>	48
Влияние старения на функциональные свойства [011] монокристаллов сплава $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ <i>Кретинина И.В.</i>	52
Влияние термической обработки на прочностные и функциональные свойства монокристаллов сплава на основе железа <i>Куц О.А.</i>	56

Повышение механических свойств низкомодульного сплава масс Ti-40 масс. % Nb счет за счет измельчения зерен методами интенсивной пластической деформации <i>Майрамбекова А., Глухов И.А.</i>	63
Структура и параметры эффекта памяти формы никелида титана изготовленного диффузионным спеканием <i>Митрофанова И.В., Артюхова Н.В., Ясенчук Ю.Ф.</i>	67
Динамический анализ элементов конструкций методами компьютерного моделирования <i>Петров Е.К.</i>	71
Физико-механические свойства тонкой никелид титановой проволоки <i>Подосельникова Т.В., Моногенов А.Н.</i>	75
Влияние термической обработки на эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi <i>Поклонов В.В.</i>	79
Особенности формирования субмикроструктурного состояния при пластической деформации ферритно-мартенситной стали ЭК-181 на наковальнях Бриджмена <i>Полехина Н.А.</i>	83
Влияние кривизны кристаллической структуры на образование пор и развитие усталостных трещин в техническом титане <i>Попкова Ю.Ф., Елсукова Т.Ф.</i>	87
Электронно-микроскопическое исследование структуры поверхностного слоя никелида титана после импульсных воздействий низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками <i>Сёмин В.О., Нейман А.А.</i>	91
Влияние легирующих элементов на структуру градиентных покрытий системы Ti-Al-Si-N <i>Слабодчиков В.А., Овчинников С.В.</i>	95
Изучение особенностей структурно-фазового состояния и механических свойств системы сплавов V-Cr-Zr-W в зависимости от режимов термомеханической обработки <i>Смирнов И.В., Гриняев К.В.</i>	98
Электронно - микроскопическое исследование формирования структуры ванадиевых сплавов при химикотермических и термомеханических обработках <i>Суханов И.И., Пинжгин Ю.П.</i>	100
Метод кристаллографического анализа угловой разориентации фрагментов субструктуры поверхностных зерен никелида титана после воздействия на них ионами кремния <i>Твердохлебова А.В., Мейснер С.Н.</i>	106

Секция 2. физики полупроводников и квантовой теории твердого тела

Стабильность характеристик полупроводниковых сенсоров водорода при длительных испытаниях <i>Алмаев А.В.</i>	113
--	-----

Влияние импульсного ИК-облучения на спектральные зависимости оптического поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ <i>Худякова Е.С., Головашко О.В., Кошелева В.В., Ралко Д.В., Каменкова В.С.</i>	116
Фотоэлектрические характеристики пленок Ga_xO_y и структур на их основе <i>Егорова И.М., Петрова Ю.С., Цулий С.Ю.</i>	120
Измерение подвижности носителей заряда в органических светоизлучающих диодах методом переходной электролюминесценции <i>Зятиков И.А., Романов И.В., Коханенко А.П.</i>	124
Численное моделирование светодиодных структур на основе GaN/InGaN <i>Иванова Е.С.</i>	127
Сравнительный анализ падения эффективности в светодиодных структурах на основе InGaN/GaN при электрических и оптических условиях накачки <i>Копьев В.В., Прудаев И.А., Романов И.С.</i>	129
Импульсная накачка полупроводникового лазера с драйвером на основе лавинного S-диода <i>Копьев В.В., Прудаев И.А.</i>	133
Газочувствительные свойства нанокристаллических пленок SnO_2 при воздействии паров органических соединений <i>Михайлов Т.А.</i>	135
Электронные свойства III-N структур, включающих TiN <i>Морозов А.В.</i>	139
Низкотемпературные вольт-амперные характеристики AlGaInP светодиодов <i>Олейник В.Л., Прудаев И.А., Рябоштан Ю.Л., Горлачук П.В.</i>	142
Исследование распределения электрического поля в светодиодах из AlGaInP методом зонда Кельвина <i>Олейник В.Л., Прудаев И.А., Новиков Вад.А., Рябоштан Ю.Л., Горлачук П.В.</i>	145
Расчет характеристик гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge как структуры с промежуточной зоной <i>Пицагин А.А.</i>	148
Адсорбция и диффузия атомов щелочных металлов на поверхности Bi_2Se_3 : <i>ab initio</i> <i>Рябищенкова А.Г.</i>	150
Особенности топологического состояния в гетероструктуре Sb_2Te_3 - $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ <i>Самороков Д.А.</i>	152
Поиск и исследование новых многокомпонентных топологических изоляторов. $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ <i>Силкина О.Ю., Силкин И.В., Чулков Е.В.</i>	156
Первопринципное изучение электронной структуры BiTeI под давлением <i>Шапошников А.А.</i>	158
Исследование свойств поверхностных состояний и состояний краёв запрещённой щели в топологическом изоляторе Bi_2Te_3 <i>Швец И.А., Русинов И.П., Чулков Е.В.</i>	161

Секция 1. ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

Особенности формирования структурных состояний метастабильной аустенитной стали после низкотемпературной и последующей высокотемпературной деформации

С.А. Аккузин¹, И.Ю. Литовченко^{1,2}

¹Томский государственный университет, 634050, г. Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск
akkuzin.spti@mail.ru

The features of formation of structural states metastable austenitic steel after low-temperature and subsequent high-temperature deformations

S.A. Akkuzin¹, I.Yu. Litovchenko^{1,2}

¹Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, 634021, Tomsk
akkuzin.spti@mail.ru

Методы интенсивной пластической деформации используются для формирования субмикроструктурных и нанокристаллических структурных состояний в металлах и сплавах [1]. Другим методом формирования указанных состояний в сталях и сплавах, испытывающих мартенситные превращения, являются использование прямых ($\gamma \rightarrow \alpha$) и обратных ($\alpha \rightarrow \gamma$) мартенситных превращений при охлаждении и нагреве [2]. Однако мартенситные превращения при охлаждении (в том числе до температуры кипения жидкого азота) наблюдаются только в определенных метастабильных аустенитных сталях, имеющих достаточно высокую температуру начала мартенситного превращения (M_n). Использование низкотемпературной деформации позволяет реализовать мартенситное превращение в более широком классе аустенитных сталей, даже в тех случаях, когда мартенситное превращение при охлаждении не наблюдается.

В настоящей работе проведена низкотемпературная деформация с последующей высокотемпературной деформацией в метастабильной аустенитной стали Fe-18Cr-8Ni-Ti (Fe-18.02%Cr-9.77%Ni-1.4%Mn-0.59%Ti), с целью реализации прямых ($\gamma \rightarrow \alpha'$) и обратных ($\alpha' \rightarrow \gamma$) мартенситных превращений для формирования СМК и НК структурных состояний. Исходное состояние получено закалкой ($T = 1100^\circ\text{C}$, 1 час) из аустенитного

состояния. При этом в стали формируется $\sim 100\%$ аустенита. Низкотемпературную деформацию стали осуществляли прокаткой ($\epsilon \approx 10\%$) вблизи температуры кипения жидкого азота. Последующая «теплая» деформация ($\epsilon \approx 30\%$) проводилась при температурах $T = 600^\circ\text{C}$ и $T = 700^\circ\text{C}$.

Дефектную структуру аустенитной стали изучали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Philips CM-12 (120 кВ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Изменение содержания магнитной α' -фазы определяли методом измерения удельной намагниченности в зависимости от напряженности магнитного поля на установке «Магнитометр Н-04. Микротвердость измеряли на приставке к оптическому микроскопу Neophot-21.

По данным РСА и магнитных измерений после низкотемпературной прокатки объемное содержание α' -мартенсита составляет $\sim 70\text{--}75\%$, а ϵ -мартенсита $\sim 5\%$. При этом дефектная структура стали представлена тонкими микродвойниками аустенита, пакетами α' -мартенсита и отдельными пластинами ϵ -мартенсита. Последующая «теплая» деформация при температурах $T = 600^\circ\text{C}$ и $T = 700^\circ\text{C}$ приводит к обратному ($\alpha' \rightarrow \gamma$) мартенситному превращению. Результаты РСА и магнитных измерений показали, что объемное содержание α' -мартенсита при этом составляет $\sim 5\text{--}14\%$.

После низкотемпературной и «теплой» деформации при 600°C наблюдается lamellar преимущественно аустенитная структура СКМ масштаба (рис. 1). Проведенный темнопольный анализ выявил, что аустенитные lamелли (темные участки на светлопольном изображении) чередуются с более тонкими мартенситными lamеллями (светлые участки). Размеры аустенитных lamеллей $\sim 50 \times 500$ нм, мартенситных lamеллей $\sim 20 \times 250$ нм.

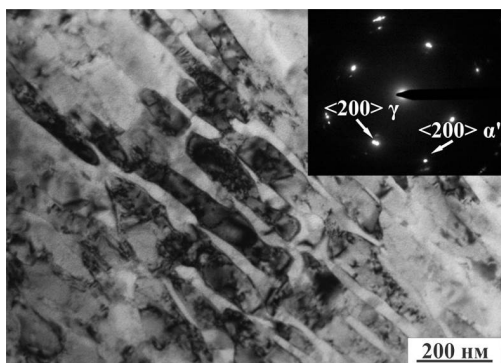


Рис. 1. Lamellar микроструктура после низкотемпературной деформации и «теплой» прокатки при 600°C . Светлопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина

Также между аустенитными ламелями наблюдаются как малоугловые, так и высокоугловые разориентировки. Существенной особенностью полученного структурного состояния является множественное двойникование в аустените (рис. 2). При этом наблюдаются как микродвойники, так и нанодвойники (толщиной менее 5 нм).

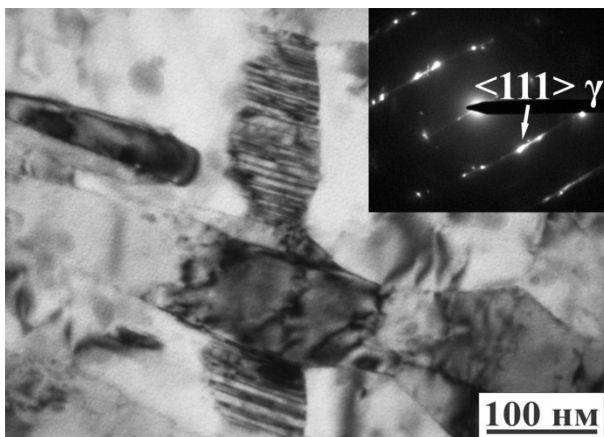


Рис. 2. Микро- и нанодвойники деформации после низкотемпературной и «теплой» прокатки при 600 °С. Светлопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина

Последующая деформация при $T = 700^\circ\text{C}$ после низкотемпературной прокатки приводит к увеличению размеров областей с аустенитной структурой и уменьшению объемного содержания α' -мартенсита (по сравнению с прокаткой при $T = 600^\circ\text{C}$). Размеры отдельных аустенитных областей могут достигать ~ 1 мкм. При этом в структуре обнаружены множественные дефекты упаковки (рис. 3) и микродвойники деформации. Также наблюдаются зерна аустенита, содержащие высокую плотность дислокаций, и практически бездефектные аустенитные зерна, сформированные с участием динамического возврата и динамической рекристаллизации. Между СМК зернами аустенита обнаружены как малоугловые, так и высокоугловые границы разориентации.

Исследования микротвердости показали, что в исходном состоянии аустенит имеет значения микротвердости $H = 1,7\text{--}2$ ГПа. После пластической деформации вблизи температуры жидкого азота значение микротвердости стали увеличивается до $H = 4,63$ ГПа, но при этом объемное содержание мартенситных фаз составляет $\sim 80\%$. Субмикрокристалличе-

ский аустенит, полученный в результате прямых ($\gamma \rightarrow \alpha'$) и обратных ($\alpha' \rightarrow \gamma$) мартенситных превращений, имеет значения микротвердости $H = 4,79$ ГПа ($T = 600^\circ\text{C}$) и $H = 4,34$ ГПа ($T = 700^\circ\text{C}$). Следовательно, микротвердость полученного СМК структурного состояния более чем в 2 раза превосходит твердость в исходном состоянии и сравнима с твердостью преимущественно мартенситного состояния.

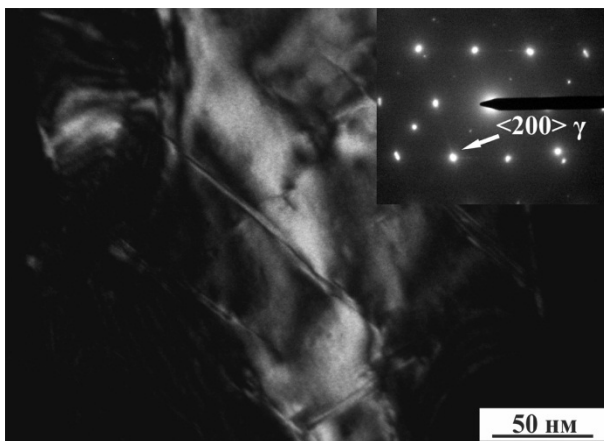


Рис. 3. Дефекты упаковки в аустените после низкотемпературной и «теплой» прокатки при 700°C . Темнопольное изображение (рефлекс отмечен стрелкой) и соответствующая картина микродифракции

Таким образом, последовательностью низкотемпературной и последующей высокотемпературной деформации в метастабильной аустенитной стали Fe-18Cr-8Ni-Ti сформированы СМК структурные состояния, в которых объемное содержание аустенита составляет $\sim 86\text{--}95\%$. Указанные структурные состояния формируются в процессе прямых ($\gamma \rightarrow \alpha'$) и обратных ($\alpha' \rightarrow \gamma$) мартенситных превращений. При этом в структуре наблюдаются дефекты упаковки, микродвойники и нанодвойники деформации и СМК зерна аустенита с малоугловыми и высокоугловыми разориентировками. Микротвердость в полученном структурном состоянии более чем в два раза превышает твердость исходного аустенита.

Литература

1. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы. М. : Академкнига, 2007. 398 с.
2. *Сагарадзе В.В., Уваров А.И.* Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. 720 с.

Влияние газов на формирование градиентной поверхностной структуры пористого СВС-никелида титана

К.В. Алмаева

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
nii_mm@sibmail.com

Influence of gases on the gradient surface structure formation in porous SHS–NiTi

K.V. Almaeva

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
nii_mm@sibmail.com

Свойства поверхности имеют большое значение для биосовместимости пористых имплантатов из никелида титана [1]. Коррозионная стойкость, усталостная прочность и биосовместимость с живыми клетками зависят от микрорельефа, структурно-фазового состава и физико-химических свойств поверхности, которые в свою очередь зависят от способа получения пористого сплава. Пористые сплавы на основе никелида титана получают такими методами порошковой металлургии как СВС, реакционное и диффузионное спекание. При спекании, которое проводится в вакууме на протяжении десятков минут, роль газов минимальна. При СВС, когда процесс синтеза занимает десятки миллисекунд, проходит в газовой среде с интенсивным выделением тепла роль газов, напротив, чрезвычайно велика [2–4]. При СВС никелида титана применяют инертный газ, который, фильтруясь через шихту и продукты реакции под небольшим избыточным давлением (0,01–0,05 МПа), вытесняет атмосферный воздух, таким образом, защищая шихту и продукт реакции (рис. 1) [1,3]. Еще одним источником газов при СВС являются выделяющиеся в реакционной зоне газообразные примеси, которые играют важную роль в формировании поверхности пористого сплава.

При СВС пористого никелида титана экспериментально наблюдали различную скорость прохождения реакции синтеза и переменную пористость продукта реакции на участках, находящихся в разных температурных условиях в процессе синтеза. В частности, при большем прогреве процессы формирования структуры, в том числе коалесценция пор, сегрегация титана к поверхности и внутризеренная ликвация идут с большей интенсивностью. Сильная зональная ликвация и существенные различия в размерах пор, являются следствием неравновесности процесса

СВС, когда даже небольшие неоднородности химического состава, плотности и, соответственно, теплопроводности порошковой заготовки становятся критическими, способными привести к заметным качественным изменениям в режиме синтеза.

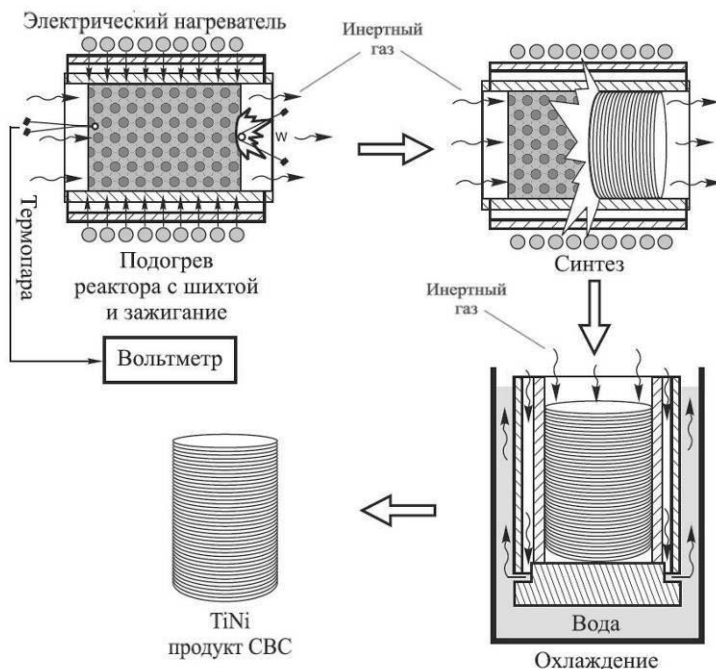


Рис. 1. Схема получения пористого никелида титана методом СВС в защитной среде инертного газа

При микроскопическом исследовании образцов никелида титана, наряду с основной фазой *I* типа твердого раствора выделили участки дендритной ликвации *II*, представляющие собой дендриты первичных кристаллов TiNi, окруженные перитектической фазой Ti₂Ni (рис. 2, *b*). Зоны *II* толщиной 20–50 мкм располагаются преимущественно вблизи поверхности крупных и средних пор, реже встречаются в толще гранул. При этом мелкие дендриты встречаются в мелкопористом сплаве, а крупные – в крупнопористом и, особенно, вдоль поверхности пор. Это свидетельствует о единой причине укрупнения пор и дендритов, а именно, тепловом воздействии газов, фильтрующихся по крупным порам из горя-

чей реакционной зоны. Следовательно, крупные дендриты образуются путем слияния мелких одновременно со слиянием пор и уменьшением удельной поверхности сплава.

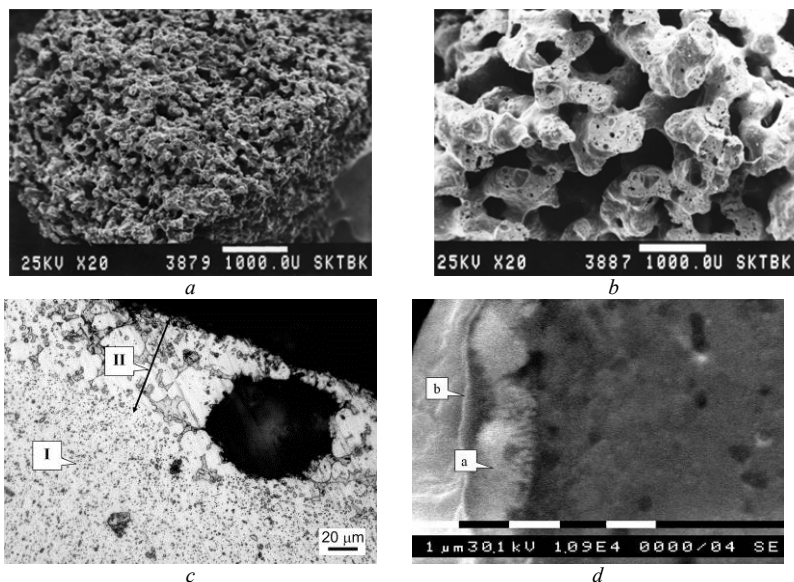


Рис. 2. Микрофотографии пористого никелида титана, полученного методом СВС:
a – макроструктура мелкопористого (РЭМ); *b* – макроструктура крупнопористого (РЭМ);
c – приповерхностная область (оптическая микроскопия), I – зона твердого раствора,
 II – зона дендритной ликвации, содержащая пору; *d* – слои диффузионного взаимодействия
 перитектического расплава с газовой средой (РЭМ); *a* – микродендритный слой;
b – тугоплавкий нанокристаллический слой

Исследованиями по жидкофазному спеканию никелида титана с карбидами и нитридами титана установлено образование устойчивого композита из карбонитрида титана и никелида титана, а в случае избытка титана еще и выделения фазы Ti_2Ni [5]. Кроме того, известны исследования по реакционной диффузии углерода и азота в никелид титана, приводящей к формированию поверхностной слоистой структуры из фазы TiN , дисперсных фаз $TiNi$ и $TiNi_3$, а также фазы Ti_2Ni [6]. Перечисленные исследования позволяют нам допустить, что тонкий поверхностный слой, который мы наблюдаем в пористых сплавах никелида титана после СВС (рис. 2, *d*), является результатом реакционной диффузии в процессе синтеза газовых примесей углерода, азота и кислорода в поверхность

расплава фазы Ti_2Ni и стабилизации ее. Это приводит к кристаллизации тугоплавких продуктов реакционной диффузии, тормозящими дальнейшую диффузию примесей [3]. В исследовании по быстрой кристаллизации сплавов на основе никелида титана состава ПН55Т45 из жидкого состояния, зерна размером 20–170 нм образовывали сплошной поверхностный слой [7]. В работе [8] показана раздельная кристаллизация карбидов, нитридов и оксидов на основе фазы Ti_2Ni , так как энтальпия их образования различается с понижением от карбидов к оксидам $Ti_4Ni_2C > Ti_4Ni_2N > Ti_4Ni_2O$. Соответствующее отличие в температуре их кристаллизации должно приводить к расслоению, что мы и наблюдаем в эксперименте. Таким образом, на этапе структурирования пористого продукта СВС на его поверхности кристаллизуются тонкий сплошной слой толщиной примерно 50–100 нм, предположительно, карбонитридов и микродендритный слой, предположительно, оксинитридов.

Именно эти тонкие слои твердых растворов на основе фазы Ti_2Ni придают поверхности пористого сплава с памятью формы на основе никелида титана химическую пассивность, обнаруженную экспериментально в ходе электрохимических и клинических исследований [1, 9].

В электрохимических ячейках путем потенциодинамической поляризации было исследовано анодное поведение пористого никелида титана в фосфатном буферизованном физиологическом растворе при температуре тела и монолитных образцов титана и никелида титана, модифицированных анодной полировкой и последующей ионной имплантацией азота (рис. 3).

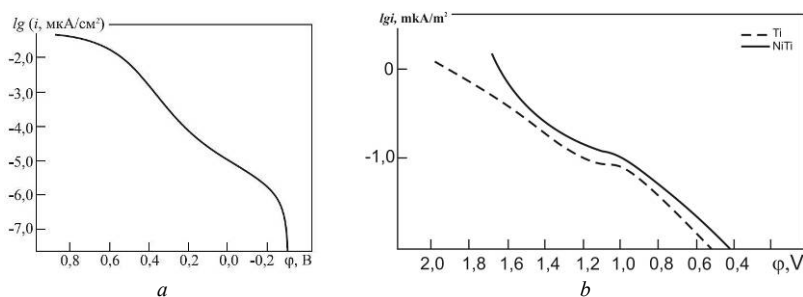


Рис. 3. Анодное поведение: *a* – пористого никелида титана без дополнительной обработки; *b* – монолитных образцов титана и никелида титана, модифицированных анодной полировкой и последующей ионной имплантацией азота

Сравнительный анализ показал, что образцы монолитного сплава никелида титана модифицированные оксидированием и имплантацией

ионов азота с примесью карбидов титана ведут себя в хлорсодержащих средах подобно пористому никелиду титана не подвергавшемуся никаким дополнительным обработкам. Таким образом, электрохимические исследования косвенно подтверждают наши предположения о присутствии на поверхности пористого никелида титана, полученного методом СВС поверхностных слоев карбоксинитридов, придающих ему высокую коррозионную стойкость, присущую металлокерамикам. Такой уникальный комплекс высоких физикомеханических и физикохимических свойств делает пористый никелид титана, полученный методом СВС, ценным материалом для применения в различных областях медицины [1].

Литература

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы: в 14 томах / под ред. В.Э. Гюнтера. Томск : Изд-во МИЦ, 2011. Т. 1. 534 с.
2. Андриевский П.Ф. Порошковое материаловедение. М. : Metallurgia, 1991. 205 с.
3. Итин В.И. Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск : Изд-во Томского университета, 1989. 210 с.
4. Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э., Стоянова Н.Я. Поверхностная структура пористого никелида титана, полученного методом СВС // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. В. 8. С. 67–72.
5. Мишарина И.В., Аникина П.В., Андрусенко Е.А., Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Зайнуллин Ю.Г. // XVI Российская молодежная научная конференция, посвященная 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина, 25–28 апреля. 2006. 172 с.
6. Jian Zhang, Genlian Fan, Yumei Zhou et al. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 2897–2905.
7. Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Балаев Э.Ю. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15, № 4(2). С. 484–488.
8. Saldan I., Frenzel J., Shekhah O., Chelmowski R., Birkner A., Woll Ch // J. Alloys Compd. 330–332 (2009) 568–573.
9. Jasenchuk Yu.F., Gjunter V.E. // 1st International Symposium on Advanced Biomaterials (ISAB). October 2-5. 1997. Montreal, Canada. P. 41.

Создание и исследование структуры антифрикционных нано композитных покрытий на основе аморфного углерода

А.В. Андреев

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
alexardas@mail.ru

Synthesis and structure investigation of antifriction nanocomposite coatings on basis of amorphous carbon

A.V. Andreev

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

В последнее время в качестве перспективных направлений получения новых материалов рассматриваются возможности существенного повышения их функциональных свойств путем нанесения нано структурных покрытий. При этом широкое распространение получили покрытия типа DNG/AM (дисперсные нано зерна в аморфной матрице) [1, 2], которые позволяют в результате легирования аморфной матрицы нано частицами твердых фаз повысить адгезионные и когезионные свойства.

В настоящей работе покрытия на основе частиц TiC в аморфном угле-роде получены на вакуумно-плазменном технологическом комплексе «Легенда» [3] методом совмещенного с ионным облучением магнетронного напыления с использованием углеродных и многоэлементных катодов (TiCNiCr, AlCrSi).

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), измерения микро-твердости, коэффициента трения и износа изучены особенности фазово-структурного состояния, прочностные и трибологические свойства полученных многоэлементных покрытий.

Методом РСА обнаружено наличие в поверхностном слое аморфной фазы с объемным содержанием до 75% и нанокристаллических фаз с размером областей когерентного рассеяния менее 10 нм и отсутствием текстуры.

Электронно-микроскопический фазовый анализ нано композитных покрытий показывает наличие нанокристаллической и аморфной фаз, а также свидетельствует об однородном распределении равноосных наночастиц TiC размером (3÷5) нм и металлической фазы на основе Ni размером до 30 нм в аморфной углеродной матрице (рис. 1).

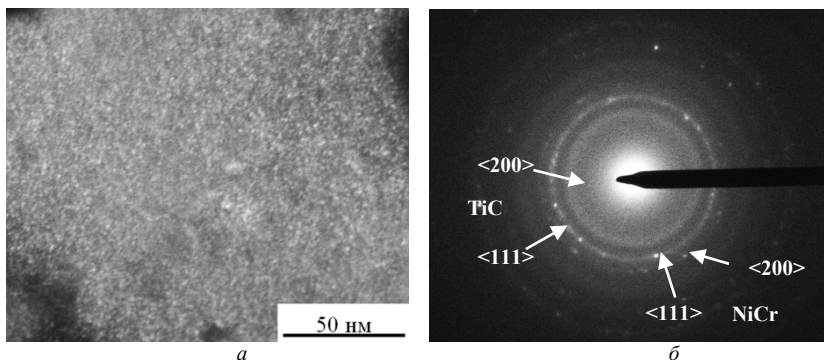


Рис. 1. Темнопольное изображение покрытия в рефлексе TiC, находящемся на картине дифракции вблизи диффузного гало аморфного углерода (а) и соответствующая дифракционная картина (б)

Важно отметить, что для покрытия (толщина составляет 2,8 мкм) характерно равномерное распределение по всей поверхности образца и отсутствие столбчатой структуры, а также расслоения между покрытием и подложкой (рис. 2), что свидетельствует о его высоких адгезионных свойствах.

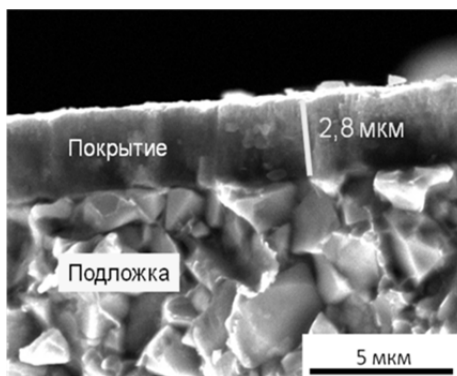


Рис. 2. Изображение РЭМ поперечного сечения образца с покрытием

Покрытия имеют твердость (11÷15) ГПа,кратно превышающую твердость (около 2 ГПа) субструктурно упрочненных сплавов на основе титана, коэффициент трения ниже 0,2 (рис. 3) при его значениях для титана (0,5÷0,6).

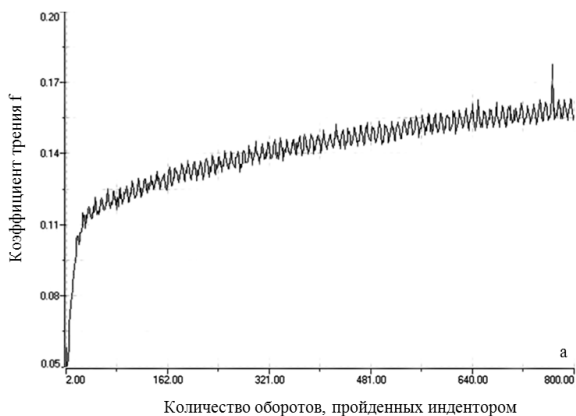


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от количества оборотов, пройденных индентором

В результате получено экспериментальное подтверждение перспективности разрабатываемого авторами подхода к конструированию антифрикционных покрытий с использованием многоэлементных композиций и предполагаемого использования их в качестве защитных покрытий изделий из титана и стали.

Литература

1. *Martinez-Martinez D., Lopez-Cartes C., Fernandez A., Sanchez-Lopez J.C.* Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behaviour of TiC/a-C nanocomposite coatings // *Thin Solid Films*. 2009. P. 1662–1671.
2. *Meng W.J., Tittsworth R.C., Rehn L.E.* Mechanical properties and microstructure of TiC/amorphous hydrocarbon nanocomposite coatings // *Thin Solid Films*. 2000. P. 377–378.
3. *Борисов Д.П., Детистов К.Н., Зенин А.А., Коротаев А.Д., Кузнецов В.М., Тюменцев А.Н., Чулков Е.В.* Разработка эффективных вакуумно-плазменных методов модификации поверхности и получения новых материалов в ТГУ // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2011. Т. 54, № 9–2. С. 19–26.

Деформационно-прочностные характеристики пористого никелида титана, полученного методами СВС и спекания

С.Г. Аникеев, М.И. Кафтаранова, В.Н. Ходоренко

НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы, 634045, г. Томск
Anikeev_Sergey@mail.ru

Deformation and strength properties porous TiNi-based materials produced by SHS and sintering

S.G. Anikeev, M.I. Kaftaranova, V.N. Khodorenko

Research Institute of Medical Materials and Shape Memory Implants, 634045, Tomsk
Anikeev_Sergey@mail.ru

Пористый никелид титана, как один из самых перспективных материалов, активно исследуется ведущими учеными и широко применяется в медицине [1, 2]. Благодаря его уникальным свойствам возможно решение сложнейших задач в различных областях медицины. Никелид титана имеет высокие эластичные характеристики подобные характеристикам тканей организма. Он способен изменять форму при изменении температуры и напряжения, обладает пористо-проницаемой структурой за счет большого числа открытых пор и является особой термосистемой. Высокий уровень биохимической и биомеханической совместимости удовлетворяет самым строгим медико-биологическим требованиям [1, 3].

Структурные и физико-механические характеристики определяются методами получения материалов. Определенный метод изготовления пористого материала выбирается в зависимости от функциональных задач использования материала в качестве имплантатов. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и спекания получают пористые материалы на основе никелида титана.

Металлическая матрица вступает в комплексное взаимодействие с живыми тканями на механическом, электрохимическом, тепловом, гидродинамическом уровне в процессе эксплуатации имплантатов в организме. Поэтому особое внимание необходимо уделять состоянию порового пространства и металлической матрицы, а также деформационно-прочностным характеристикам материала.

В этой связи комплексное исследование металлической матрицы пористого никелида титана, порового пространства, а так же физико-механических свойств материалов, полученных разными методами, является актуальной задачей.

Пористые проницаемые материалы получали двумя способами: методом СВС и методом спекания. СВС-образцы получали путем синтеза порошков титана и никеля при начальной температуре 400 °С. Получение пористых образцов методом двукратного спекания проведено с использованием порошков никелида титана. Для придания компактной формы образцам и во избежание реакции с углеродом формовки первое спекание проводили при температуре 1200°С в течение 40 мин, вторичное спекания при $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $t = 40$ мин.

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Axiovert – 40 MAT. Микроструктуру сплавов, топографические исследования поверхности стенок пор проводили на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 и Quanta 200 3D. Фазовый анализ по энергодисперсионным спектрам проведен с помощью микроанализатора EDAX ECON IV.

Пористость (Π) определяли методом взвешивания. Размер пор и межпоровых переемычек рассчитывали комбинацией метода секущих и метода вписанных сфер. Прочностные свойства пористых сплавов (предел прочности (σ_b), относительная деформация при разрушении (ϵ)) изучали испытанием на изгиб.

Анализ прочностных характеристик пористых СВС и спеченных материалов на основе никелида титана показал, что предел прочности спеченного материала почти в два раза больше, чем СВС и составляет 75 МПа, при этом относительная деформация при разрушении в два раза ниже (таблица).

Прочностные характеристики пористого никелида титана, полученного методом СВС и спекания

Материал	Пористость, Π %	Средний размер пор, d_{cp} мкм	Предел прочности, σ_b МПа	Относительная деформация при разрушении, ϵ %
СВС	75	150	38	10
Спекание	55	90	75	5

Макроструктура пористого проницаемого никелида титана, полученного методами СВС и спекания, представляет собой трехмерное поровое пространство, морфологическое строение которого типично для высокопористых материалов, полученных с участием жидкой фазы. Пористый материал имеет большую удельную поверхность, обусловленную наличием в нем системы открытых и взаимосвязанных пор. Образцы СВС материалов имеют пористость 75%, неупорядоченную пористую структуру с размером пор в интервале 0,1–1000 мкм и средним размером пор

150 мкм. Исследования методом ртутной порометрии показали, что в СВС материале кроме открытых пор присутствуют нанопоры размером 10–1000 нм [4].

Спеченные материалы имеют размер пор в интервале от 2 мкм до 375 мкм. Пористость составляет 55%, средний размер пор 90 мкм. Распределения пор по размерам для СВС и спеченных образцов имеет одно-модальный характер. Однако в СВС материале гистограмма распределения имеет более широкий спектр размеров, что говорит о неоднородной макроструктуре его металлической матрицы – присутствуют поры крупных размеров от 300 до 1 000 мкм. В спеченном материале структурные особенности таковы, что гистограмма ограничена порами размером до 350 мкм, нанопоры практически отсутствуют.

Средний размер межпоровых перемычек в полученных материалах составляет 127 мкм. Однако в спеченном материале количество межпоровых перемычек, имеющих близкие размеры, существенно больше, чем в СВС материале. Таким образом, в спеченном материале за счет отсутствия крупных пор и большего числа межпоровых перемычек, имеющих близкие размеры, макроструктура пористого пространства более однородная, чем в СВС материале. Данная особенность макроструктуры пористых материалов существенно влияет на их прочностные и деформационные характеристики.

На свойства материалов, их функциональную способность как имплантационных материалов большое влияние оказывает и их фазово-химический состав.

Установлено, что металлическая матрица образцов, полученных как методом СВС, так и спеканием, состоит из интерметаллического соединения $TiNi(MoFe)$, находящееся в двухфазном состоянии B2 и B19'. Присутствуют в значительном количестве фазы Ti_2Ni и $TiNi_3$, неоднородно распределенные в объеме матричной фазы. Зоны выделения вторичных фаз располагаются, как правило, вдоль границ пор, а также по границам зерен.

Фазы, обогащенные титаном Ti_2Ni – некогерентные, крупных размеров, имеют вид компактных пятен или групп. Фазы, обогащенные никелем $TiNi_3$ – когерентные, мелкодисперсные, чаще округлой и пластинчатой формы, реже в виде сеток. Пористые материалы, полученные методом СВС, отличаются значительной фазовой неоднородностью в распределении вторичных фаз по сравнению со спеченными материалами, что обусловлено спецификой метода СВС. Главной особенностью пористых спеченных материалов является обогащение металлической матрицы $TiNi$ фазами типа $TiNi_3$ за счет выхода атомов титана из Ti_2Ni фазы, кото-

рая образуется из расплава в процессе спекания. Это приводит к существенному упрочнению матрицы TiNi и таким образом оказывает значительное влияние на деформационно-прочностные свойства материала. Кроме того, в процессе спекания происходит сегрегация титана на образующиеся свободные поверхности и образование оксидного слоя [5]. Это приводит к дополнительному отклонению от стехиометрического состава матрицы TiNi, снижая при этом уровень пластической деформации. Поэтому относительная деформация при разрушении спеченного материала ниже, чем СВС материала.

Таким образом, высокие прочностные свойства спеченного материала обусловлены несколькими факторами: однородностью макроструктуры и менее выраженной фазово-химической неоднородностью, а также присутствием в матрице упрочняющих мелкодисперсных частиц TiNi₃.

Анализ поверхностей разрушения пористых материалов показал, что характер разрушения их практически не отличается. Для всех образцов характерно вязко-хрупкое разрушение. На поверхности присутствуют элементы чашечного излома и вязко-хрупкого вдоль мартенситных пластин B19' фазы. Необходимо отметить, что характер разрушения зависит от размерного фактора межпоровых перемычек. В массивных перемычках наблюдаются чаще оба типа разрушения, формирование которых происходит постепенно в локальных местах за счет неоднородного состава матрицы. В малых перемычках обнаружен преимущественно «чашечный» рельеф с тонкими стенками ячеек. Фрактограммы разрушения адекватно отражают структурные особенности пористых СВС и спеченных материалов.

Литература

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск : «НПП «МИЦ», 2011. Т. 1. 534 с.
2. *Материалы с памятью формы и новые медицинские технологии* / под ред. В.Э. Гюнтера. Томск : «НПП» МИЦ», 2010. 360 с.
3. Гюнтер В.Э., Ясенчук Ю.Ф., Клопотов А.А., Ходоренко В.Н. Физико-механические свойства и структура сверхэластичных пористых сплавов на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 1. С. 71–75.
4. Ясенчук Ю.Ф., Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э. Нанопористая структура никелида титана, полученного методом СВС // Биосовместимые материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. Томск : НГЛ, 2004. С. 379–381.
5. Ясенчук Ю.Ф., В.Н. Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э. Сегрегация титана при термообработке пористого никелида титана // Имплантаты с памятью формы. 2005. Вып. 1–2. С. 14–18.

Влияние температур отжига на структурно-фазовые состояния сплавов на основе никелида титана TiNi(Mo)V

Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, А.А. Клопотов
НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы при ТГУ,
634045, Россия, г. Томск, ул. 19 гв. Дивизии, 17,
gat27@mail.ru

Influence of temperature of annealing on structural and phase conditions of alloys on a basis of TiNi (Mo) V

G.A. Baigonakova, E.S. Marchenko, A.A. Klopotov
SRI of Medical Materials and implants with shape memory at TSU,
634045, Russia, Tomsk, 19 Guards Division, 17,
gat27@mail.ru

В настоящее время известно, что сплавы на основе никелида титана с эффектом памяти формы по многим параметрам являются перспективными для применения в медицине и технике и представляют большой научный и практический интерес из-за их физико-механических свойств [1]. В этой связи необходимо выяснить влияние различных режимов термообработки на физико-механические свойства, параметры которых сильно зависят от структурно-фазового состояния сплавов.

В работе представлены исследования влияния варьирования температур изотермических отжигов при 450, 650 и 850°C в течение 1 часа на структурно-фазовые состояния сплавов TiNi(Mo,V).

В качестве исследуемого материала для исследования методом рентгеноструктурного анализа были выплавлены сплавы $Ti_{50}Ni_{47,7}Mo_{0,3}V_2$.

Структурными исследованиями было установлено, что в исходном и отожженном состояниях образцы исследуемого сплава находятся в многофазном состоянии: интерметаллид на основе никелида титана TiNi(Mo,V) в трех кристаллографических модификациях (B2, R и B19'-структуры) и соединение $Ti_2Ni(V)$, объемная доля которого не превышает 5%. Тонкий структурный анализ профиля рефлекса в области углов $2\theta = 42 \div 43^\circ$ позволил выявить триплет. Расшифровка данного триплета позволила установить, что здесь наблюдается суперпозиция рефлексов от исходной B2 фазы (рефлекс (110)) и рефлексов от R-фазы (линии (330) и $(30\bar{3})$) (рис. 1).

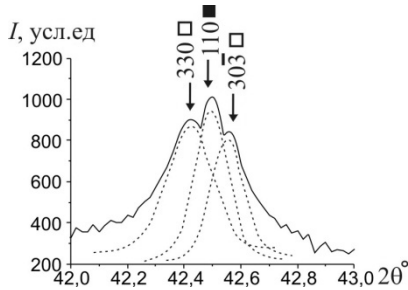


Рис. 1 Фрагмент рентгенограммы от образца сплава $Ti_{50}Ni_{47.7}Mo_{0.3}V_2$ без термической обработки, где: ■ – B2-фаза; □ – R-фаза

Получены зависимости интенсивностей рефлексов фаз B2, R, B19' и Ti_2Ni на основе анализа фрагментов рентгенограмм сплава $Ti_{50}Ni_{47.7}Mo_{0.3}V_2$, отожженного при разных температурах (рис. 2).

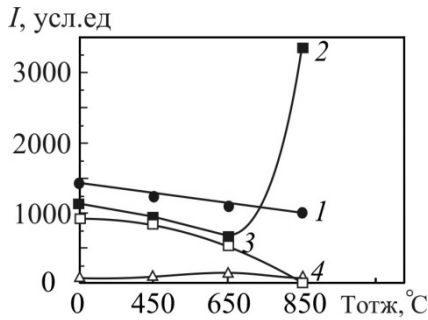


Рис. 2 Зависимость интенсивностей рефлексов фаз со структурами B19' (1), B2 (2), R (3) и Ti_2Ni (4) при комнатной температуре в сплавах с ростом температуры отжига

Обнаружено, что отжиг при температуре $850^{\circ}C$ приводит к значительному увеличению объемной доли аустенитной фазы на фоне уменьшения мартенситных R и B19' фаз. Прецизионные рентгеноструктурные съемки сплава в области $2\theta \sim 42^{\circ}$ ($Cu_{K\alpha}$ -излучение) позволили установить, что уширение структурной линии (100) фазы B2 обусловлено наложением рефлексов от мартенситной R-фазы.

Литература

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. Медицинские материалы с памятью формы / под ред. проф. В.Э. Гюнтера. Томск : Изд-во ООО «НПП «МИЦ», 2011. Т. 1.

Структурно-фазовое состояние наноструктурных многослойных покрытий сформированных методом магнетронного напыления

А.Е. Бардова, М.П. Калашиников, В.П. Сергеев

Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36
fmw@ispms.tsc.ru

Structural phase state nanostructured multilayer coatings formed by magnetron sputtering

A.E. Bardova, M.P. Kalashnikov, V.P. Sergeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str. 36,
fmw@ispms.tsc.ru

В настоящее время учеными, конструкторами и технологами по всему миру широко развернуты исследования по разработке методов и средств тепловой защиты деталей газотурбинных двигателей (ГТД), в первую очередь, лопаток турбин, путем нанесения на их тепловоспринимающую поверхность защитного покрытия (слоя материала) с низким коэффициентом теплопроводности.

Как известно, в большинстве случаев теплозащитные покрытия состоят из двух слоев: внутренний представляет собой жаростойкий связующий металлический слой $MCrAlY$, где M – никель, кобальт, железо или их комплекс; а внешний слой – это керамический слой, чаще всего на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$. Диоксид циркония (ZrO_2) имеет три устойчивых кристаллических структуры, зависящие от температуры (T): моноклинная от температуры $1170^\circ C$, тетрагональная от температуры $1170^\circ C$ – $2370^\circ C$ и кубическая от температуры $2370^\circ C$. Механические свойства керамики на основе диоксида циркония, как известно, это функция фазовой структуры и состава. Тетрагональный диоксид циркония обладает высокой прочностью и ударной вязкостью.

Различные методы и технологии были усовершенствованы для производства и стабилизации тетрагональной фазы в материалах диоксида циркония, и сегодня тетрагональный диоксид циркония может формироваться за счет добавления к нему стабилизирующих примесей, таких как Y_2O_3 или MgO , для предотвращения тетрагонального к моноклинному превращения при охлаждении.

Целью выполнения данной работы является исследование изменения фазового состава и структуры многослойных композиционных покрытий

на основе систем Si-Al-N / Zr-Y-O с различной толщиной слоев от 150 нм до 5000 нм.

Материалы и методика эксперимента

Многослойные покрытия на основе Zr-Y-O и Si-Al-N наносились методом магнетронного нанесения на установке «КВАНТ» [1], оснащенной двумя магнетронами с цирконий-иттриевой и кремний-алюминиевой мозаичными мишенями. Питание магнетронов осуществлялось с мишенью из Zr-Y и Si-Al от импульсных источников, методом магнетронного нанесения в едином вакуумном цикле.

Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН) в Co-K_α излучении (для отсеечения β -излучения использовали Fe-фильтр). Методом РСА был определен фазовый состав сплавов, параметры кристаллической решетки. Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS.

Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1. представлены рентгенограммы многослойного покрытия на основе систем Si-Al-N и Zr-Y-O с различной толщиной слоев в покрытии. Толщина покрытия указана на рисунке. Наиболее сильное их размытие наблюдается при толщине слоев в покрытии до 150–300 нм.

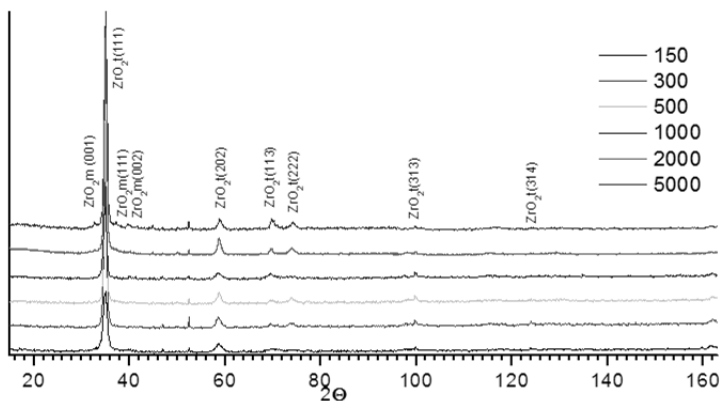


Рис. 1. Рентгенограммы многослойного покрытия на основе систем Si-Al-N / Zr-Y-O с различной толщиной слоев в покрытии

Параметры решетки слоев ZrO_2 многослойного покрытия на основе Si-Al-N / Zr-Y-O с различной толщиной слоев в покрытии

Образцы	Толщина слоя, нм	a, Å, ZrO_2	c, Å, ZrO_2
1	150	$5,1199 \pm 0,0005$	$5,2501 \pm 0,0005$
2	300	$5,1331 \pm 0,0005$	$5,2662 \pm 0,0005$
3	500	$5,0940 \pm 0,0005$	$5,2474 \pm 0,0005$
4	1000	$5,1322 \pm 0,0005$	$5,2138 \pm 0,0005$
5	2000	$5,0942 \pm 0,0005$	$5,2222 \pm 0,0005$

На рис. 2. приведены микрофотографии покрытия, полученные методом электронной микроскопии, имеющего толщину слоев Zr-Y-O, Si-Al-N. Видно, что покрытие состоит из слоев, имеющих разный контраст: светлый и более темный (рис. 2, а, г).

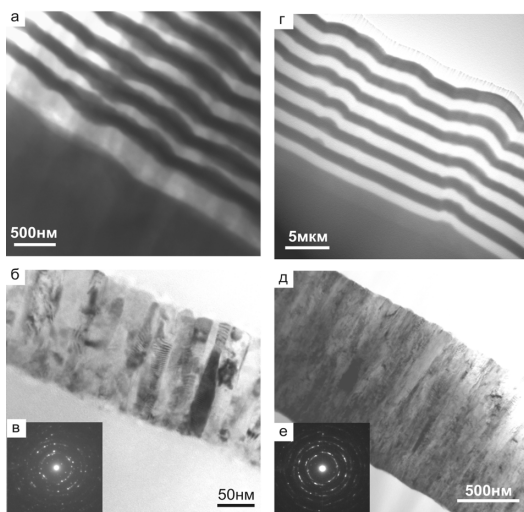


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение многослойных покрытий на основе Si-Al-N / Zr-Y-O с толщиной отдельных слоев от 150 до 1000 нм

Темный контраст имеет слой, состоящий из фаз ZrO_2 в двух модификациях: тетрагональной и моноклинной. Об этом свидетельствует микродифракционная картина и схема ее индирования, представленная на (рис. 2, б, в). Светлый контраст имеет слой на основе Si-Al-N (рис. 2, г). Микродифракционная картина этой фазы представляет собой картину, характерную для аморфного материала представлена на (рис. 2, д, е), что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, приведенными в

[2]. Возникновению метастабильной аморфной структуры при конденсации нитрида кремния способствует сильная ковалентная связь Si–N молекуле Si_3N_4 .

Многослойные покрытия показали более высокие механические свойства (износостойкость) и более высокие термоциклические свойства (на последних испытаниях они показали 700 циклов) по сравнению с однослойными.

Выводы

1. Методом импульсного магнетронного распыления сформированы многослойные наноструктурные покрытия на основе систем Si-Al-N и Zr-Y-O с различной толщиной слоев от 150 до 5 000 нм.

2. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что слои на основе Zr-Y-O имеют в своем составе фазы ZrO_2 в двух модификациях: тетрагональной и моноклинной.

3. Значения параметра решетки ZrO_2 в тетрагональной модификации близки табличному значению параметра решетки ZrO_2 , взятому из литературы (таблицы ASTM).

Литература

1. Гнесин Г.Г. Безкислородные керамические материалы. К. : Техніка, 1987. 152 с.
2. Калашников М.П., Федорищева М.В., Сергеев В.П., Нейфельд В.В. Si-Al-N // Фундаментальные проблемы современного материаловед. 2012. Т. 9, № 4. 572 с.

Влияние режимов ионно-плазменного синтеза на особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных нанокompозитных покрытий системы Al-Cr-Si-Ti-Cu-N

В.Р. Березовская

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
aphrodita@mail2000.ru

Influence of regimes of ion-plasmous synthesis on features of structural-phase state of multicomponent nanostructured Al-Cr-Si-Ti-Cu-N coatings

V.R. Berezovskaya

Tomsk State University, 634050, Tomsk
aphrodita@mail2000.ru

В соответствии с [1–4], для разработки новых технологий получения функциональных пленок и покрытий необходимо использование физических принципов их создания, представляющих собой критерии выбора элементного состава и условий ионно-плазменного синтеза. В связи с этим в работе [4] предложена концепция конструирования функциональных покрытий, предполагающая самоорганизацию микроструктуры на стадии формирования покрытия путем одновременного зарождения островков различных взаимно нерастворимых или малорастворимых фаз. Указанные принципы экспериментально подтверждены на примере создания сверхтвердых многоэлементных нанокompозитных покрытий системы Ti–Al–Si–Cr–Ni–Cu–O–C–N [4].

С целью дальнейшего развития и обобщения упомянутой выше концепции конструирования функциональных многокомпонентных нанокompозитных покрытий, в настоящей работе разработаны состав и режимы ионно-плазменного синтеза покрытий системы Al-Cr-Si-Ti-Cu-N. Проведено исследование влияния режимов синтеза на особенности микроструктуры, микротвердость, элементный и фазовый состав изучаемых покрытий.

Покрытия получены на комплексе «СПРУТ» [5]. Исследования проведены на образцах двух серий, в процессе осаждения которых изменяется только напряжение смещения: 100 В (I) и 200 В (II). В качестве мишеней (катодов) магнетронов использовались Ti (сплав ВТ-1-0), силуминовый сплав Al-Si, сплав из Al-Cr-Si и чистая Cu (99,95%). В качестве подложек использовали образцы из твердого сплава ВК-8 и молибдена чи-

стотой (99,5%). Исследование особенностей микроструктуры, элементного и фазового состава осуществлялось методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг [6] на приборах Philips CM-30-TWIN (300 кВ) и JEM-2100 (200 кВ).

На рис. 1 представлены фрагменты рентгенограмм от покрытий, полученных по режимам I (рис. 1, а) и II (рис. 1, б) на подложках из молибдена. Несмотря на различия в режимах синтеза, сложный вид рентгенограмм, высокий уровень фона, сильные размытия, смещения и уширения пиков, свидетельствуют об образовании в покрытиях неравновесных рентгеноаморфных состояний, для которых, к сожалению, невозможно однозначно определить характерные размеры областей когерентного рассеяния, уровень микроискажений, фазовый состав.

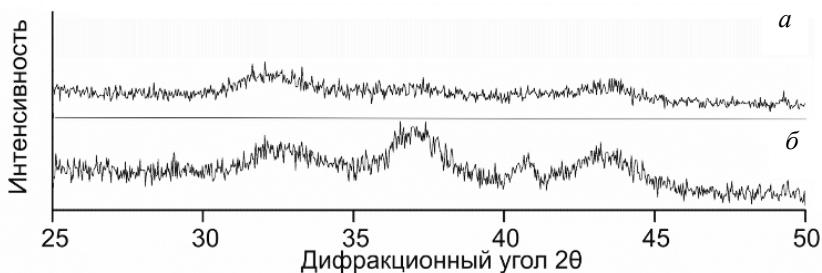


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм от покрытий на молибденовой подложке, полученных по режимам I (а) и II (б)

В результате электронографического анализа покрытия I установлено, что по совпадению межплоскостных расстояний, с учетом характерного распределения интенсивности соответствующих отражений идентифицируются фазы AlN (ГПУ, $a = 3,02 \text{ \AA}$, $c = 5,31 \text{ \AA}$), TiN (ГЦК, $4,29 \text{ \AA}$) и CuO (моноклинная, $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$), также наблюдается аморфная фаза. При этом нельзя исключить возможности формирования сложных составных фаз неравновесного нестехиометрического состава. По характерным межплоскостным расстояниям, с учетом интенсивности соответствующих отражений покрытия II предполагается наличие соединений: CrN (ГЦК, $4,15 \text{ \AA}$), TiN (ГЦК, $4,24 \text{ \AA}$). Установлено, что характерные размеры ОКР находятся в интервале от 2 до 6 нм для покрытия I и от 4 до 14 нм для покрытия II.

В процессе комплексного анализа было установлено, что использование указанных режимов синтеза обеспечивает формирование нанофазных структурных состояний, что подтверждает концепцию создания покры-

тий такого класса [4]. При этом выявлены некоторые особенности, свидетельствующие о существенной зависимости параметров микроструктуры, фазового состава покрытий от режимов получения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-02-9802 p_сибирь_a.

Литература

1. *Veprek S., Reiprich S.* A concept for the design of novel superhard coatings // *Thin Solid Films.* 1995. V. 268. P. 64–71.
2. *Musil J.* Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology.* 2000. V. 125. P. 322–330.
3. *Musil J.* Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering // *Nanostructured Coatings* / ed. by A. Cavaliero, J.Th.M. de Hosson. N.Y. : Springer, 2006. P. 407–463.
4. *Кортаев А.Д., Борисов Д.П., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н., Прибытков Г.А.* Особенности структурно-фазового и упруго-напряженного состояния нанокompозитных сверхтвердых покрытий // *Физическая мезомеханика.* 2011. Т. 14, № 5. С. 87–97.
5. *Борисов Д.П., Детистов К.Н., Кортаев А.Д., Кузнецов В.М., Мошков В.Ю., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н.* Вакуумно-плазменный технологический комплекс «Спрут» для создания новых нанокompозитных материалов и упрочняющих поверхностных структур изделий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. Т. 76, № 12. С. 32–36.
6. *Утевский Л.М.* Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М. : Металлургия, 1973. 584 с.

Формирование и деформационное поведение ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb

Д.Ю. Булышко

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
bulynko.dmitriy@gmail.com

Formation and deformation behavior of ultrafine-grained Zr-1Nb alloy

D. Yu. Bulynko

Tomsk State University, 634045, Tomsk
bulynko.dmitriy@gmail.com

Как известно, сплавы циркония имеют высокие биосовместимость и коррозионную стойкость. Однако, применение сплавов циркония в промышленности и медицине ограничено из-за их низкой прочности.

Известно, что эффективным способом повышения прочностных и эксплуатационных характеристик металлических поликристаллов является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [1]. Наиболее распространенным методом получения УМЗ структуры в металлах и сплавах является интенсивная пластическая деформация (ИПД), которая позволяет уменьшить элементы структуры в материале до наноразмеров. К настоящему времени установлено [2], что ИПД может приводить к развитию в сплавах таких процессов как, фазовые превращения, распад вторых фаз и образование пересыщенных твердых растворов. В связи с этим является необходимым изучение влияния методов и режимов ИПД не только на дисперсность, но и на фазовый состав материала.

Исследуемый циркониевый сплав Zr-1Nb (марка Э110) в исходном состоянии имеет поликристаллическую структуру с размером зерен 3–5 мкм. В объеме и на границах зерен наблюдаются частицы вторичных фаз. Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что в сплаве кроме основной фазы Zr_{α} обнаруживается фаза Nb(Zr) (рефлексы 1 и 2 на рис. 1, а) и некоторое количество фазы Zr_{β} (рефлекс 3 на рис. 1, а).

Ультрамелкозернистая структура в исследуемом сплаве была получена методом прессования со сменой оси деформации, по двум разным режимам: прессованием с постепенным понижением температуры в интервале 973–573 К (режим 1) и прессованием при комнатной температуре с промежуточными отжигами в интервале температур 873–803 К, 1 час (режим 2). В обоих случаях прессование сплава было проведено за четы-

ре цикла. Каждый цикл состоял из трех прессований. Деформация за одно прессование составляла 40–50%.

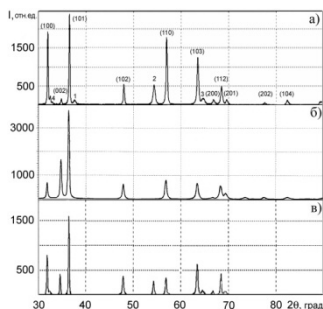


Рис. 1. Участки дифрактограмм сплава Zr-1Nb: *a* – мелкозернистое состояние; *б* – УМЗ состояние (режим 1); *в* – УМЗ состояние (режим 2)

На рис. 2 представлено типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплава Zr-1Nb после прессования по режиму 1. На светлопольном изображении (рис. 2, *a*) сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности микроструктуры. На электроннограммах такой структуры, снятой с площади $1,4 \text{ мкм}^2$, наблюдается значительное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности (рис. 2, *a*). Это свидетельствует о наличии в структуре большого числа элементов зеренно-субзеренной структуры в единице объема и существенной разориентации между ними. На темнопольном снимке (рис. 2, *б*) видны элементы зеренно-субзеренной структуры, средний размер элементов структуры составил $0,25 \pm 0,1 \text{ мкм}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что после прессования по режиму 1 изменяется фазовый состав сплава Zr-1Nb (рис. 1, *б*).

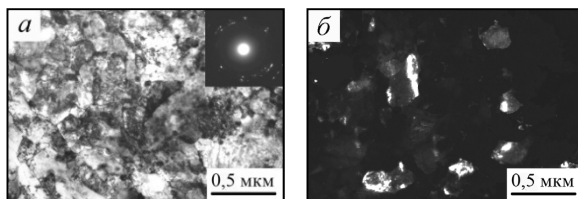


Рис. 2. Микроструктура ультрамелкозернистого сплава Zr-1Nb, полученного по режиму 1: *a* – светлое поле; *б* – темное поле

На дифрактограмме ультрамелкозернистой структуры не наблюдаются рефлексы, соответствующие фазам Nb(Zr) и Zr_{β} (рис. 1, *б*). Это свиде-

тельствует о том, что в процессе прессования сплава по режиму 1 происходит либо растворение частиц вторичных фаз, либо их измельчение до наноразмеров.

В результате обработки по режиму 2 в сплаве Zr-1Nb также формируется ультрамелкозернистая, однако неоднородная, зеренно-субзеренная структура. Средний размер элементов ультрамелкозернистой зеренно-субзеренной структуры после обработки сплава по режиму 2 составляет $0,45 \pm 0,18$ мкм, что почти в два раза больше по сравнению с размерами элементов структуры, полученной по режиму 1. Характеристики электронограммы и темного поля УМЗ структуры, полученной по режиму 2, свидетельствуют о том, что между ее элементами имеют место большие разориентировки (рис. 3, *a* и *б*). Методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что в результате прессования по режиму 2 фазовый состав сплава Zr-1Nb практически не изменяется (рис. 1, *в*).

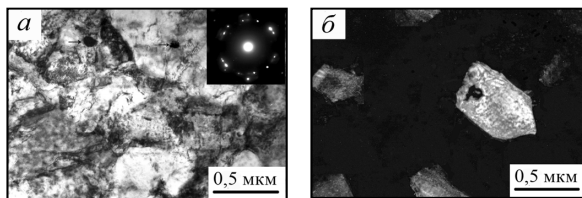


Рис. 3. Микроструктура ультрамелкозернистого Zr-1Nb сплава, полученного по режиму 2: *a* – светлое поле; *б* – темное поле

Типичные кривые деформации при растяжении сплава Zr-Nb в мелко- и ультрамелкозернистом состояниях при температуре 293 К представлены на рис. 4. Видно, что в общем случае на указанных кривых наблюдаются три стадии: упрочнения, установившейся деформации и падающего напряжения. Для кривых деформации сплава Zr-Nb в мелкозернистом состоянии характерна длительная стадия деформационного упрочнения (рис. 4, кривая 1). За стадией упрочнения следуют стадии установившейся деформации и падающего напряжения.

На кривых деформации сплава Zr-1Nb в ультрамелкозернистом состоянии наблюдается короткая стадия деформационного упрочнения (рис. 4, кривые 2 и 3). Стадия установившейся деформации на этих кривых отсутствует. Непосредственно за стадией упрочнения следует продолжительная стадия падающего напряжения.

Исследование рабочей части образцов, показало, что уже на стадии деформационного упрочнения на предварительно полированной поверхности образцов сплава Zr-1Nb в обоих ультрамелкозернистых состояниях

появляются полосы локализованной деформации шириной несколько микрон (мезополосы). Мезополосы локализованной деформации имеют прерывистый характер и располагаются под небольшим углом ($0-15^\circ$) к направлению приложенной нагрузки. Мезополосы локализованной деформации отсутствуют на поверхности мелкозернистого сплава.

Локализация деформации на макроуровне в мелкозернистом сплаве происходит путем образования слабо выраженной шейки. В сплаве Zr-1Nb в обоих ультрамелкозернистых состояниях локализация деформации на макроуровне развивается в две стадии. Первоначально формируется хорошо выраженная шейка, образование которой совпадает с началом стадии падающего напряжения на кривой деформации. Затем по мере развития деформации в области шейки одна за другой появляются полосы локализованной пластической деформации шириной 0,2–0,3 мм под углом $\sim 120^\circ$ друг к другу.

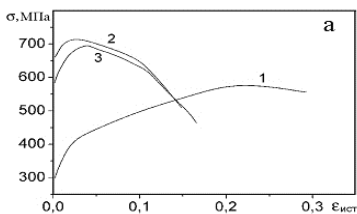


Рис. 4. Кривые деформации сплава Zr-1Nb в мелкозернистом (1) и ультрамелкозернистом (2, 3) состояниях: 2 – режим 1; 3 – режим 2

В работе показано, что формирование ультрамелкозернистой структуры в сплаве Zr-1Nb приводит к существенному увеличению его значений (в 1,5–2 раза) пределов прочности и текучести при одновременном повышении склонности к локализации пластической деформации и уменьшению величины однородной и до разрушения деформаций. В исследуемом сплаве возможно формирование однофазной или гетерофазной ультрамелкозернистой структуры в зависимости от режима прессования со сменой оси деформации.

Литература

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П., Жияев А. П., Дударев Е.Ф., Иванов К.В., Иванов М.Б., Кашин О.А., Найденкин Е.В. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск : Наука, 2001. 213 с.
2. Гапонцев В.Л., Кондратьев В.В. Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // Докл. Академии наук. 2002. Т. 385, № 5. С. 1–4.

Двусторонний эффект памяти формы в ферромагнитных монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$

Н.Г. Ветошкина, Е.Е. Тимофеева

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
Vetoshkina23011991@mail.ru

Two-way shape memory effect in ferromagnetic $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ single crystals

N.G. Vetoshkina, E.E. Timofeeva

Tomsk State University, 634050, Tomsk
Vetoshkina23011991@mail.ru

В настоящее время большой интерес представляет изучение многофункциональных сплавов, которые испытывают термоупругие мартенситные превращения (МП) и связанные с ними эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) в ферромагнитном состоянии. Яркими представителями ферромагнетиков с термоупругими МП являются сплавы на основе NiFeGaCo. В данных сплавах МП может наблюдаться не только под воздействием температуры, напряжений, но и магнитного поля. Сплавы NiFeGaCo обладают высокой энергией магнитокристаллической анизотропии, и на них получена однократная магнитоиндуцированная деформация 8,5% [1]. Многократные обратимые магнитоиндуцированные деформации легко реализовать в сплаве, обладающим двухсторонним эффектом памяти формы (ДЭПФ). Известно, что для возникновения ДЭПФ используются термомеханические обработки и тренировки [2], которые приводят к формированию внутренних полей напряжений, влияющих на отбор мартенситных вариантов при охлаждении. Термомеханическая тренировка включает в себя циклирование под нагрузкой через интервал МП. Условия проявления ДЭПФ на сплавах NiFeGaCo до сих пор не выяснены. Поэтому, целью данной работы является выяснение условий возникновения ДЭПФ на монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ (at %).

Монокристаллы были выращены по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы для испытаний при сжатии имели форму параллелепипедов и размеры $(2 \times 2 \times 5)$ мм³. Ориентация [001] была выбрана, так как характеризуется максимальной величиной деформации решетки при B2-L1_0 МП. Монокристаллы были исследованы в трех состояниях: 1) исходное состояние без дополнительных термических обработок; 2) отжиг

при 1373К, 25минут + специальный низкотемпературный отжиг; 3) отжиг при 1373К, 25минут + специальный низкотемпературный отжиг и тренировка 100 циклов. Выбор режимов термообработки был осуществлен, исходя из работ [2, 3], где показано в монокристаллах при низкотемпературных отжигах выделяются мелкие частицы γ -фазы, которые являются включенными в кристаллы мартенсита при МП, однако, сами не испытывают МП, деформируясь упруго и накапливая значительную упругую энергию.

На рис. 1 представлены кривые $\varepsilon(T)$ для монокристаллов в исходном состоянии (I). При охлаждении / нагреве в свободном состоянии при ($\sigma = 0,7$ МПа – минимальное напряжение необходимое для измерения деформации), формируется самоаккомодирующая структура и образец не изменяет размеров.

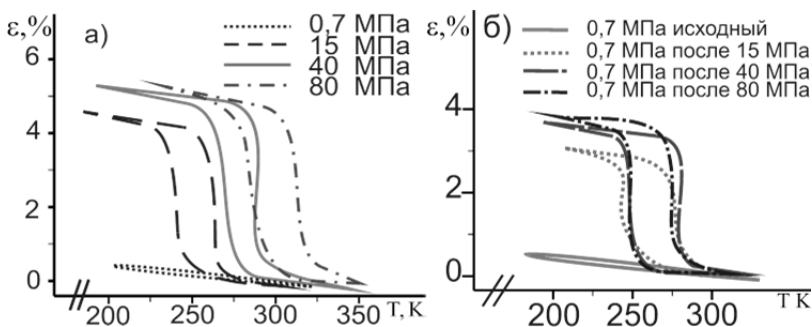


Рис. 1. Кривые $\varepsilon(T)$ для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ в состоянии (I):
 а – ЭПФ при σ от 0,7 МПа до $\sigma = 80$ МПа; б – ДЭПФ при $\sigma = 0,7$ МПа

В дальнейшем, при повышении значений напряжений $\sigma > 0,7$ МПа проявляется обычный ЭПФ, т.е. при охлаждении под нагрузкой при $T = M_s'$ начинает расти ориентированный по отношению к оси внешних напряжений вариант мартенсита, с чем связана деформация, вплоть до $T = M_f'$. При нагреве до $T = A_s'$ начинается обратное МП и при $T > A_f'$ вся заданная деформация является обратимой. Величина обратимой деформации (величина ЭПФ) растет с увеличением внешних приложенных напряжений и максимальная величина ЭПФ наблюдается при $\sigma = 80$ МПа и составляет $\varepsilon = 5\%$ (табл. 1). После термомеханической тренировки (термоциклировании через интервал МП) при $\sigma = 15$ МПа возникает ДЭПФ величиной $\varepsilon = 3\%$ т.е. при отсутствии нагрузки в свободном состоянии ($\sigma = 0,7$ МПа) возникает ориентированный вариант мартенсита, который полностью исчезает при нагреве. При увеличении приложенных

напряжений в ходе тренировок до $\sigma = 80$ МПа величина ДЭПФ растёт до $\varepsilon = 3,9\%$ (табл. 1).

Таблица 1
Величина ЭПФ и ДЭПФ для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ в исходном состоянии (I)

Исходное состояние после роста	Приложенные напряжения при термомеханической тренировке			
	$\sigma = 0,7$ МПа	$\sigma = 15$ МПа	$\sigma = 40$ МПа	$\sigma = 80$ МПа
ε_{SME} , % при тренировке	0	4,3	5	5
$\varepsilon_{\text{TSME}}$, % после соответствующей тренировки	0	3	3,5	3,9

На рис. 2 представлены кривые $\varepsilon(T)$ в состоянии (II). Для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ в состоянии (II), так же как и для (I), характерно, что при охлаждении / нагреве в свободном состоянии (при $\sigma = 0,7$ МПа) образец не изменяет размеров, и ДЭПФ не наблюдается. Величина ЭПФ увеличивается с ростом приложенных напряжений до $\varepsilon = 4,5\%$ при $\sigma = 80$ МПа (таб. 2.). Как показано в [3], мелкие частицы γ -фазы приводят к упрочнению и затруднению передвижения межфазных и двойниковых границ вследствие чего минимальные критические напряжения необходимые для реализации МП в состоянии (II) выше, чем в монокристаллах (I). В состоянии (II) ДЭПФ возможен только после термомеханической тренировки при $\sigma = 30$ МПа с величиной обратной деформации $\varepsilon = 2\%$. Величина ДЭПФ увеличивается и составляет $\varepsilon = 4,5\%$ после термомеханической тренировки при $\sigma = 80$ МПа, в то время как состоянии (I) при тех же условиях тренировки значение деформации ДЭПФ только $\varepsilon = 3,9\%$ (табл. 2). Аналогично, на монокристаллах CuZnAl было показано, что дополнительная термическая обработка снижает количество тренировок, необходимое для наблюдения ДЭПФ [4].

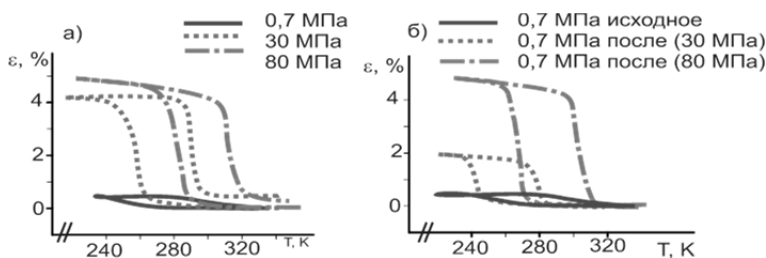


Рис. 2. Кривые $\varepsilon(T)$ для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ в состоянии (II):
а – ЭПФ при σ от 0,7 до 80 МПа; б – ДЭПФ при $\sigma = 0,7$ МПа

На рис. 3 представлена максимальная величина ДЭПФ 4,9%, полученная после тренировки в количестве 100 циклов нагрузка / разгрузка при

$T = \text{const}$, состояние (III). Максимальные приложенные напряжения при этом составляют 180 МПа. Следовательно, величина ДЭПФ слабо зависит от напряжений тренировок, при значениях σ выше 80 МПа.

Т а б л и ц а 2

Величина ЭПФ, ДЭПФ для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ в состоянии II

Состояние (II)	Приложенные напряжения при термомеханической тренировке			
	$\sigma = 0$ МПа	$\sigma = 15$ МПа	$\sigma = 30$ МПа	$\sigma = 80$ МПа
ε_{SME} , % при тренировке	0	3,3	4,2	4,6
ε_{TSM} , % после соответствующей тренировки	0	–	2	4,5

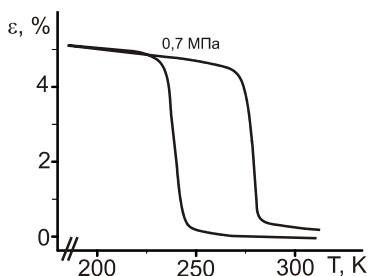


Рис. 3. ДЭПФ для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ в состоянии (III)

Таким образом, установлено, что [001]-кристаллы $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ (ат %) после роста и после термомеханической обработки, на которых были проведены циклические испытания при МП под нагрузкой, демонстрируют ДЭПФ. Однако величина ДЭПФ зависит от структуры монокристаллов и от максимальных нагрузок при тренировке (максимальные приложенные напряжения). Максимальная величина ДЭПФ

наблюдается в [001]-кристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ после отжига при 1373 К, 25 минут + специального низкотемпературного отжига и тренировки. Следовательно, в этих состояниях возможно наблюдение магнитоиндуцированной деформации.

Литература

1. 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. V. 90. P. 201–203.
2. Материалы с эффектом памяти формы : справ. изд. / под ред. В.А. Лихачева. СПб. : Изд-во НИИХ СПбГУ, 1998. Т. 2. 374 с.
3. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Тимофеева Е.Е., Ветошкина Н.Г., Маier Н. Циклическая стабильность сверхэластичности в состаренных [123]-монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ // Известие вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 9. С. 61–65.

Адгезионное разрушение никелида титана в условиях трения скольжения

С.В. Галсанов

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
S_galsanov@sibmail.com

Adhesive fracture TiNi in terms of sliding friction

S.V. Galsanov

Tomsk State University, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36
S_galsanov@sibmail.com

В данной работе изложен анализ вклада адгезионного разрушения, имеющего большое значение для ряда технических устройств с трением покоя и скольжения, при использовании материалов с памятью формы (медицинские приборы, подвижно-неподвижные соединения и т.п.).

Адгезионный износ относится к одному из видов износа материалов и может называться по-разному: схватывание, схватыванием с вырыванием и др. Тем не менее, под ним подразумевая срез, усталостное разрушение или вырывание материала за счет адгезионного сцепления и относительных тангенциальных сдвигов соприкасающихся тел. Изучение этого вида изнашивания проводилось, как правило, на продуктах износа, микрогеометрии изношенных поверхностей и их структурно-фазового состояния в режиме последействия по завершении процесса, т.е. изучались конечные результаты.

По своей сути процесс адгезионного разрушения сложный, многостадийный и многофакторный. Детально состояние адгезии рассмотрено в [1], в которой указано, что адгезия – это группа взаимодействий от простого схватывания чистых металлов и твердых поверхностей до разнообразнейших явлений их соединения. Это происходит в результате взаимодействия промежуточных слоев, содержащих интерметаллиды, твердые растворы, химические соединения или различные гетерогенные структуры.

В условиях сравнительно небольших давлений и отсутствия резания (или микрорезания) доминирующее влияние оказывает усталостное разрушение поверхностей и, как вторичный механизм, – адгезионное изнашивание [1, 2]. Если прикладывается малоцикловая нагрузка, то усталостное разрушение становится второстепенным. В нашем случае прикладывалась многоцикловая сдвигающая нагрузка. Поэтому выделить в чистом виде адгезионное разрушение сложно. Тогда будем рассматри-

вать износ при совместном действии адгезионного и усталостного механизмов разрушения [2, 3]. Примерами этих механизмов могут служить проведенные опыты на меди, которые проводились на шариковом трибометре фирмы «Still».

На рис. 1, *a* показан волнообразный процесс скольжения твердого сферического контртела по полупространству из меди при температуре 20°C, а на рис. 1, *б* – при температуре 300°C. Несложно видеть, что пластифицирование при нагревании Cu активизирует адгезионные процессы – наблюдаются во множестве вырывы, которые отсутствуют на «холодной» меди.

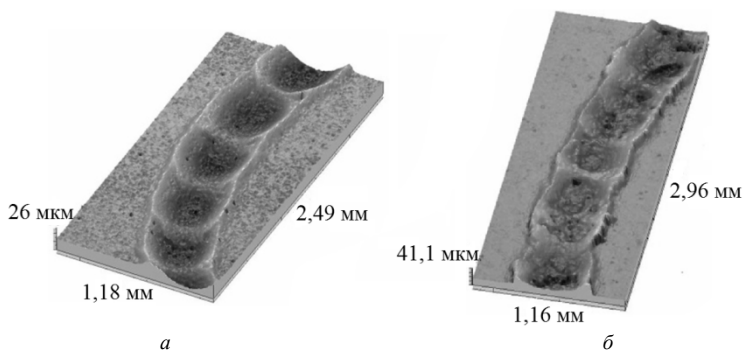


Рис. 1. Вид поверхности трения: *a* – Cu, $T=20^{\circ}\text{C}$; *б* – Cu, $T=300^{\circ}\text{C}$

На рис. 2 показано совместное действие усталостно-адгезионного механизма износа никелид титана. Черные точки – результат адгезионного вырывания. Результаты получены на машине трения СМТ-1.

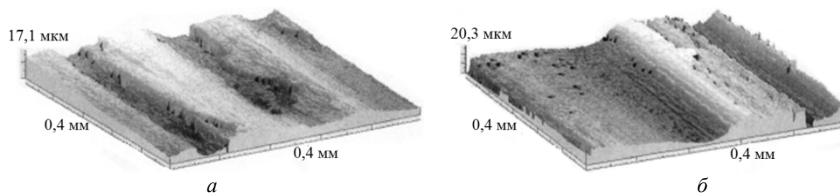


Рис. 2. Трехмерное изображение поверхностей трения для материала $\text{TiNi}_{50.8}$. $P = 300 \text{ Н}$ (*a*); $P = 600 \text{ Н}$ (*б*)

На рис. 3 показана поверхность износа ТН–1К и продольная профилограмма этой поверхности. Как видно из профилограммы, микрорельеф в

волнах образовывается за счет адгезионного или адгезионно-усталостного разрушения микрообластей.

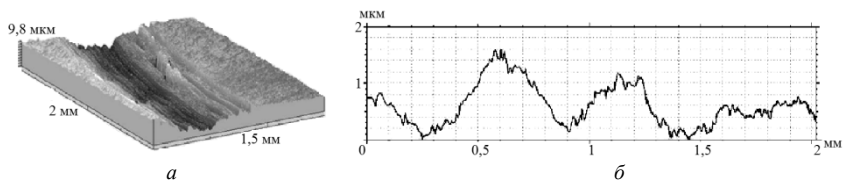


Рис. 3. Вид поверхности трения (а) и ее продольная профилограмма (б). ТН-1К, P = 2 Н

Следует отметить, что вклад адгезионного разрушения при наличии усталостного механизма незначителен в условиях многоциклового нагружения. Однако адгезия может оказать существенное влияние на разрушение в условиях контакта поверхностей, отсутствия окисных пленок, а также при повышенных температурах и малоцикловом нагружении.

Заключение

Рассмотрены два вида адгезионного разрушения: адгезионное вырывание и усталостно-адгезионное разрушение. Трение скольжения сопровождается износом по обоим видам разрушения, причем при совместной реализации усталостного и адгезионного механизмов разрушения последний вносит меньший вклад в износ.

Литература

1. Любарский И.М., Палатник С.Л. *Металлофизика трения*. М. : Металлургия, 1976. 176 с.
2. Потекаев А.И., Хохлов В.А., Галсанов С.В. Природа и механизмы абразивного изнашивания материалов с памятью формы на примере никелида титана // *Известия Томского политехнического университета*. 2012. Т. 321, № 2. С. 108–112.
3. Потекаев А.И., Хохлов В.А., Галсанов С.В. и др. Пластические волны в никелиде титана при скольжении сферического индентора // *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 322, № 2. С. 112–116.

Исследование кристаллической структуры осколка метеорита

С.С. Гонцова

Федеральный Таврический университет им. В.И. Вернадского,
295007, г. Симферополь,
sweta15@mail.ru

Investigation of the crystal structure of a fragment of a meteorite

S.S. Hontsova

V. Vernadsky Federal Taurida University, 295007, Simferopol
sweta15@mail.ru

Метеоритами называются железные, каменные или железокаменные массы, падающие из космического пространства на поверхность планет солнечной системы, в том числе и на Землю. Невзрачные на вид, эти черные или серые куски камней или железа раскрывают перед нами замечательные страницы истории вселенной и эволюции небесных тел. Исследование химического и минералогического состава метеоритов, дает возможность проследить закономерную взаимосвязь между метеоритами различных типов, в то же время каждый метеорит отдельно несет только ему присущие индивидуальные черты [1].

Был исследован осколок (5 на 3 см) метеорита с ярко выраженными формами плавления на поверхности (рис. 1).

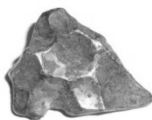


Рис. 1. Исследуемый образец метеорита

Химический состав метеорита определяли на поверхности и на сколе образца с помощью энергодисперсионного спектрометра, установленного на растровом электронном микроскопе РЭМ-106. Съёмку рентгенограмм проводили на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием медного излучения в интервале углов 2θ от 10° до 90° (рис. 2). В качестве внешнего стандарта использовалась поликристаллическая каменная соль.

Установлено наличие четырех основных кристаллических фаз: камасита (самородного α -Fe(Ni,Co) космического происхождения) с концентрацией Ni от 4,9 до 6,15% и Co от 0,4 до 0,68% и параметром решетки

$a = 2,848 \pm 0,006 \text{ \AA}$; а также сульфидов железа $\text{Fe}_x\text{S}_{1-x}$, фосфидов $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ железа и никеля и силикатов из группы оливина $(\text{Mg,Mn,Fe})\text{SiO}_4$ [2].

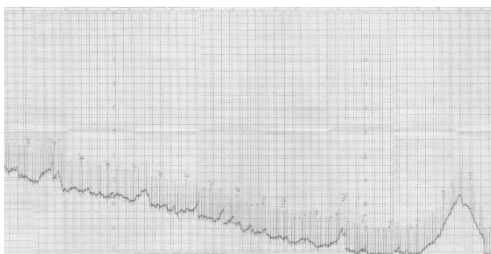


Рис. 2. Дифрактограмма образца метеорита

На рис. 3 приводятся изображения, полученные на растровом электронном микроскопе. Показаны: *a* – чешуйчатые кристаллы камасита, *б* – шестиугольные кристаллы троилита FeS , *в* – игольчатые кристаллы рабдита $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, *г* – сростки ромбовидных кристаллов тефрита Mn_2SiO_4 .

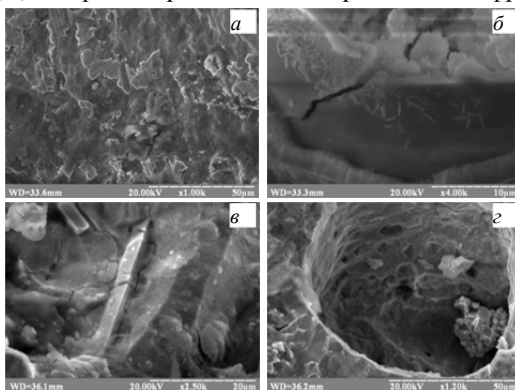


Рис. 3. Электронно-микроскопические фото поверхности образца метеорита

Работа выполнена под руководством доц. кафедры теоретической физики и физики твердого тела Е.М. Максимовой.

Литература

1. Додд Р.Т. Метеориты : пер. с англ. М. : Мир, 1986. 384 с.

Структура и адгезионная прочность покрытий, полученных методами магнетронного осаждения тантала на поверхности TiNi

Е.Ю. Гудимова^{1,2}, М.Г. Остапенко¹

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

² Томский государственный университет, г. Томск

egu@ispms.tsc.ru

Study of the structure and adhesion strength of TiNi specimens with tantalum coatings depending on mode of magnetron deposition

E.Yu. Gudimova^{1,2}, M.G. Ostapenko¹

¹ Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, Tomsk

² Tomsk State University, Tomsk

egu@ispms.tsc.ru

В настоящее время особое внимание в медицине уделяется малоинвазивным операциям, которые позволяют свести к минимуму область вмешательства в организм и степень травмирования тканей. Данные операции проводятся с использованием слабоинтенсивного рентгеновского излучения, поэтому необходима высокая рентгеноконтрастность устанавливаемого изделия. Использование никелида титана в данной области медицины требует повышение визуализации имплантатов [1]. Решение данной задачи возможно путем нанесения покрытий субмикронной толщины из рентгеноконтрастного материала, такого как тантал. Метод магнетронного осаждения металлов позволяет создать тонкие, однородные по химическому составу и равномерные по толщине покрытия [2]. Однако, в зависимости от режимов осаждения, тантал формируется в виде пластичной стабильной фазы α -Ta, имеющая ОЦК структуру, или метастабильной фазы β -Ta – тетрагональная структура, более хрупкая и твердая [3]. Целью данной работы является исследование зависимости от условий осаждения структуры и свойств поверхностных слоев никелида титана с покрытиями из тантала

Материал-основа - сплав TiNi, характеризующийся двухфазным состоянием из основной фазы со структурой B2 (ОЦК, упорядоченная по типу CsCl) и небольшого количества (< 10 об.%) фазы Ti₂Ni. Образцы для исследований были разделены на 2 группы. На поверхность каждого образца методом магнетронного осаждения были нанесены однокомпо-

нентные покрытия с использованием мишени из тантала при разных условиях осаждения. Магнетронное осаждение покрытий на поверхность образцов TiNi проводили ИФПМ СО РАН (г. Томск) и в ИСЭ СО РАН (г. Томск). Перед нанесением покрытий подложку-держатель, на которой были закреплены образцы из первой группы (Ta/TiNi-№1) нагревали до температуры $T = 473$ К, а подложка-держатель с образцами из второй группы (Ta/TiNi-№2) не подвергалась дополнительному нагреву. Затем заполняли камеру Ar под давлением $P_{Ar} = 0,3$ Па и выполняли процедуру осаждения Ta на поверхность образца при следующих режимах: ток катода (Ta) $I = 2,5$ А, напряжение $U = 270$ В, разность потенциалов между образцом и мишенью $U = 0$ В. Скорость роста осаждаемого слоя $v = 10$ мкм/ч, толщина покрытий 500 нм. Образцы находились в неподвижном состоянии.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск. Изучение рельефа поверхности проводили с помощью оптического микроскопа Axiovert 200 MAT (Zeiss, Германия). Для определения прочности сцепления покрытий использовали метод царапания (скретч-тест) на измерительной установке REVETEST – RST (CSM-Instruments, Швейцария). Рентгеноструктурные исследования структурно-фазовых состояний образцов до и после осаждения покрытий проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в Co-K α излучение с использованием симметричной схемы съемок.

На всех рентгенограммах образцов Ta/TiNi присутствуют дифракционные рефлексы фаз B2, Ti₂Ni материала-основы и фаз α -Ta, β -Ta материала покрытий. Обнаружено, что покрытия, сформированные на поверхности образцов из 1-ой группы, состоят преимущественно из фазы α -Ta (~70 об.%), объемная доля β -Ta не превышает 30 об.%. Изменение условий осаждения (отсутствие предварительного нагрева подложки-держателя) приводит к образованию аморфной фазы, объемная доля которой составляет ~20 об.%, а также к перераспределению интенсивностей фаз покрытий: α -Ta ~25 об.%, β -Ta ~ 55 об.%. Как видно из таблицы 1, не зависимо от условий магнетронного осаждения значения параметров решетки фаз α -Ta и β -Ta соизмеримы с эталонными значениями. Качественная оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР, D) показала, что ОКР (α -Ta+ β -Ta) фаз покрытий в образцах из 1-й и 2-й группы не превышают 30 нм (табл. 1).

Установлено, что наличие покрытий не вносит существенных изменений в структурно-фазовые состояния материала-основы в слоях прилегающих к покрытию, о чем свидетельствует незначительное изменения

параметра решетки фазы B2, отсутствие смещения и уширения рефлексов относительно исходного состояния, $D > 100$ нм (табл. 1).

Таблица 1

Структурные параметры образцов до и после осаждения покрытий

		Эталон [4]	TiNi-№1	Ta/TiNi-№1	TiNi-№2	Ta/TiNi-№2
Материал основа	$a_{B2}, \text{Å}$	-	3.0139	3.0127	3.0188	3.0179
	ОКР _{B2} , нм		>100	>100	>100	>100
	$\varepsilon^I, \%$		-	0.05	-	0.08
	$\varepsilon^{II}, \%$		-	0.03	-	0.13
Покрытие	$a_{\alpha Ta}, \text{Å}$	3.3030	-	3.3461	-	3.3450
	$a_{\beta Ta}, \text{Å}$	10.1940		10.2330		10.2200
	$c_{\beta Ta}, \text{Å}$	5.3130		5.3640		5.3290
	ОКР _{$\alpha Ta + \beta Ta$} , нм	-		~30		~15

Методом царапания (скретч-тест) была проведена оценка прочности сцепления покрытия с материалом-основой. Получено, что покрытия, осажденные на поверхности образцов Ta/TiNi-№1, при критической силе нагружения $F_H = 10$ Н отслаиваются от материала-основы (рис. 1, а).

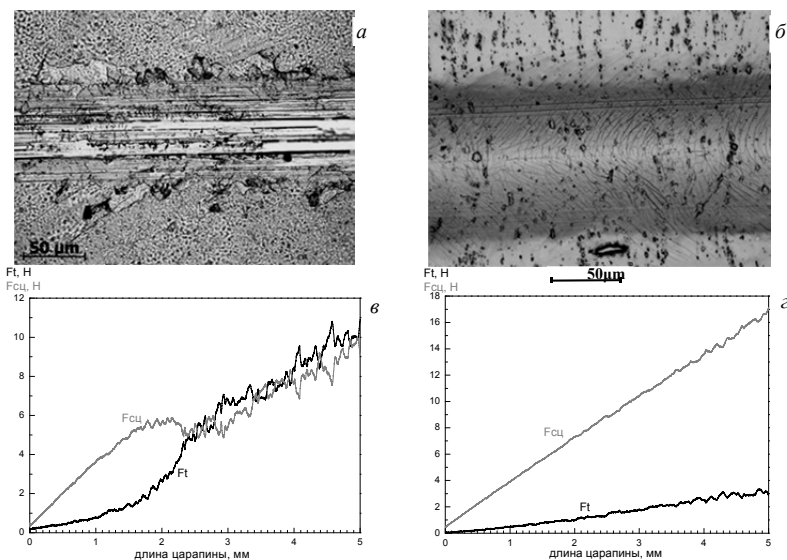


Рис. 1. Фрагменты ОМ-изображений и изменение силы сил трения $F_{тр}$ и сцепления $F_{сщ}$ вдоль царапины для образцов Ta/TiNi-№1 (а, в) и Ta/TiNi-№2 (б, г)

Первый отрыв покрытия от материала-основы произошел на расстоянии $x_0 = 2.39$ мм от начала царапины. Как видно из рис. 1, в, именно в

этой точке меняется соотношение между значениями $F_{сц}$ и $F_{тр}$. В образцах Ta/TiNi-№2 в диапазоне выбранных для эксперимента нагрузок (0.5÷20 Н) не наблюдается отслоение покрытия, а лишь частичное разрушение с образованием трещин внутри цапапин (рис. 1б). Для количественной оценки прочности сцепления в данном образце за место отрыва принимали появление первой поперечной трещины. Критическая прочность сцепления в выбранной области составляет $P_{сц} \sim 1$ ГПа, что в 2 раза превышает значение $P_{сц}$ в образцах из 1-ой группы (табл. 2).

Таблица 2

Критические величины параметров адгезии образцов Ta/TiNi

Образец	Критическая сила нагружения, F_H (Н)	Сила трения, $F_{тр}$ (Н)	Критическая сила сцепления, $F_{сц}$ (Н)	Критическая прочность сцепления, $P_{сц}$ (МПа)
Ta/TiNi-№1	9.8	4.9±0.2	4.9±0.2	402±5
Ta/TiNi-№2	17.4	2.8±0.2	14.6±0.2	996±5

В результате магнетронного осаждения на поверхности никелида титана формируются многофазные нанокристаллические покрытия, которые не оказывают существенного влияния на структурно-фазовые состояния материала-основы в слоях прилежащих к покрытиям. Показано, что отсутствие предварительного нагрева подложки-держателя перед осаждением покрытий приводит к формированию аморфной фазы на основе тантала, наличие которой, возможно, объясняет высокие значения адгезионной прочности сцепления.

Авторы благодарят доктора физ.-мат. наук, профессора, главного научного сотрудника ИФПМ СО РАН Мейснер Л.Л. за постановку задачи и научное руководство.

*Исследования проведены при финансовой поддержке СО РАН
(проект № III.23.2.1).*

Литература

1. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine / edited by Buddy D. Ratner [et al.]. 2nd ed. San Diego : Elsevier, 2004. 851 p.
2. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М. : РАДИО И СВЯЗЬ, 1982. 72 с
3. Navid A.A., Hodge A.M. Nanostructured alpha and beta tantalum formation – Relationship between plasma parameters and microstructure // Materials Science and Engineering A. 2012. pp. 49–56.
4. Lee S.L., Doxbeck M., Mueller J., Cipollo M., Cote P Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating // Surface and Coatings Technology. 2004. pp. 44–51.

Двусторонний эффект памяти формы в состаренных под растягивающей нагрузкой [123]-монокристаллах $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$

A.С. Ефтимеева

Томский государственный университет, 634050, Томск
anna_eftifeeva@rambler.ru

Two-way shape memory effect in aged under tensile stress [123]-oriented $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ single crystals

A.S. Eftifeeva

Tomsk State University, 634050, Tomsk
anna_eftifeeva@rambler.ru

Большой практический интерес представляют ферромагнитные материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ), размерами и формой которых можно управлять обратимо за счет внешних механических напряжений, изменения температуры и магнитного поля. Это позволяет использовать данные интеллектуальные сплавы в качестве преобразователей электромагнитной, тепловой энергии в механическую, и, наоборот. Перспективными ферромагнитными материалами являются сплавы на основе CoNiAl , испытывающие термоупругое B2-L1_0 мартенситное превращение (МП) и связанные с ним высокотемпературную сверхэластичность до 573 К, обычный и магнитный ЭПФ [1–3]. Исследования, выполненные на состаренных поли- и монокристаллах CoNiAl , показывают, что при выделении наноразмерных частиц эти материалы становятся высокопрочными и обладают высокой циклической стабильностью функциональных свойств [1, 2]. Целью настоящей работы является исследование влияния старения при 673 К, 0,5 ч в свободном состоянии и под растягивающей нагрузкой 100 МПа на развитие термоупругих B2-L1_0 МП и выяснение условия проявления двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ) в монокристаллах $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$, ориентированных вдоль [123]-направления. Использование в эксперименте [123]-монокристаллов позволит, за счет ориентированного роста вытянутых вдоль $\sim \langle 111 \rangle_{\text{B2}}$ направления частиц $\epsilon\text{-Co}$ при старении под нагрузкой создать внутренние поля напряжений [2, 4], что является необходимыми условиями для реализации ДЭПФ, как это имеет место в сплавах TiNi [5]. Управление внутренними полями напряжений и проявление ДЭПФ позволит расширить области применения монокристаллов сплава CoNiAl .

Монокристаллы сплава $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ выращены по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы в форме двойных лопаток старили

при 673 К, 0,5 ч парама – один в свободном состоянии (I), другой под растягивающей нагрузкой 100 МПа (II). Затем из рабочей части образцов на растяжение вырезали образцы в форме параллелепипеда размером $3 \times 3 \times 6$ мм³. Подробно методика эксперимента изложена в [2].

Зависимость деформации от температуры ($\varepsilon(T)$) при развитии В2-L1₀ МП под действием различных постоянных сжимающих напряжений для $[\bar{1}23]$ -кристаллов (I) и (II) приведены на рис. 1, а и 1, б, соответственно. Экспериментально показано, что в состаренных в свободном состоянии кристаллах (I) ДЭПФ не наблюдается: при $|\sigma_{\text{вн}}| = 1 \div 40$ МПа при охлаждении / нагреве размеры и форма образца не изменяется. С увеличением внешних сжимающих напряжений величина обратимой деформации при охлаждении / нагреве возрастает до $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = -2,0(\pm 0,3)\%$ при $\sigma_{\text{вн}} = -100$ МПа, а далее уменьшается до $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = -1,5(\pm 0,3)\%$ при $\sigma_{\text{вн}} = -250$ МПа (рис. 1, а). Температура начала МП M_s' с увеличением внешних сжимающих напряжений $|\sigma_{\text{вн}}|$ в кристаллах (I) возрастает линейно с коэффициентом $\alpha' = d|\sigma|/dT = 2,1$ МПа/К в соответствии с соотношением Клапейрона-Клаузиуса [5]

$$d|\sigma(T)|/dT = -\Delta H/(\varepsilon \cdot T_0), \quad (1)$$

где ε – деформация превращения, ΔH – изменение энтальпии при МП ($\Delta H < 0$ при прямом МП), T_0 – температура равновесия фаз. Величина температурного гистерезиса ΔT_σ увеличивается до достижения максимальной обратимой деформации при 100 МПа, а затем уменьшается с ростом внешних приложенных напряжений (рис. 1, а).

В состаренных под нагрузкой $[\bar{1}23]$ -монокристаллах (II) обнаружен ДЭПФ (рис. 1, б). При минимальных сжимающих напряжениях $|\sigma_{\text{вн}}| = 1 \div 3$ МПа, с помощью которых можно фиксировать изменение размеров образца, при охлаждении происходит самопроизвольное увеличение в размерах вдоль $[\bar{1}23]$ -направления, при нагреве размеры образца полностью восстанавливаются. При действии $|\sigma_{\text{вн}}| = 1$ МПа величина ДЭПФ составляет $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = +1,3(\pm 0,3)\%$ (рис. 2, а). Максимальная величина обратимой деформации при проявлении ДЭПФ составляет $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = +1,8(\pm 0,3)\%$ (рис. 1, б). При увеличении $|\sigma_{\text{вн}}|$ от 3 до 20 МПа температура начала развития МП под нагрузкой M_s' уменьшается ($\alpha'_1 = d|\sigma|/dT = -0,3$ МПа/К) и M_s' при $|\sigma_{\text{вн}}| > 20$ МПа становится ниже температуры кипения жидкого азота. Уменьшение температуры M_s' сопровождается увеличением температурного гистерезиса. При $|\sigma_{\text{вн}}| > 100$ МПа обратимая деформация меняет знак, кристалл (II) при охлаждении/нагреве уменьшается вдоль $[\bar{1}23]$ -направления под действием внешних сжимающих напряжений, как и кристалл (I) (рис. 1). Температура начала развития МП M_s' увеличивается с ростом внешних сжима-

ющих напряжений $|\sigma_{\text{вн}}| > 100$ МПа в кристаллах (II) с коэффициентом $\alpha_2^2 = d|\sigma|/dT = 1,9$ МПа/К близким к кристаллам (I). Величина температурного гистерезиса ΔT_σ уменьшается с ростом $|\sigma_{\text{вн}}|$. При $|\sigma_{\text{вн}}| = 250$ МПа обратимая деформация для состаренных кристаллов (I) $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = -1,5(\pm 0,3)\%$ и кристаллов (II) $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = -1,8(\pm 0,3)\%$ имеют близкие значения (рис. 1).

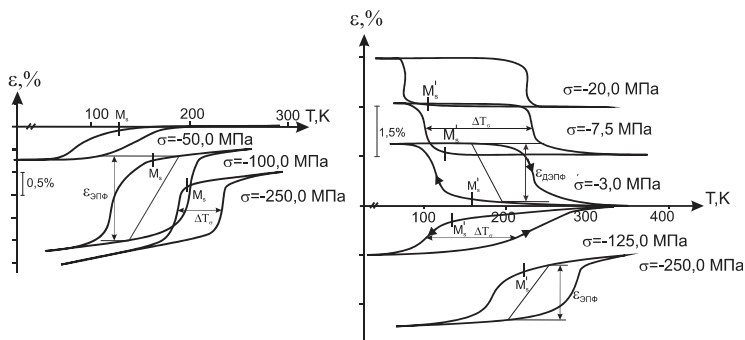


Рис. 1. Кривые $\varepsilon(T)$ при охлаждении / нагреве под действием постоянных сжимающих напряжений для $[123]$ -монокристаллов $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$: а – состояние I; б – состояние II

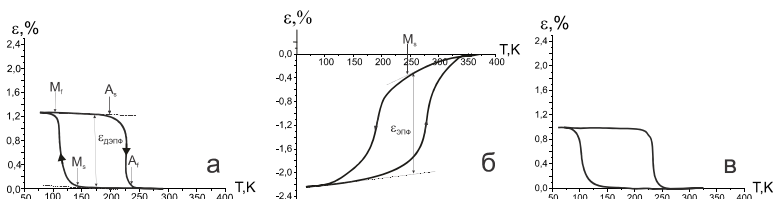


Рис. 2. Зависимость обратимой деформации от температуры $\varepsilon(T)$ в состаренных под нагрузкой $[123]$ -монокристаллах $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$: а – при $|\sigma_{\text{вн}}| = 1$ МПа; б – при $|\sigma_{\text{вн}}| = 250$ МПа, в – при $|\sigma_{\text{вн}}| = 1$ МПа после 5 циклов охлаждения / нагрев при $|\sigma_{\text{вн}}| = 75 \div 250$ МПа

Установлено, что обратимая деформация в $[123]$ -кристаллах $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$, состаренных под нагрузкой (II), меняет знак при ~ 75 МПа. Это значение, как показано в [2], можно принимать за величину дальнедействующих полей напряжений. Оценка $|\langle \sigma_G \rangle|$, полученная для $[123]$ -кристаллов (II), совпадает со значениями внутренних полей напряжений $|\langle \sigma_G \rangle| \sim 60 \div 80$ МПа для состаренных под сжимающей нагрузкой $[011]$ -кристаллов $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$, которые были определены по смещению температуры M_s на $40 \div 50$ К в сторону более высоких, исходя из соотношения

(1) [2]. Дальнейшие поля напряжений $|\langle \sigma_G \rangle| \sim 75$ МПа способствуют проявлению ДЭПФ и увеличению размеров образца вдоль $[\bar{1}23]$ -направления, т.е. являются растягивающими напряжениями. Увеличение внешних сжимающих напряжений при $|\sigma_{вн}| < 75$ МПа приводит к уменьшению внутренних эффективных растягивающих напряжений в кристалле $|\sigma_{eff}| = |\sigma_{вн}| - |\langle \sigma_G \rangle|$. Это сопровождается снижением температуры M_s' в соответствии с соотношением (1), уменьшением обратимой деформации и увеличением температурного гистерезиса с ростом $|\sigma_{вн}|$ от 3 до 20 МПа. При повышении до $|\sigma_{вн}| > 75$ МПа при охлаждении / нагреве в кристаллах (II) и (I) растут варианты мартенсита, преимущественно ориентированные по отношению к внешним сжимающим напряжениям – размеры образца уменьшаются и M_s' в обоих состояниях возрастает с ростом внешних приложенных напряжений в соответствии с (1). В кристаллах (I) дальнейшие поля напряжений отсутствуют и ДЭПФ не наблюдается.

Экспериментально показано, что если в кристаллах (II) после 5 циклов охлаждения/нагрев под действием $|\sigma_{вн}| = 75 \div 250$ МПа снова провести цикл охлаждения/нагрев при минимальных внешних напряжениях $|\sigma_{вн}| = 1$ МПа, то будет наблюдаться ДЭПФ с $\varepsilon_{ДЭПФ} = +1,1(\pm 0,3)\%$ (рис. 2, в). Деградация обратимой деформации при проявлении ДЭПФ в пределах погрешности измерений. Таким образом, термоциклирование через интервал прямых и обратных МП под действием противодействующих напряжений до 250 МПа не приводит к подавлению ДЭПФ в сосуществующих под растягивающей нагрузкой (II) $[\bar{1}23]$ -монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.ф.-м.н. Панченко Е.Ю., д.ф.-м.н. Чумлякову Ю.И., за помощь в проведении эксперимента и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, 13-03-98024p_сибирь_a.

Литература

1. Dadda J., Maier H. J., Karaman I., Chumlyakov Y.I. Cyclic deformation and austenite stabilization in $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ single crystalline high-temperature shape memory alloys // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 6123–6134.
2. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Маиер Н., Канафьева А.С., Кириллов В.А. Влияние старения в свободном состоянии и под нагрузкой на функциональные свойства $[011]$ -монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ // Известие вузов. Физика. 2012. Т. 55. С. 19–27.
3. Morito H., Oikawa K., Fujita A. et al. Large magnetic-field-induced in $CoNiAl$ single-variant ferromagnetic shape memory alloy // Scripta Mater. 2010. V. 63. P. 379–382.
4. Bartova B., Wiese N., Schryvers D., Chapman J. N., Ignacova S. Microstructure of precipitates and magnetic domain structure in an annealed $Co_{38}Ni_{33}Al_{29}$ shape memory alloy // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 4470–4476.
5. Отука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М. : Металлургия, 1990. 222 с.

Влияние старения на функциональные свойства [011] монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$

И.В. Кретинина

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
irbas@sibmail.com

Effect of ageing on functional properties of [011] single crystals at $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ alloys

I.V. Kretinina

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

Известно [1], что в сплавах CoNiGa , испытывающих термоупругие B2-L1_0 МП, при низкотемпературном старении при 623К, 0.25–3 часа выделяются наноразмерные дисперсные частицы γ' – фазы, которые сами не испытывают МП, но оказывают существенное влияние на величину превращения, термический и механический гистерезисы в экспериментах по изучению эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности.

На [123] монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ было показано, что старение под сжимающей нагрузкой приводит к образованию одного варианта частиц, а в свободном состоянии – четырех вариантов частиц, так как габитус частицы параллелен плоскости (111) B2 – фазы [1]. Такая вариация вариантов частиц оказывает влияние не только на уровень напряжений высокотемпературной фазы, но и на тонкую структуру мартенсита и характер развития мартенситного превращения (МП) под нагрузкой, так как частицы, с одной стороны, могут затруднять процессы раздвойнивания, а, с другой стороны, являться источниками неориентированного мартенсита [1–3]. В дополнение старение под сжимающими/растягивающими напряжениями позволяет управлять внутренними полями напряжений в материале и создавать условия для наведения двойного ЭПФ, что наблюдается в сплавах TiNi [2].

Поэтому, целью настоящей работы являлось исследование влияния старения при 673 К, 15 мин в свободном состоянии и под сжимающими напряжениями на развитие B2-L1_0 МП под нагрузкой и выяснение возможности наблюдения двойного ЭПФ в [011] монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ при деформации сжатием.

Показано, что в [011] ориентации в свободном состоянии формируется 4 варианта, а под сжимающей нагрузкой 2 варианта дисперсных ча-

стиц γ' - фазы. Деформация решетки ε_0 для выбранной ориентации при В2–L1₀ МП равна 2.3%, с учетом раздвойникования $\varepsilon_0 = 4.5\%$ [3]. Такой выбор ориентации позволит проследить влияние разного числа вариантов наноразмерных частиц γ' -фазы и раздвойникования на развитие В2–L1₀ МП под нагрузкой.

На рис.1 представлены результаты исследования ЭПФ при охлаждении / нагреве при различном уровне внешних приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$ для однофазных и состаренных кристаллов. Такие эксперименты позволяют определить не только деформацию превращения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ в зависимости от внешних приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$, но и температуры В2–L1₀ МП и величину термического гистерезиса ΔT^σ .

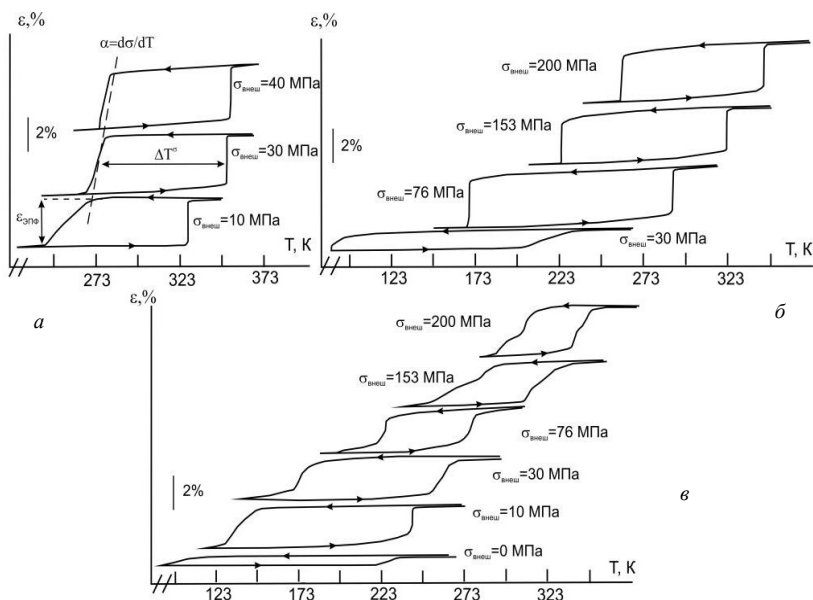


Рис. 1. Кривые зависимости величины эффекта памяти формы $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ и термического гистерезиса ΔT^σ от уровня приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$ для а) однофазных б) состаренных при $T = 623$ К, 15 мин в свободном состоянии в) состаренных под сжимающими напряжениями при $\sigma = 150$ МПа [011] монокристаллов сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ при деформации сжатием

В однофазных кристаллах деформация превращения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ реализуется при минимальных напряжениях $\sigma_{\text{внеш}} = 10$ МПа. Следовательно, этих напряжений оказывается достаточно для разрушения самоаккомодирующей

щей структуры $L1_0$ -мартенсита и происходит рост ориентированного варианта $L1_0$ -мартенсита, который не содержит двойников. $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 3.0\%$ и эти значения близки к теоретически рассчитанным значениям деформации решетки ε_0 при $B2-L1_0$ МП для данной ориентации [3]. При $\sigma_{\text{внеш}} = 40$ МПа достигается максимальная величина обратимой деформации равная 3.4%.

Температура M_s в однофазных кристаллах при $\sigma_{\text{внеш}} = 10$ МПа равна 269 К (± 2 К), с увеличением уровня приложенных напряжений наблюдается рост температуры M_s и величина $\alpha = d\sigma_{\text{внеш}}/dT = 2,14$ МПа/К. Величина $\Delta T^\sigma = A_f - M_s$ при $\sigma_{\text{внеш}} = 10-30$ МПа увеличивается от $\Delta T^\sigma = 50$ К до $\Delta T^\sigma = 58$ К, и затем с ростом $\sigma_{\text{внеш}}$ не изменяется.

При выделении четырех вариантов наноразмерных частиц γ' -фазы при старении в свободном состоянии (рис. 1, б) деформация превращения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ реализуется при напряжениях в 3 раза больше, чем в однофазных кристаллах. Величины ЭПФ при соответствующих напряжениях в 1,5 раза меньше по сравнению с однофазными кристаллами. Уменьшение величины $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ может быть связано с тремя факторами: 1) уменьшением объема материала, испытывающего МП в результате выделения частиц; 2) влиянием частиц на процессы раздвойникового под напряжением; 3) влиянием частиц на зарождение мартенсита под $\sigma_{\text{внеш}}$ [4].

Из рис.1 видно, что выделение частиц γ' -фазы понижает температуру M_s на 175 К (± 2 К) относительно однофазного состояния и способствует увеличению сопротивления движению межфазных границ, что приводит к возрастанию величины $\Delta T^\sigma = A_f - M_s$ в 2 раза по сравнению с однофазным состоянием. С ростом уровня напряжений M_s в состаренных кристаллах возрастает и величина $\alpha = d\sigma_{\text{внеш}}/dT = 1,27$ МПа/К оказывается в 1,5 раза меньше, чем для однофазных кристаллов.

При выделении частиц двух вариантов при старении под сжимающими напряжениями, во-первых, в условиях $\sigma_{\text{внеш}} = 0$ МПа реализуется двойной ЭПФ с обратимой деформацией равной 0.7%. Следовательно, формируется преимущественная ориентация частиц вдоль одного направления, которая приводит к появлению дальнедействующих полей напряжений за счет суммирования локальных упругих напряжений, возникающих из-за различия параметров кристаллических решеток частиц и матрицы. Это качественно подтверждается увеличением температуры M_s на 50 К и уменьшением величины α в 1.2 раза в кристаллах, состаренных под нагрузкой по сравнению с кристаллами, состаренными в свободном состоянии.

Во-вторых, при старении под сжимающими напряжениями величина ΔT^σ при одинаковых $\sigma_{\text{внеш}}$ оказывается меньше в 1.5–2 раза, чем при ста-

рении в свободном состоянии. Следовательно, внутренние поля напряжений от частиц облегчают процесс зарождения мартенсита и уменьшают рассеяние энергии. В-третьих, ΔT^σ в кристаллах, состаренных под нагрузкой с ростом $\sigma_{\text{внеш}}$ уменьшается сильнее, чем в кристаллах, состаренных в свободном состоянии. Это различие связано с влиянием числа вариантов частиц γ' -фазы на процессы зарождения и роста кристаллов мартенсита. Дисперсные частицы являются источниками внутренних напряжений и сами могут способствовать локальному зарождению и росту вариантов мартенсита. В кристаллах, состаренных в свободном состоянии только $\frac{1}{4}$ часть вариантов мартенсита будет совпадать с вариантом мартенсита, образующимся под действием $\sigma_{\text{внеш}}$ с максимальным фактором Шмида. Это приводит к дополнительному рассеянию энергии, связанному с вариант-вариант взаимодействием. В кристаллах, состаренных под сжимающими напряжениями, не происходит образование нешмидовского варианта мартенсита и рассеяние мало.

Таким образом, выделение наноразмерных частиц γ' -фазы в [011] монокристаллах сплава $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ (ат.%) при старении приводит к понижению температуры M_s , уменьшению величина $\epsilon_{\text{ЭПФ}}$, росту термического ΔT^σ гистерезиса по сравнению с однофазными кристаллами. Старение под нагрузкой способствует проявлению двойного ЭПФ. В однофазных кристаллах и состаренных без нагрузки дальнедействующие поля напряжений отсутствуют и двойной ЭПФ не наблюдается.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Киреевой И.В. и Чумлякову Ю.И. за помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ
№ 13-08-98036_Сибирь.*

Литература

1. Kireeva I.V., Pons J., Picornell C., Chumlyakov Yu.I., Cesari E., Kretinina I.V. Influence of γ' nanometric particles on martensitic transformation and twinning structure L1₀ martensite in Co-Ni-Ga ferromagnetic shape memory single crystals // *Intermetallics*. 2013. V. 35. P. 60–66.
2. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloy // *Progress in materials science*. 2005. V. 50. P. 511–678.
3. Dadda J., Maier H.J., Niklasch D., Karaman I., Karaca H.E., Chumlyakov Y.I. Pseudoelasticity and cyclic stability in $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ shape memory alloy single crystals at ambient temperature // *Physical metallurgy and materials science*. 2008. V. 39, № 9. P. 2026–2039.
4. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы // *Изв. вузов. Физика*. 2011. № 8. С. 96–108.

Влияние термической обработки на прочностные и функциональные свойства монокристаллов сплава на основе железа

О.А. Куц

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

Effect of heat treatment on the strength and functional properties of single crystals of iron based alloy

О.А. Kuts

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

Влияние дисперсных частиц γ' -фазы, атомно-упорядоченной по типу $L1_2$ и когерентно связанной с высокотемпературной фазой на развитие термоупругого γ - α' мартенситного превращения (МП) (γ – гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК), α' – объемноцентрированная тетрагональная решетка (ОЦТ)) исследовано на поли- и монокристаллах сплавов FeNiCoTi и FeNiCoAlTaV [1–3]. Систематических данных по влиянию размера частиц γ' -фазы на величину эффекта памяти формы (ЭПФ), сверхэластичность (СЭ) и температурный интервал проявления СЭ $\Delta T_{СЭ}$ в сплавах на основе железа в литературе еще нет. В настоящей работе представлены исследования влияния размера частиц γ' -фазы на осевые напряжения $\sigma_{0,1}$, величину ЭПФ и СЭ в монокристаллах [001] ориентации с максимальной величиной деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7\%$ [3] нового сплава FeNiCoAlNb, состаренных при $T = 973\text{ K}$ в течение времени $t = 0.5$ – 5 часов, при деформации растяжением в температурном интервале от 77 K до 550 K .

На рис. 1 представлены результаты исследований температурной зависимости напряжений $\sigma_{0,1}(T)$ после различных термических обработок. В закаленном состоянии (отжиг при $T = 1550\text{ K}$, 1 ч. с охлаждением в воду) зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ имеет характерную для ГЦК-материалов нормальную температурную зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ – с повышением температуры испытания $\sigma_{0,1}$ уменьшаются (рис.1, кривая 1). При старении при $T = 973\text{ K}$, 0.5–5 ч. температурная зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ имеет вид характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой и состоит из двух стадий (рис. 1, кривые 2 и 3). На первой стадии при $77\text{ K} < T < M_d$ (M_d –

температура при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжению необходимому для образования мартенсита под нагрузкой) с ростом температуры испытания $\sigma_{0,1}$ возрастают, зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ оказывается близкой к линейной и описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса [4]:

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = - \frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} \quad (1)$$

Здесь ΔH – изменение энтальпии при γ – α' МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия γ - и α' -фаз. При $T > M_d$ наблюдается вторая стадия, связанная с деформацией высокотемпературной фазы.

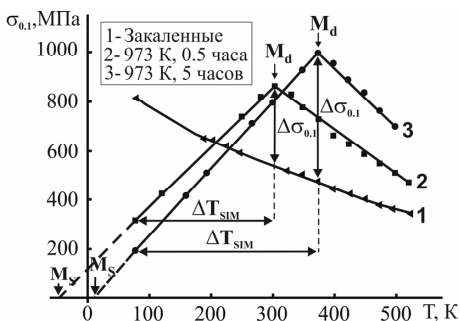


Рис. 1. Температурная зависимость напряжений $\sigma_{0,1}$ для монокристаллов [001] сплава FeNiCoAlNb после различных термических обработок при деформации растяжением

Электронно-микроскопически установлено, что изменение зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ при старении при $T = 973$ К, 0.5–5 ч. связано с выделением когерентных частиц γ' -фазы: при старении в течение времени $t = 0.5$ ч. размер частиц $d \leq 3$ нм, а при $t = 5$ ч. размер частиц возрастает до $d = 5$ нм. Из рис. 1 видно, что увеличение размера частиц приводит, во-первых, к упрочнению высокотемпературной фазы, а именно, при $T = M_d$ имеет место рост напряжений $\sigma_{0,1}$ и $\Delta\sigma_{0,1} = \sigma_{0,1}^{M_d} - \sigma_{0,1}^{зак}$ (рис. 1) с увеличением размера частиц возрастает относительно закаленных кристаллов. При $t = 0.5$ ч. $\Delta\sigma_{0,1} = 330$ МПа, а при $t = 5$ ч. $\Delta\sigma_{0,1} = 500$ МПа. Во-вторых, увеличение размера частиц γ' -фазы приводит к повышению температур начала МП M_s при охлаждении и M_d и, как следствие этого, изменяется температурный интервал образования мартенсита под нагрузкой ΔT_{SIM} (рис. 1, таблица).

Из рис. 1 и таблицы видно, что величина $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ зависит от времени старения. Следовательно, в соответствие с соотношением (1) от времени старения должна зависеть величина ϵ_0 .

Функциональные и механические свойства монокристаллов [001] сплава FeNiCoAlNb, состаренных при 973 К, при деформации растяжением

Термообработка, 973 К	M_s , К	ΔT_{SIM} , К	$\alpha = \frac{d\sigma_{0.1}}{dT}$, МПа/К	$\epsilon_{ЭПФ}$, %	ϵ_0 , % [3]
0.5 ч	<77	226	2.48	7.5	8.7
5 ч	<77	296	2.9	4.8	8.7

Действительно, величина ϵ_0 , определенная по величине ЭПФ $\epsilon_{ЭПФ}$ в эксперименте при охлаждении / нагреве под нагрузкой, зависит от времени старения при $T = 973$ К: при $t = 0.5$ ч. в кристаллах [001] обнаружены максимальные значения $\epsilon_{ЭПФ} = 7.5\%$, которые оказываются близкими к теоретическим значениям деформации решетки ϵ_0 для $\gamma-\alpha'$ МП (табл. 1) и им соответствуют минимальные значения $\alpha = 2.48$ МПа/К. При времени старения $t = 5$ ч. $\epsilon_{ЭПФ}$ уменьшается в 2 раза $\epsilon_{ЭПФ} = 4.8\%$, а α , напротив, возрастает и становится равным 2.9 МПа/К (таблица).

Экспериментально установлено, что выделение частиц γ' -фазы размером $d = 3-5$ нм при старении при $T = 973$ К, 0.5–5 ч. приводит к проявлению СЭ. Величина СЭ $\epsilon_{СЭ}$, температурный интервал проявления СЭ $\Delta T_{СЭ}$ и величина механического гистерезиса $\Delta\theta$ зависят от термической обработки или размера частиц (рис.2). Так, при старении при $T=973$ К 0.5 ч., когда частицы γ' -фазы имеют размер $d < 3$ нм обнаружена максимальная величина СЭ $\epsilon_{СЭ} = 15.3\%$ и эта величина почти в 2 раза превышает величину деформации решетки $\epsilon_0 = 8.7\%$ при $\gamma-\alpha'$ МП [3]. Причина аномально больших значений СЭ при данной термической обработке остается пока не выясненной. Максимальная температура, при которой имеет место СЭ при данном размере частиц $T_1 = 240$ К и температурный интервал СЭ $\Delta T_{СЭ} = 163$ К. При размере частиц $d < 3$ нм петли СЭ характеризуются широким механическим гистерезисом $\Delta\theta$, который увеличивается с ростом температуры испытания от 200 МПа при $T = 77$ К до 400 МПа при $T = 200$ К (рис. 2, a). Увеличение размера частиц γ' -фазы до 5 нм при старении при $T = 973$ К, 5 ч. приводит к уменьшению величины СЭ в 3 раза и уменьшению $\Delta\theta$ в 4 раза по сравнению с меньшим размером частиц. Температурный интервал ее возрастает $\Delta T_{СЭ}$ и становится равным 200 К, максимальная температура, при которой наблюдается СЭ $T_1 = 277$ К, а величина $\Delta\theta$ с ростом температуры испытания не изменяется (рис. 2).

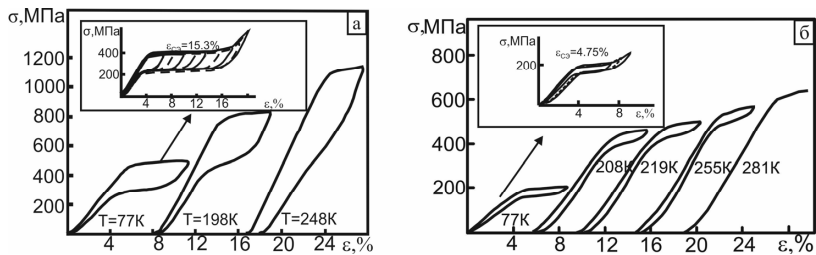


Рис. 2. Температурный интервал сверхэластичности при деформации растяжением для монокристаллов [001] сплава FeNiCoAlNb, состаренных при $T = 973$ К в течении: а – 0.5 часа; б – 5 часов

Зависимость $\Delta T_{СЭ}$, $\Delta\theta$ и величины СЭ $\varepsilon_{СЭ}$ при температуре старения 973 К от времени старения определяется уровнем напряжений высоко-температурной фазы в M_d и объемной долей частиц γ' -фазы. Чем выше уровень напряжений в M_d , тем больше $\Delta T_{СЭ}$ и меньше $\Delta\theta$ и чем больше объемная доля частиц, тем меньше объемная доля матрицы, испытывающей $\gamma-\alpha'$ МП и, соответственно, меньше величина ЭПФ и СЭ [2].

Итак, экспериментально установлено, что выделение частиц γ' -фазы размером $d = 3-5$ нм приводит к развитию термоупругого $\gamma-\alpha'$ МП с ЭПФ и СЭ в монокристаллах [001] сплава на основе железа FeNiCoAlNb. Величина ЭПФ и СЭ, температурный интервал СЭ зависят от размера частиц. Максимальная величина ЭПФ и СЭ наблюдается, когда размер частиц не превышает 3 нм.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям Киреевой И.В. и Чумлякову Ю.И. за помощь в эксперименте и обсуждении результатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ:
№ 12-03-00098, № 12-08-91331-ННИО.*

Литература

1. Кокорин В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. Киев : Наука думка, 1987. 168 с.
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. // Изв. вузов. Физика. 2011. № 8. С. 96–108.
3. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R., Sutou Y., Omori T., Ishida K. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity // Science. 2010. V. 327, N 3. P. 1488–1490.
4. Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials. Cambridge : Cambridge University Press, 1998. P. 284.

Влияние интенсивной пластической деформации на физико-механические свойства легких конструкционных сплавов

Д.К. Логинов, Н.В. Скрипняк, Ю.В. Ли

Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36
dilex_222@mail.ru

Influence of severe plastic deformation on the physic-mechanical properties of light structural alloys

D.K. Loginov, N.V. Skripnyak, U.V. Li

Tomsk State University, 634050, Tomsk, 36 Lenina ave
dilex_222@mail.ru

Положительное влияние интенсивных пластических деформаций (ИПД) на конструкционные металлы и сплавы отмечено многими современными исследователями [1–3]. Оно заключается в измельчении внутренней структуры материалов до ультрамелкозернистого (УМЗ) и наноразмерного состояний, и, как следствие, изменения их физико-механических свойств, что заключается в эффекте упрочнения. Эффект упрочнения после ИПД отражается в повышении микротвердости, пределов текучести и временного сопротивления, изменения степени деформации до начала разрушения в образце, повышения долговечности и усталостной прочности [4]. Реализация ИПД в металлах и сплавах осуществляется разными методами [2, 4, 5]. Наиболее распространенным из них является метод равноканального углового прессования (РКУП), который позволяет изменять структуру в объемных образцах.

В работе представлены результаты исследования влияния ИПД на физико-механические свойства легких конструкционных сплавов, к которым относятся сплавы на основе магния Ма2-1 и алюминия АМг6. Эти сплавы применяются в авиационной, автомобильной и космической промышленности. Изменение их физико-механических свойств является направлением к оптимизации элементов конструкций, повышению эффективности применения в различных условиях эксплуатации.

Для реализации ИПД и получения УМЗ состояния в исследуемых сплавах Ма2-1 и АМг6 отработывались оптимальные режимы РКУП с вариацией различных управляющих факторов. Для проведения прессования использовали универсальный сервогидравлический испытательный стенд Instron 40/50-20 с возможностью точной регулировки скорости прессования и усилия до 5 тонн. Для достижения большего эффекта

упрочнения и равномерного распределения размеров зеренной структуры проводили прессование заготовок с поворотом на 90° заготовки вокруг продольной оси после каждого из проходов. Прессование проводилось при повышенных температурах 200 и 250°C для АМг6 и Ма2-1 соответственно. Для нагревания использовали муфельную печь с термопарой.

После обработки методами ИПД при различных режимах РКУП (2 и 4 прохода) образцов проводили комплекс физико-механических исследований, который включал в себя: элементный анализ; микроструктурный анализ, для определения геометрических размеров зерен материала и их распределения в объеме; рентгеноструктурный анализ, для определения фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений; исследование микротвердости; проведение исследований прочностных свойств при осевом квазистатическом растяжении плоских образцов.

Химический элементный и рентгеноструктурный анализ показали, что, не смотря на высокую температуру прессования и большие степени пластических деформаций, в процессе РКУП в исследуемых сплавах не происходит побочных химических реакций и фазовых преобразований. Определено появление упругих внутренних напряжений, что может внести вклад в общее напряжено-деформированное при последующих этапах исследований.

Микроструктурные исследования сплавов показали, что в состоянии поставки сплав Ма2-1 обладает распределением размеров зерен в широком диапазоне от 2 до 60 мкм при среднем размере зерна 18 мкм. После четырех проходов РКУП средний размер зерна уменьшился до 7 мкм, присутствуют зерна меньше 1 мкм, вместе с тем, в сплаве отмечены отдельные зерна с размерами ~ 30 мкм, которые не претерпели измельчения. Сплав АМг6 в состоянии поставки обладает распределением размеров зерен от 5 до 35 мкм. После четырех проходов РКУП средний размер зерна уменьшился до 2,5 мкм. Для обоих сплавов уже после четырех проходов РКУП при оптимально подобранных режимах в материале формируется более однородная УМЗ-структура во всем объеме образца.

Результаты измерения микротвердости, свидетельствуют о том, что после РКУП в сплавах происходит увеличение микротвердости во всем объеме образцов. Однако, присутствует незначительная неоднородность в осевом и ортогональных оси направлениях. В сплаве Ма2-1 после четырех проходов величина микротвердости достигает 980 МПа при исходном значении не превышающим 560 МПа. В сплаве АМг6 после четырех проходов величина микротвердости достигает 1600 МПа при исходном значении 1000 МПа. Увеличение значений микротвердости от исходных в обоих сплавах составляет в среднем 50–60%.

Результаты испытаний на одноосное растяжение получены на плоских образцах, вырезанных послойно вдоль оси из блоков материалов до и после четырех проходов. Эксперименты по растяжению проводились на настольном электромеханическом испытательном стенде Instron 5948 со скоростью деформации $0,001 \text{ с}^{-1}$. Результаты растяжения образцов из сплава Ма2-1 показали, что в материале произошло одновременное увеличение значений предела текучести от 150 до 200 МПа, предела кратковременной прочности 250 до 290 МПа, предельных деформаций до разрушения от 18 до 26 %. В сплаве АМг6 при растяжении реализуется одновременное увеличение значений предела текучести от 150 до 300 МПа, предела кратковременной прочности от 325 до 450 МПа при уменьшении предельных деформаций до разрушения от 24 до 17%.

В целом, в результатах работы показано, что многопроходное РКУ-прессование легких сплавов Ма2-1 и АМг6 позволяет после четырех проходов формировать в объеме образцов равномерную структуру со средним размером зерен 7 и 2,5 мкм соответственно, что в 1,5–2 раза меньше по сравнению с состоянием поставки – это приближает обработанные сплавы к ультрамелкозернистому состоянию.

Экспериментально установлено, что после воздействия ИПД на исследуемые сплавы, увеличивается предел текучести, кратковременной прочности. Максимальные значения предельной деформации при растяжении для магниевого сплава увеличиваются, а для алюминиевого уменьшаются. Микротвердость для обоих сплавов после ИПД растет.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 14-01-31144 мол_а.*

Литература

1. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // Progress in materials Sciences. 2006. Vol. 51. P. 427–556.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига, 2007. 397 с.
3. Meyer L.W., Hoskauf M., Kruger L., Schneider I. Compressive behaviour of ultrafine-grained AA6063T6 over a wide range of strains and strain rates // International journal of materials research 2007. Vol. 98, № 3. P. 191–199.
4. Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г., Козулин А.А., Скрипняк В.В. Влияние структурированного поверхностного слоя на циклическую долговечность легких сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55, № 9. С. 109–113.
5. Хомская И.В., Зельдович В.И., Шорохов Е.В. и др. Структура титана, подвергнутого высокоскоростному прессованию при различных температурах // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 4. С. 15–19.

Повышение механических свойств низкомодульного сплава масс Ti-40 масс. % Nb счет за счет измельчения зерен методами интенсивной пластической деформации

А. Майрамбекова¹, И.А. Глухов²

¹ Томский государственный университет, 634050, г. Томск

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск
aikol0708@mail.ru

Improvement in the mechanical properties of high-modulus alloy Ti-40 wt.% Nb due to grain refinement by severe plastic deformation

A. Mairambekova¹, I.A. Glukhov²

¹ Tomsk State University, 634050, Tomsk

² Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, 634021, Tomsk
aikol0708@mail.ru

На сегодняшний день к современным материалам, используемых в имплантатах применяются довольно жесткие требования по биосовместимости с организмом и по совместимости их механических свойств с механическими свойствами костной ткани [1]. Как известно, наиболее распространенным материалом для имплантатов, устанавливаемых на долгий срок, является технически чистый титан (в РФ это титан марки ВТ1-0). Основным достоинством данного материала является его биоинертность. Но, как и в случае других легированных материалов, у него довольно низкие механические свойства в исходном состоянии. Эту проблему успешно решают путем применения методов интенсивной пластической деформации различными способами для измельчения зеренной структуры материала. Но остается еще одна проблема – у данного сплава титана модуль упругости составляет 116–118 ГПа, что существенно выше модуля упругости костной ткани. Легирование титана ниобием позволяет уменьшить модуль упругости до 55–80 ГПа, а методы интенсивной пластической деформации [2], позволяют значительно повысить прочностные свойства за счет измельчения зерен. В связи с этим можно рекомендовать воспользоваться методами интенсивной пластической деформации для оптимизации механических свойств низкомодульных сплавов системы титан-ниобий.

Исследования выполнены на сплаве Ti-40 масс.% Nb, полученном в электродуговым методом печи Кролля [3]. Образцы сплава нагревали до

температуры 1100°C в атмосфере аргона с последующей закалкой в воду. Для повышения механических свойств образцы подвергали комбинированной интенсивной двухэтапной пластической деформации [4]. На первом этапе образцы деформировали 9-кратным *abc*-прессованием с уменьшением температуры прессования в интервале 500–400°C. На втором этапе образцы подвергали многоходовой прокатке в ручьевых валках. Затем прутки отжигали при температуре 300°C.

Рентгеновские дифрактограммы получали на приборе ДРОН-7. Обработка экспериментальных данных проводилась в программе Renex. Металлографические исследования выполняли с помощью оптических микроскопов Альтами МЕТ 1 МТ и МИМ-9. Исследование микроструктуры проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3М. Нанотвердость и модуль упругости определяли на приборе «Nano Hardness Tester». Прибор дает возможность строить кинетическую диаграмму «напряжение – снятие нагрузки». При nano-идентификации малый размер отпечатка дал возможность оценивать физико-механические свойства отдельных структурных составляющих сплава.

Исходным состоянием сплава рассматриваем закаленное состояние. На дифрактограммах в данном состоянии четко наблюдаются пики β -фазы и мартенситных α' - и α'' -фаз (рис. 1, *a*). После 9-ти *abc*-прессований и прокатки выделяется только β -фаза (рис. 1, *б*). Это говорит о том, что при интенсивной пластической деформации наблюдается фазовый переход от метастабильных α' - и α'' -фаз в стабильную β -фазу.

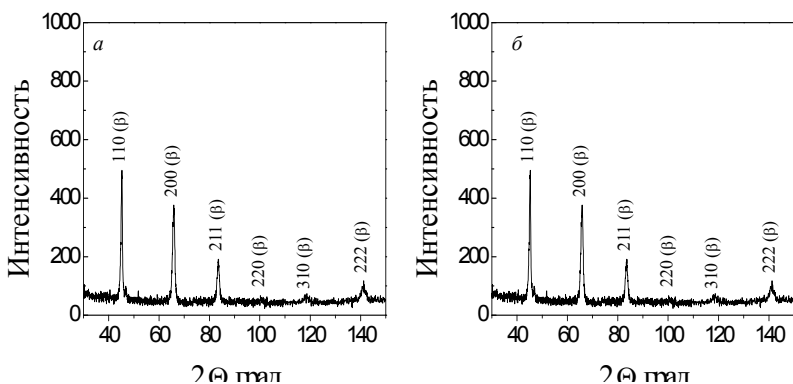


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для сплава после закалки (*a*) и после *abc*-прессования в сочетании с прокаткой (*б*)

Исследования образцов после закалки, проведенные на оптическом микроскопе, показали, что микроструктура сплава представлена равноосными зернами β -фазы диаметром 400–800 мкм.

В объеме зерен β -фазы наблюдаются игольчатые включения мартенситной структуры, характерные для метастабильных α' - и α'' -фаз. Формирование данных фаз характерно для закаленных с высокой скоростью охлаждения сплавов на основе титана, содержащих до 40 масс.% Nb [5].

Первый этап интенсивной пластической деформации – абс прессование привел к образованию большого количества полос локализованной деформации в структуре сплава и, как следствие, к фрагментации структуры. Подобное поведение материала связано с образованием полос локализованного сдвига при скольжении.

Данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показали, что после этапа абс-прессования зерна β -фазы вытянуты вдоль направления оси деформации. Наблюдается большое количество субзерен со слабо различимыми границами, расположенных внутри материнских зерен. Средний размер элементов структуры составил $0,8 \pm 0,2$ мкм. Присутствие на изображениях экстинкционных контуров указывает на высокий уровень внутренних остаточных напряжений в материале после деформации. На измельчение исходной структуры при прессовании указывает тот факт, что рефлексы на микродифракционной картине расположены по окружности. После второго этапа интенсивной пластической деформации – прокатки наблюдается фрагментированная зеренно-субзеренная структура. Зерна, субзерена и фрагменты вытянуты вдоль направления прокатки. Наблюдаются большие скопления дислокаций. На дальнейшее измельчение микроструктуры, по сравнению с этапом прессования, указывает возрастание количества рефлексов, расположенных по окружностям. Высокий уровень внутренних напряжений подтверждается азимутальным размыванием рефлексов. Средний размер элементов структуры в продольном направлении составил 0,25 мкм, а в поперечном – 0,15 мкм, что соответствует ультрамелкозернистому состоянию.

После закалки среднее значения микровердкости сплава составило 1730 ± 200 МПа. Для α' -фазы, представленной темными участками игольчатой формы на металлографических снимках, среднее значение нанотвердости составляет 1795 МПа, среднее значение модуля упругости – 75 ГПа. Для основной β -фазы, представленной на снимке светлыми участками, среднее значение нанотвердости составило 1786 МПа, а среднее значение модуля упругости равняется 71 ГПа. То есть при близких значениях нанотвердость, модуль упругости β -фазы несколько ниже.

После 9-кратного всестороннего прессования уровень микротвердости сплава существенно увеличился. Его среднее значение после измерений, выполненных в поперечном сечении, составило 2300 ± 200 МПа. После этапа прокатки микротвердость также существенно увеличилась и достигла уровня 2800 ± 200 МПа. Нанотвердость в зернах β -фазы составила 3190 МПа. Модуль упругости, по сравнению со сплавом после закалки, увеличился незначительно и составил 78 ГПа.

Выбранный комбинированный метод двухэтапной интенсивной пластической деформации в сплаве Ti – 40 масс.% Nb сопровождается фазовым переходом метастабильных α' - и α'' -фаз в стабильную β -фазу; формирует ультрамелкозернистую структуру со средним размером элементов 0,2 мкм; увеличивает микротвердость более чем в 1,5 раза; не приводит к значительному увеличению модуля упругости в сплаве.

Литература

1. *Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda.* Development of new metallic alloys for biomedical application // *Acta Biomaterialia*. 2012. № 8. P. 3888–3903.
2. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М. : Академкнига, 2007. 398 с.
3. *Lee C.M., Ju C.P., Chern lin J.H.* Structure property relationship of cast Ti-Nb alloys // *Journal of Oral Rehabilitation*. 2002. № 29. P. 314–322.
4. *Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кукарко В.А., Белый А.В., Батаев В.А.* Наноструктурированный титан. Применение, структура, свойства // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2012. № 8. С. 60–63.
5. *Mantani Y., Tajima M.* Phase transformation of quenched martensite by aging in Ti-Nb alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2006. Vol. A, 438–440. P. 315–319.

Структура и параметры эффекта памяти формы никелида титана изготовленного диффузионным спеканием

И.В. Митрофанова¹, Н.В. Артюхова², Ю.Ф. Ясенчук²

¹Томский государственный университет, 634050, г. Томск

²НИИММ СФТИ ТГУ, 634034, г. Томск

infuzor92@mail.ru

Structure and parameters of the shape memory effect TiNi obtained diffusion sintering

I.V. Mitrofanova¹, N.V. Artyhova², Yu.F. Yasenchuk²

¹Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Research Institute of Medical Materials and Shape Memory Implants SFTI TSU,

634034, Tomsk

infuzor92@mail.ru

Большой интерес к пористым сплавам на основе никелида титана и их широкое применение в медицине, вызваны тем, что они проявляют эффект памяти формы и сверхэластичное поведение.

Неоднородности структуры и фазового состава пористых спеченных сплавов на основе никелида титана, связанные с их технологией получения, сильно сказываются на их физико-механических свойствах. Значительное влияние на структуру пористого сплава, полученного диффузионным спеканием, оказывает исходная структура порошка, а также примеси, содержащиеся в шихте [1].

В данной работе исследовалось влияние фазовой структуры на параметры эффекта памяти формы диффузионно-спеченного никелида титана по средствам сравнительного анализа уже имеющимися в литературе данными о структуре и физико-механических свойствах пористого никелида титана, полученного реакционным спеканием [1, 2].

Образцы, диффузионно-спеченного никелида титана были получены в электровакуумной печи из порошка никелида титана марки ПН55Т45С при температуре 1270°C и времени выдержки 5–6 мин. В случае реакционного спекания в качестве компонентов шихты применяли порошки титана марки ПТЭМ и никеля марки ПНК-ОТ4, спекание проводили при температуре 950°C и выдержке 90 мин. Анализ структуры пористых сплавов проводили по результатам световой и электронной растровой микроскопии, а их физико-механических свойств по полученным температурно-деформационным зависимостям МЭПФ.

Основной фазой диффузионно-спеченного никелида титана является фаза $TiNi$, она занимает около 90 % объема пористого сплава. Другие фазы встречающиеся в данном сплаве являются вторичными и могут содержать примеси (рис. 1). При реакционном спекании фаза $TiNi$ занимает лишь 20÷50 % от объема пористого сплава в виде оболочек реакционных ячеек, дополнительные фазы являются первичными (рис. 2) [2].

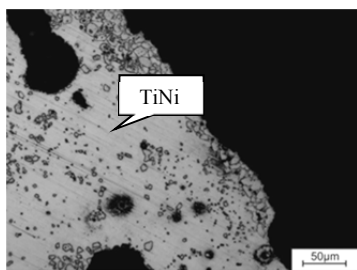


Рис. 1. Структура диффузионно-спеченного никелида титана

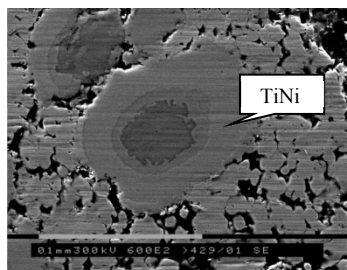


Рис. 2. Структура реакционно-спеченного никелида титана

Для выявления процессов, происходящих при диффузионном спекании, структуру пористого сплава никелида титана сравнивали с исходным порошком никелида титана полученным гидридно-кальциевым восстановлением, главными элементами которого являлись мелкие вторичные кристаллы, предположительно обогащенные титаном и примесные элементы.

Порошок является неравновесной системой с большой поверхностной энергией. Свободная энергия порошкового тела до спекания выше, чем после, это проявляется в уменьшении его удельной поверхности [3]. В результате при спекании формируется новая, более равновесная поверхность пористого тела.

Спекание приводит к миграции примесей и вторичных кристаллов, имеющихся в порошке никелида титана, ко вновь образовавшейся поверхности спеченного образца путем перекристаллизации и конкурентного роста. Скопления новых кристаллов фазы Ti_2Ni группируются вблизи новой поверхности пористого тела.

Эффект памяти формы для диффузионно- и реакционно-спеченных образцов сравнивали по следующим параметрам:

- величина необратимой, максимально-накопленной и остаточной деформаций;
- последовательностью фазовых превращений (рис. 3).

Большая величина всех видов деформации при проявлении эффекта памяти формы диффузионно-спеченным образцом связана с большим объемом фазы, испытывающей фазовое превращение, и большей, чем у реакционно-спеченного образца пористостью (см. рис. 1, 2).

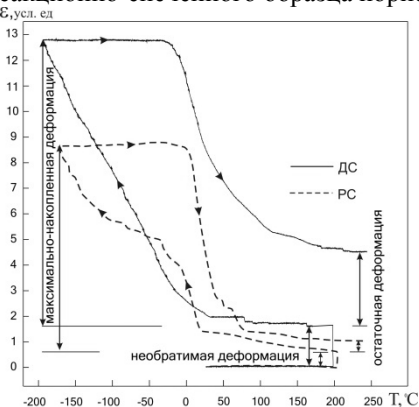


Рис. 3. Температурная зависимость деформации реакционно- и диффузионно-спеченных образцов

У образца, полученного реакционным спеканием, за величину необратимой деформации под нагрузкой (0,55 усл. ед.), отвечает спеченный массив никелевых частиц, который занимает основную часть объема образца [2] и первым воспринимает внешнюю нагрузку на образец, пластически деформируется и передает её далее в том числе фазе TiNi, обладающей памятью формы (рис. 2). Также на величину необратимой деформации влияет пористость сплава. Никелевый массив частиц, занимает основную часть

объема образца, имеет меньшую пористость в сравнении с диффузионно-спеченным и меньший средний размер пор. Благодаря крупнопористости, образец спеченный диффузионно будет иметь большие межпоровые перегородки, которые легче деформируются, что ведет к повышению необратимой деформации образца (до 1,55 усл. ед). Подобным образом ведет себя величина максимально-накопленной деформации в образцах. Меньшая объемная доля фазы TiNi и её изолированность в реакционной ячейке другими фазами является причиной меньшей деформации (7,99 усл. ед.) в реакционноспеченном сплаве, а в диффузионноспеченном образце, она занимает больший связанный объем, и величина деформации будет выше (11,13 усл. ед.). Величина остаточной деформации, связанная с мартенситным превращением фазы TiNi и пористостью системы, также как и необратимая деформация, для реакционно-спеченного материала (0,45 усл. ед.) будет меньше, чем для диффузионно-спеченного (2,85 усл. ед.).

Отметим особенности температурно-деформационных зависимостей характерные для разных видов спекания. При прямом фазовом переходе в образцах, полученных реакционным спеканием, зависимость имеет несколько пологих участков и подъемов. Это показывает прохождение фа-

зового превращения смешенного типа, когда одновременно идет образование зародышей R-фазы и развитие на них мартенситных кристаллов. При этом появление новых зародышей R-фазы продолжается одновременно с ростом мартенсита на прежних очагах R-фазы. Эти процессы проходят локально в различных участках фазы TiNi из-за неоднородного распределения напряжений в образце при нагружении. На пологих участках зависимости преобладают процессы зарождения зародышей R-фазы, а на более крутых – рост кристаллов мартенсита и их переориентация. В образцах полученных диффузионным спеканием такие участки не наблюдаются и переходы $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B19$ становятся более независимыми и более однородными.

В заключение можно сказать:

1. Спекание порошка приводит к перераспределению и формированию новой поверхности пористого тела. Однако, фазовый состав исходного порошка и спеченного сплава остаются подобны.

2. Параметры памяти формы сплава, полученного диффузионным спеканием, превосходят аналогичные свойства продукта реакционного спекания.

Литература

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В. Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы : в 14 т. / под ред. В.Э. Гюнтера. Томск : Изд-во МИЦ, 2011. Т. 1. 534 с.
2. Артюхова Н.В., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. Эффект памяти формы в пористых сплавах, полученных реакционным спеканием системы Ti-Ni // Цветная металлургия. 2012. № 6.

Динамический анализ элементов конструкций методами компьютерного моделирования

Е.К. Петров

Томский государственный университет, 634050, Томск
eg901petrov@gmail.com

Dynamic analysis of the structure elements by computer-aided simulation

Е.К. Petrov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
eg901petrov@gmail.com

Необходимым этапом проектирования и экспертизы новых устройств, конструкций и элементов является прогнозирование их поведения в условиях, изменяющихся во времени внешних воздействий. Соответствующий класс задач носит название динамического анализа механических систем. К задачам динамического анализа относятся: а) модальный анализ (определение собственных частот и форм колебаний), б) гармонических анализ (определение распределения напряжений и деформаций в условиях периодических нагрузок), г) спектральный анализ, анализ переходных процессов и реакций на д) ударные воздействия и т.д. Большое практическое значение таких задач заключается в возможности прогнозировать поведение элементов конструкций от начала упругого деформирования и вплоть до разрушения.

Возможность получения аналитических решений для задач динамического анализа в реальных системах являются крайне ограниченными даже в приближении линейно-упругого отклика материалов. Поэтому в настоящее время основным подходом к решению указанных задач является численное моделирование. К наиболее распространенным численным методам решения задач динамического анализа можно отнести метод конечных элементов (МКЭ), различные реализации метода дискретных элементов (МДЭ), включая метод подвижных клеточных автоматов (МПКА), и их комбинации.

В случае сложных механизмов и конструкций, содержащих области концентрации напряжений, подвижные соединения, трибосопряжения и т.д. для получения достоверных решений моделирование осуществляется итерационным способом и включает следующие основные этапы:

1. Макромоделирование. Система представляется ансамблем конечных или дискретных элементов макромасштаба. Задача решается с ис-

пользованием известных значений физико-механических параметров материалов. Для неизвестных значений параметров «проблемных узлов» используются их оценки, полученные, например, на основе предшествующего опыта.

2. Микро моделирование. Результаты макро моделирования используются в качестве граничных условий при проведении динамического анализа «проблемных узлов» на мезо- и микроскопическом масштабных уровнях с целью уточнения режима их функционирования и определения неизвестных ранее значений интегральных параметров отклика этих узлов. При построении микромоделей может быть изменен и применяемый метод моделирования (например, МКЭ → МПКА).

3. Уточняющее макро моделирование. Этот этап сходен с первым, однако в данном случае используются вычисленные на предшествующем этапе значения параметров «проблемных узлов», что обеспечивает более адекватное и точное решение задач динамического анализа.

В данной работе рассмотрено решение задачи динамического макро моделирования (первый из вышеперечисленных этапов) текстолитовой платы с электронными компонентами различной массы. Актуальность данной задачи связана с тем, что такие платы входят в состав приборов летательных (в том числе космических) аппаратов и функционируют в условиях механических, термомеханических воздействий в широком амплитудном и частотном спектрах. В случае возникновения резонанса может иметь место многократное возрастание напряжений и деформаций платы и ее разрушение.

Рассмотрена следующая конечно элементная модель платы: пластина, жестко закрепленная в пазах с двух сторон. Пластина размерами $100 \times 100 \times 1$ мм изготовлена из текстолита со следующими механическими характеристиками: $E = 21$ ГПа ; $\nu = 0,12$, $\rho = 2050$ кг/м³. Пазы размерами $5 \times 4 \times 100$ мм с выемкой $3 \times 1 \times 100$ мм изготовлены из стали с характеристиками: $E = 200$ ГПа ; $\nu = 0,3$, $\rho = 7850$ кг/м³.

Исследовались зависимости собственных частот и форм колебаний пластины, а также распределения деформаций и напряжений, от особенностей расположения на пластине сосредоточенных масс (моделирующих электронные компоненты, радиатор, трансформатор и т.д., рис. 1) и размеров самой платы. Вычисления проводились в программном комплексе ANSYS.

Решение данной задачи в случае отсутствия масс на плате показало, что для такой конструкции характерны следующие собственные частоты (370.77, 444.84, 706.62, 1021.5, 1124.3, 1236.9, 1441.8, 1995.4, 2001.1 и 2071.8 Гц) и следующий характерный вид зависимости максимальных

напряжений от частоты внешнего воздействия, которое задавалось как гармоническое смещение пазов в вертикальном направлении с амплитудой 1 мм (рис. 2).

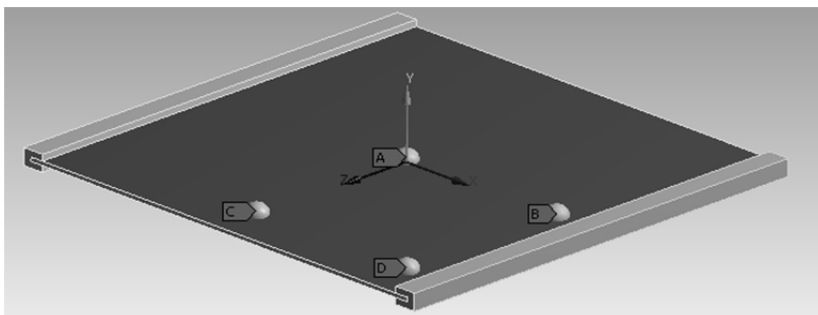


Рис. 1. Схематическое изображение моделируемой платы, закрепленной в пазах, и рассматриваемые случаи расположения точечной массы (отмечены символами A-D)

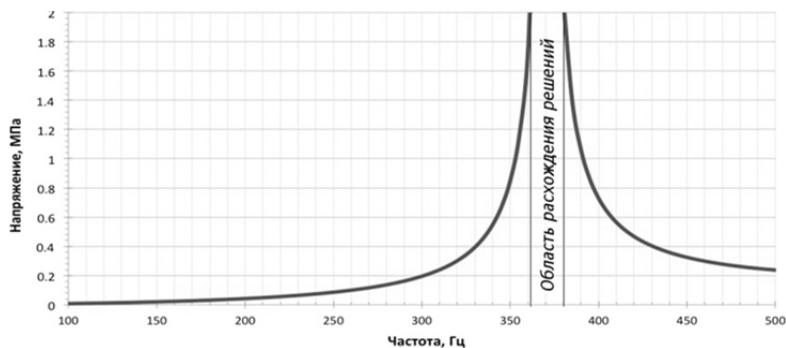


Рис. 2. График зависимости возникающих в пластине напряжений от частоты внешнего воздействия

Из рис. 2 видно, что в области значений частот, близких к частоте первой моды (370.77 Гц), происходит резкое увеличение возникающих в теле напряжений на 1–2 порядка величины. В частности, величина интенсивности напряжений в плате вблизи мест закрепления достигает 45 МПа или около 50 % прочности текстолита на разрыв.

Проведена серия аналогичных расчетов для случаев платы с размещенной на ней сосредоточенной массой 2,05 г (0.1 от массы платы). Различные случаи расположения массы приведены на рис. 1. Результаты расчетов показали, что наиболее заметным образом расположение массы

влияет на значение 1-й, 2-й и 4-й мод (рис. 3, *а*), а наиболее высокие значения напряжений вблизи первой моды наблюдаются для случаев А и В (рис. 3, *б*).

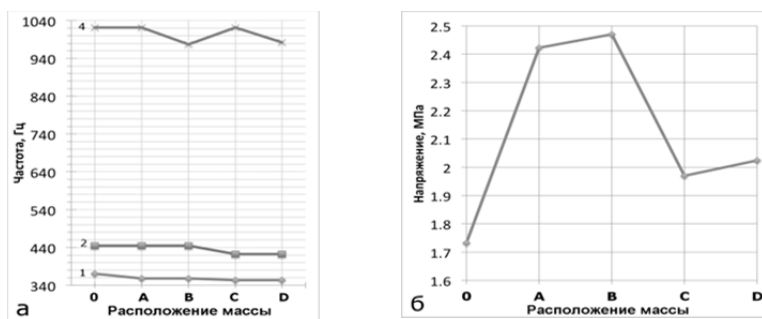


Рис. 3. Зависимость 1-й, 2-й и 4-й собственных частот (*а*) и максимальных напряжений (*б*) от расположения массы на плате. Расположение «0» соответствует исходной конфигурации платы без сосредоточенных масс

Необходимо отметить, что величина смещений собственных частот и концентрация напряжений при гармоническом воздействии на плату с размещенной на ней массой в значительной степени определяется величиной этой массы. В частности, при размещении в центре платы массы 20,5 г, равной массе самой платы, значение первой собственной частоты снижается до 281 Гц (на 25%), а касательные напряжения при воздействии с частотами, близкими к ней, превышают предел прочности текстолита на сжатие.

Результаты моделирования свидетельствуют, что в условиях даже малых по амплитуде (1 мм), но высокочастотных воздействий (300–400 Гц), которые могут реализовываться на этапах резкого ускорения или торможения корпуса, в котором находится плата с размещенными компонентами, могут достигаться условия повреждения платы и выхода ее из строя. Отметим, что приведенная постановка задачи не учитывает многих конструктивных особенностей размещения плат и пропоров в летательных аппаратах. Тем не менее, использование методов динамического анализа применительно к реальным сложным дает возможность выявлять их слабости еще на этапе конструирования и тем самым делать их более надежными, безопасными и менее затратными.

Физико-механические свойства тонкой никелид титановой проволоки

Т.В. Подосельникова¹, А.Н. Моногенов²

¹ Томский государственный университет, г. Томск

² НИИ медицинских материалов СФТИ ТГУ, г. Томск

t.podoselnikova@mail.ru

Physical-mechanical properties thin wire based on nickel titanium

T.V. Podoselnikova¹, A.N. Monogenov²

¹ Tomsk State University, Tomsk

² Scientific Research Institute of Medical Materials and Shape Memory Implants

S.P.I. under Tomsk State University

t.podoselnikova@mail.ru

Сплавы на основе никелида титана используются в различных областях медицины, как имплантационный материал. Основными требованиями к металлическим имплантатам являются их биохимическая и биомеханическая совместимость с тканевыми структурами, расположенными вблизи места имплантации [1]. На имплантат со стороны окружающих тканей будут действовать силы, которые будут вызывать его деформацию. Для того, чтобы имплантат выполнял свою функцию и не подвергался разрушению при значительных знакопеременных нагрузках, необходимо знать прочностные и пластические свойства материала из которого он изготовлен. Для выполнения тех или иных задач в медицине используется проволока из сплава на основе никелида титана марки ТН-10 различного диаметра. Особое внимание привлекает тонкая проволока сплава на основе никелида титана, которая используется в качестве шовного материала, из нее изготавливают тканевые имплантаты. Данных о зависимости от сечения проволоки менее 100 мкм прочностных и пластических свойств сплавов на основе никелида титана, о параметрах эффекта памяти формы, развиваемых усилиях при восстановлении формы не достаточно. Проволока сплава на основе никелида титана была получена методом волочения через фильеры разного диаметра с промежуточными отжигами, проводимыми для снятия внутренних напряжений. На стандартной установке, при комнатной температуре, получены зависимости напряжения от деформации при испытаниях на разрыв проволочных образцов. Зависимости напряжения от деформации, представляют собой усредненные кривые (рис. 1).

Поэтому основные точки по оси напряжения, такие как напряжение мартенситного сдвига, предел прочности на разрыв, и по оси деформа-

ции, соответствующие вкладу упругой, мартенситной и пластической деформации, максимальная деформация в момент разрыва, являются средними арифметическими, полученными по 5 экспериментам.

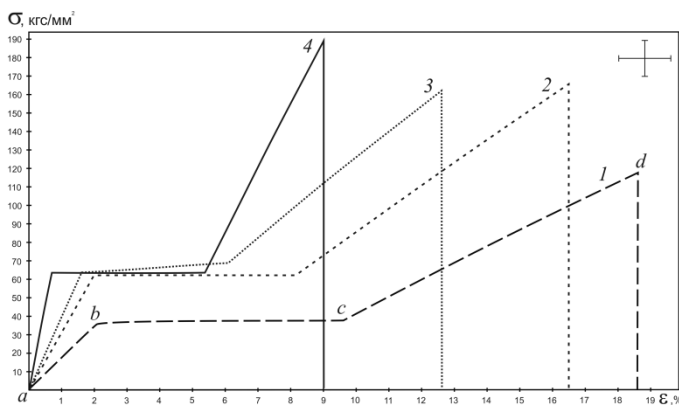


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации тонких проволочных образцов сплава на основе никелида титана марки ТН-10: 1 – $d = 90$ мкм; 2 – $d = 80$ мкм; 3 – $d = 70$ мкм; 4 – $d = 30$ мкм

При расчетах доверительная вероятность принималась равной 0,95. Расчет доверительного интервала проводили стандартным способом [2]. Соответственно этому на рис. 1 указан доверительный интервал, как по оси напряжений, так и оси деформации. Количественные характеристики прочностных и пластических свойств собраны в табл. 1.

Таблица 1
Прочностные и пластические свойства тонкой проволоки разного диаметра из сплава на основе никелида титана марки ТН-10

$d, \text{ мкм}$	$\varepsilon_{\text{упр}}, \%$	$\varepsilon_{\text{м}}, \%$	$\varepsilon_{\text{п}}, \%$	$\varepsilon_{\text{б}}, \%$	$\sigma_{\text{м}}, \text{ кгс/мм}^2$	$\sigma_{\text{б}}, \text{ кгс/мм}^2$
90	0,1	9,5	9	18,6	36	118
80	0,1	8,1	8,3	16,5	62	166
70	0,1	6,0	6,5	12,6	63	162
30	0,1	5,3	3,6	9	63	190

С уменьшением диаметра никелида титановой проволоки прочностные свойства возрастают и уже при диаметре 30 мкм достигают значения 190 кгс/мм^2 . К увеличению прочностных свойств приводит деформационный наклеп, возникающий в технологическом процессе.

Механизм деформационного наклепа заключается в накоплении множества дислокационных петель, их переплетении, частичной аннигиляции между собой и упругого взаимодействия дислокаций у барьеров (в частности Ломеля–Коттрелла). В результате чего запираются дислокационные источники, и продолжение деформации требует непрерывного прироста внешнего напряжения, что макроскопически выражается повышением прочностных свойств сплава. Следует отметить и влияние фазового наклепа в ходе многократных отжигов, то есть увеличения количества вторичных фаз, таких как Ti_2Ni , $TiNi_3$, а также метастабильных фаз на основе $Ti_{11}Ni_{14}$, Ni_4Ti_3 . При этом соотношение титана и никеля в основной фазе меняется и, судя по тому, что с уменьшением диаметра проволоки возрастает жесткость, смещение происходит в сторону никеля. На прочностные свойства с уменьшением диаметра образца все больше начинает влиять оксидный слой, так как, несмотря на то, что толщина оксидного слоя уменьшается, с уменьшением диаметра проволоки объем оксидного слоя в проволоке увеличивается [3]. Оксидный слой, играет роль дополнительного плотно обволакивающего проволоку каркаса, повышает прочностные свойства проволоки в целом. Микрорентгеноспектральный анализ оксидного слоя показал, что последний содержит кроме титана и никеля еще и кислород. Установлено, что в проволоке диаметром 30 мкм кислорода содержится значительно меньше (табл. 2). Снижение содержания кислорода в оксидном слое сверхтонкой нити $d=30$ мкм можно объяснить тем, что температура подогрева перед прохождением фильеры проволоки диаметром 80 мкм выше, чем проволоки диаметром 40 мкм. Таким образом, более нагретая толстая проволока будет окислена больше.

Таблица 2

Данные рентгеноспектрального микроанализа никелид титановой проволоки, разного диаметра D

D, мкм	Сердцевина проволоки			Оксидный слой		
	Ti, ат.%	Ni, ат.%	O, ат.%	Ti, ат.%	Ni, ат.%	O, ат.%
80	52,18	47,82	–	20,09	30,91	48,99
40	52,09	47,91	–	36,4	34,3	29,3

Исследования прочностных и пластических свойств показали, что с уменьшением диаметра проволочных образцов сплавов на основе никелида титана возрастает жесткость. К такому эффекту приводит обеднение основной фазы $TiNi$ по титану. Величина мартенситной деформации снижается с 9,5% (при $d = 90$ мкм) до 5,3% (при $d = 30$ мкм). С уменьшением диаметра проволоки, объем оксидного слоя возрастает, доля остав-

шейся фазы TiNi, от которой зависит мартенситная деформация, снижается. Вклад пластической деформации в общую накапливаемую в ходе эксперимента деформацию, благодаря деформационному наклепу также понижается с 9,0 до 3,6%. Максимальная деформация в момент разрыва с уменьшением диаметра проволоки также понижается с 18,5 до 9,0%. Напряжение мартенситного сдвига с учетом доверительного интервала не претерпело изменений и находится на уровне 60 кгс/мм². На зависимости напряжения от деформации сплавов на основе никелида титана при уменьшении диаметра проволоки от 90 до 80 мкм зарегистрирован скачек напряжения мартенситного сдвига, причем для проволоки диаметром от 70 до 30 мкм этот параметр не изменяется.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Предел прочности на разрыв с уменьшением диаметра проволоки TiNi от 90 до 30 мкм увеличивается с 118 до 190 кгс/мм².

2. Жесткость сплавов на основе никелида титана с уменьшением диаметра проволоки растет.

3. Мартенситная, пластическая и максимальная деформация в момент разрыва с уменьшением диаметра проволоки понижаются, но остаются на достаточном, для практического применения в качестве имплантационного материала, уровне.

4. Оксидный слой сверхтонкой нити из сплава на основе никелида титана $D < 50$ мкм играет роль благоприятного фактора, повышающего прочностные свойства.

Литература

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы / под ред. проф. В.Э. Гюнтера. Томск : НПП МИЦ, 2011. Т. 1. 533 с.
2. Золоторевский В.С. Механические испытания и свойства металлов. М. : Металлургия, 1974. С. 182–187.
3. Моногенов А.Н., Подосельникова Т.В. Исследование микроструктуры и оксидного слоя монолитных сплавов на основе никелида титана // Имплантаты с памятью формы. 2013. № 12. С. 23–28.

Влияние термической обработки на эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi

В.В. Поклонов

Томский государственный университет, г. Томск
poklonov_vyacheslav@mail.ru

Effect of heat treatment on shape memory effect and superelasticity in single crystals of FeNiCoAlTi alloy

V.V. Poklonov

Tomsk State University, Tomsk
poklonov_vyacheslav@mail.ru

Сплавы на основе железа с термоупругими мартенситными превращениями (МП) могут рассматриваться как новые сплавы, характеризующие низкой стоимостью и высокой пластичностью, которые могут составить конкуренцию хорошо изученным сплавам на основе TiNi. Как правило, сплавы на основе железа испытывают нетермоупругие МП, сопровождающиеся большими изменениями объема и в этом случае велик температурный гистерезис за счет генерации дислокаций [1]. Однако, при выделении дисперсных частиц γ' -фазы атомноупорядоченной по типу $L1_2$, кинетика МП изменяется от нетермоупругой к термоупругой. Роль дисперсных частиц в создании условий для развития термоупругих переходов была экспериментально установлена на моно- и поликристаллах FeNiCoTi [1-3]. Однако величину температурного гистерезиса в данных кристаллах удалось уменьшить от 400 К до 120 К и при этом наблюдался только эффект памяти формы (ЭПФ), а сверхэластичность (СЭ) получить не удалось [2,3]. В настоящей работе представлены исследования влияния термической обработки на ЭПФ и СЭ при деформации растяжением в [001] монокристаллах нового ферромагнитного сплава на основе железа FeNiCoAlTi. Выбор монокристаллов с осью растяжения вдоль [001] был обусловлен максимальным значением величины деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7\%$ при растяжении для γ - α' -МП [2]. Исследования ЭПФ и СЭ проводили после старения [001] монокристаллов при температуре 873К в течение 4 часов (кристаллы А) и при температуре 973 К в течение 3 часов (кристаллы С).

На рис. 1 представлена температурная зависимость осевых напряжений при деформации растяжением в широком температурном интервале, на которой наблюдается две стадии, характерные для сплавов, испыты-

вающих МП под нагрузкой. Видно, что на первой стадии $77\text{K} < T < M_d$ (M_d – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжению, необходимому для образования мартенсита под нагрузкой) $\sigma_{0,1}$ возрастают с увеличением температуры испытания, и она оказывается близкой к линейной зависимости и описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1):

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} \quad (1)$$

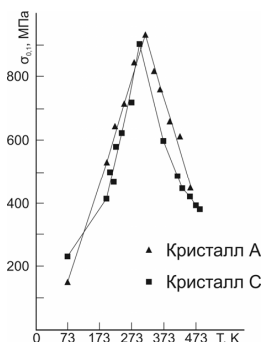


Рис. 1. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001] монокристаллов сплава FeNiCoAlTi

Здесь ΔH – изменение энтальпии при γ - α' МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия γ - и α' -фаз. Анализ данных $\sigma_{0,1}(T)$ на первой стадии показывает, что термические обработки в кристаллах А и С не приводят к существенному изменению величины $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$. Действительно, в кристаллах А $\alpha = 3,8$ МПа/К, а в кристаллах С $\alpha = 4,2$ МПа/К. Максимальные напряжения $\sigma_{0,1}$ на зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ наблюдаются при $T = M_d$, которые для кристаллов А и С оказываются близкими. При $T > M_d$ наблюдается вторая стадия, связанная с деформацией высокотемпературной фазы, на которой напряжения $\sigma_{0,1}$ падают с ростом температуры. Такое поведение изменения $\sigma_{0,1}(T)$ с ростом температуры испытания характерно для ГЦК кристаллов при деформации скольжением.

На рис. 2 представлены кривые измерения величины деформации превращения для кристаллов А и С, ориентированных вдоль [001] направления под растягивающей нагрузкой. Видно, что в эксперименте при охлаждении / нагреве под нагрузкой $\sigma = 550$ МПа в кристаллах А (рис. 2, а) реализуется одностадийное γ - α' МП, которое при нагреве ока-

зывается необратимым, поскольку температура конца обратного МП при нагреве A_f^{σ} под нагрузкой из-за ограничения нагрева до высоких температур на установке не достигается. Как следствие, при данной термообработке γ - α' МП характеризуется широким температурным гистерезисом $\Delta T > 250\text{K}$. Величина деформации превращения под растягивающей нагрузкой $\sigma = 550\text{ МПа}$ достигает значения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 8,63\%$, которое равно теоретической величине $\varepsilon_0 = 8,7\%$. При снятии нагрузки кристалл полностью восстанавливает свои исходные размеры до испытания и длина образца равна l_0 . Следовательно, при данной обработке γ - α' МП является термоупругим и в кристаллах реализуется ЭПФ, величина которого равна величине деформации решетки $\varepsilon_0 = 8,7\%$.

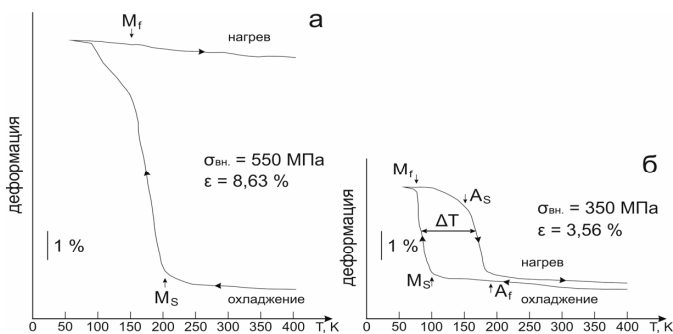


Рис. 2. Величина эффекта памяти формы под постоянной растягивающей нагрузкой для [001] монокристаллов сплава FeNiCoAlTi: а – кристаллы А; б – кристаллы С

В кристаллах С (рис. 2, б) в эксперименте при охлаждении/нагреве под нагрузкой $\sigma = 350\text{ МПа}$ так же реализуется одностадийное γ - α' МП, которое при нагреве оказывается обратимым. Петля термического гистерезиса ΔT имеет замкнутый вид и $\Delta T = 88\text{ К}$. При $\sigma = 350\text{ МПа}$ величина ЭПФ $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 3,56\%$, которая оказывается меньше, чем $\varepsilon_0 = 8,7\%$, что связано с уменьшением объемной доли матрицы, испытывающей МП при выделении частиц. Экспериментально установлено, что данные термообработки приводят к появлению не только ЭПФ, но и СЭ. На рис. 3 представлены результаты исследования СЭ в температурном интервале $T = 77\text{--}298\text{ К}$. Из рис. 3 видно, что в кристаллах А (рис. 3а) СЭ наблюдается при $T = 250\text{ К}$. При максимально заданной деформации $\varepsilon_{\text{зад}} = 14\%$ в экспериментах по циклированию величина СЭ $\varepsilon_{\text{СЭ}} = 7\%$, и эта величина оказывается близкой к величине ЭПФ и величине деформации решетки $\varepsilon_0 = 8,7\%$ при растяжении в [001] кристаллах для γ - α' МП. При $T = 77\text{ К}$ и

$T = 298$ К СЭ не наблюдается. Как следует из анализа температурной зависимости $\sigma_{0,1}(T)$, представленной на рис. 1, это связано с тем, что $T = 77$ К находится вблизи температуры A_f , а $T=298$ К соответствует M_d .

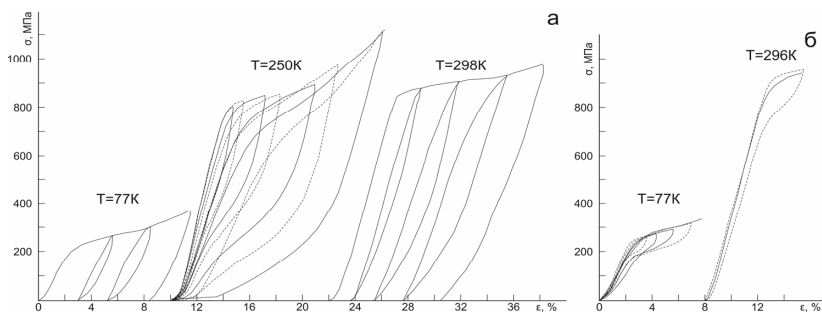


Рис. 3. Сверхэластичность в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlTi для: а – кристаллы А; б – кристаллы С

Исследование СЭ поведения в кристаллах С (рис. 3, б) при деформации растяжением показывает, что СЭ наблюдается в широком температурном интервале $\Delta T_{СЭ} = 219$ К. Температура, при которой наблюдается первая петля СЭ, равна $T = 77$ К, а максимальная температура проявления СЭ равна $T = 296$ К. Максимальная величина СЭ $\epsilon_{СЭ}$, определенная в эксперименте по циклированию при $T = 77$ К, равна 4%, оказывается равной величине ЭПФ и также не достигает теоретического значения деформации решетки $\epsilon_0 = 8,7\%$.

Итак, экспериментально установлено, что выделение частиц γ' -фазы в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi приводит к развитию термоупругого $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ МП с ЭПФ и СЭ. Показано, что температурный интервал проявления СЭ $\Delta T_{СЭ}$, величины ЭПФ и СЭ, величина $\sigma_{0,1}$ зависят от термической обработки.

Автор выражает благодарность научным руководителям Киреевой И.В. и Чумлякову Ю.И. за помощь в эксперименте и обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00092.

Литература

1. Кокорин В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. Киев : Наук, думка, 1987. 168 с.
2. Sehitoglu Zhang X.Y., Kotil T., Canadic D., Chumlyakov Y.I., Maier H.J. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals // Metallurgical and Materials Transactions A. 2002. V. 33A. P. 3661–3672.
3. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Yu. at all. Effect of shape memory and superelasticity in FeNiCoTi single crystals with γ - α' thermoelastic martensitic transformation. Doklady Akademii Nauk. 2004. V. 394. No. 1. P. 54–57.

Особенности формирования субмикроструктурного состояния при пластической деформации ферритно-мартенситной стали ЭК-181 на наковальнях Бриджмена

Н.А. Полекина^{1, 2}

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск

² Томский государственный университет, 634050, Томск
nadejda89tsk@yandex.ru

The features of submicrocrystalline structure formation during plastic deformation of ferritic-martensitic steel RUSFER-EK-181 at Bridgman anvils

N.A. Polekhina^{1, 2}

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634021, Tomsk

² Tomsk State University, 634050, Tomsk
nadejda89tsk@andex.ru

Проведено исследование эволюции структурно-фазового состояния и механических свойств стали ЭК-181 в зависимости от степени деформации (числа оборотов на наковальнях Бриджмена).

Перед деформацией кручением под давлением образцы стали ЭК-181 прошли традиционную термическую обработку (ТТО: закалка на воздух от $T = 1100^\circ\text{C}$, 1 ч. + отпуск при $T = 720^\circ\text{C}$, 3 ч.). После такой обработки наблюдается структура «феррит + пакетный мартенсит + карбиды». Средняя ширина мартенситных пластин стали составляет $\approx 0,5$ мкм, размер зерен феррита может достигать нескольких мкм. Важной особенностью гетерофазной структуры исследуемой стали после ТТО является высокая плотность наночастиц ГЦК карбонитрида ванадия $V(\text{CN})$ размерами не более 8 нм. Карбиды $M_{23}C_6$ после такой обработки представляют собой неравноосные частицы размерами до ≈ 110 нм.

Образцы стали ЭК-181 в форме дисков толщиной $h = 0,2$ мм и диаметром 10 мм деформировали кручением под давлением ~ 40 т при комнатной температуре и числе оборотов диска $N = 1, 3$ и 5. В рассматриваемом методе кручения под давлением величина сдвиговой ($\gamma \approx 2\pi NR/h$) и истинной логарифмической ($e \approx \ln\gamma$) деформаций зависят от числа оборотов и расстояния от центра деформируемого диска (R).

Структурные исследования проводили в сечении, параллельном плоскости наковальни, на середине радиуса образца с использованием про-

свечивающих электронных микроскопов Philips CM 30 и Philips CM 12 при ускоряющих напряжениях 300 и 120 кВ, соответственно. Микротвердость измеряли по методу Виккерса на приставке к оптическому микроскопу Neophot-21 при нагрузке на индентор 50 г.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после 1 оборота на наковальнях Бриджмена ($e \approx 4,4$) начинается процесс измельчения микроструктуры стали ЭК-181, по сравнению с исходным состоянием (ТТО). Однако после такой степени деформации частично сохраняется характерная ламельная структура материала. Наблюдаются ферритные зерна размерами как 100–150 нм, так и ≈ 1 мкм.

После 3 оборотов ($e \approx 5,5$) структурно-фазовое состояние стали претерпевает более существенные изменения. Происходит значительное измельчение структурных элементов. Наблюдаются практически равноосные зерна размерами от 40 до ≈ 250 нм (рис. 1, а). Наиболее часто встречаются зерна размерами ≈ 100 нм. Сохраняются области, морфологически подобные пакетному мартенситу. Отличие от исходного состояния, главным образом, состоит в том, что бывшие мартенситные ламели раздроблены на субзерна. Карбиды $M_{23}C_6$ после такой деформации, по-видимому, раздробляются, вследствие чего, их средний размер уменьшается до ≈ 20 нм (рис. 1, в). Они располагаются преимущественно внутри зерен, в отличие от состояния после ТТО, когда частицы $M_{23}C_6$ обнаруживаются, главным образом, по границам пакетов мартенсита. Карбонитриды $V(CN)$ в исследуемом состоянии стали не обнаружены. Таким образом, предполагается, что деформация кручением под давлением до $e \approx 5,5$ приводит к эффективному раздроблению структуры пакетного мартенсита с формированием субмикро-кристаллических (СМК) и нанокристаллических (НК) ферритных зерен.

После 5 оборотов ($e \approx 6$) тенденция к измельчению структуры усиливается. Наблюдаются нанокристаллические зерна, размерами преимущественно ≤ 100 нм. Так же, как и после 3 оборотов встречаются области пакетного мартенсита (рис. 1, з).

Важной особенностью дефектной субструктуры материала является представленное на рис. 2 структурное состояние с непрерывными ориентировками или ненулевыми значениями компонент тензора кривизны кристаллической решетки [1]. В соответствии с [1], кривизна плоскостей, параллельных поверхности фольги (χ_{21}) и перпендикулярных поверхности фольги (χ_{31}), для СМК и НК кристаллов определяется выражениями:

$$\begin{aligned}\chi_{21} &= \Delta\varphi \times \sin\beta / (\Delta r), & (1) \\ \chi_{31} &= (\Delta\alpha \times \sin\beta - \Delta\gamma_0) / (\Delta t), & (2)\end{aligned}$$

где $\Delta\varphi$ – величина угла наклона гониометра, соответствующая перемещению контура экстинкции на расстояние Δg ; $\Delta\alpha$ – угловой интервал существования контура экстинкции; β – угол между вектором действующего отражения и направлением проекции оси наклона гониометра (ПОН); $\Delta\gamma_0 \approx 0,5$ – угловые размеры дифракционных максимумов в бездефектном кристалле; $\Delta t \approx 0,1$ мкм – толщина фольги.

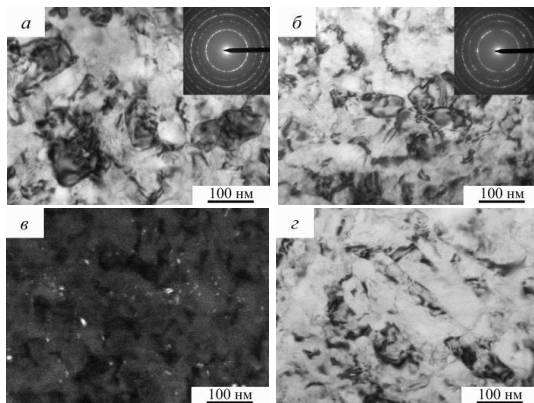


Рис. 1. Микроструктура стали ЭК-181 после деформации кручением под давлением (а, в – 3 оборота; б, г – 5 оборотов): а – СМК-феррит; б – СМК-феррит; в – карбиды $M_{23}C_6$; г – ламели мартенсита

На рис. 2 представлена серия темнопольных изображений стали (после 3 оборотов) при разных углах наклона гониометра в рефлексе $g = [110]$.

Из рисунка видно, что экстинционный контур перемещается на расстояние $\Delta g \approx 105$ нм при наклоне на 2° (от 0° до -2°). Угол между вектором действующего отражения и ПОН $\beta \approx 90^\circ$. Оценки по формулам (1) и (2) дают при этом значения $\chi_{21} \approx 19^\circ \text{ мкм}^{-1}$ и $\chi_{31} \approx 15^\circ \text{ мкм}^{-1}$. Аналогичные оценки максимальных значений тензора кривизны проведены также для 1 и 5 оборотов на наковальнях Бриджмена. Наблюдается увеличение кривизны кристаллической решетки с ростом степени деформации. Так после 1 оборота $\chi_{21} \approx 9^\circ \text{ мкм}^{-1}$ и $\chi_{31} \approx 4^\circ \text{ мкм}^{-1}$, после 5 оборотов $\chi_{21} \approx 35^\circ \text{ мкм}^{-1}$ и $\chi_{31} \approx 19^\circ \text{ мкм}^{-1}$. Указанные выше структурные состояния являются источниками достаточно высоких локальных внутренних напряжений. Согласно выражению $\sigma_{loc} \approx \chi_{ij} \times E \times \Delta h / 2$ [1], где E – модуль Юнга, при найденных в настоящей работе величинах χ_{ij} эти напряжения могут достигать $\sigma_{loc} \approx E/125$ после 1 оборота, $\sigma_{loc} \approx E/60$ после 3 оборотов, $\sigma_{loc} \approx E/30$ после 5 оборотов.

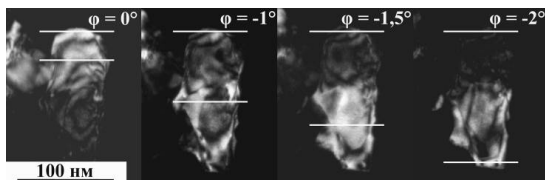


Рис. 2. Структура субмикрострукстала феррита после деформации кручением под давлением (3 оборота). Серия темнопольных изображений при наклоне образца в гониометре на $3,5^\circ$. Угол между вектором действующего отражения и ПОН $\approx 90^\circ$

Измерение механических свойств стали ЭК-181 показало, что величина микротвердости H_μ растет с увеличением числа оборотов (рис. 3). После 5 оборотов ее значение достигает ≈ 7 ГПа, что более чем в 2 раза выше, по сравнению с исходным состоянием ($\approx 3,3$ ГПа). На рис 3 представлено распределение микротвердости вдоль радиуса образцов. С удалением от центра образца она возрастает, что свидетельствует о неоднородности полученной структуры стали.

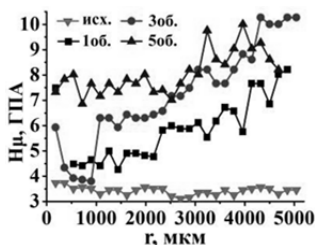


Рис. 3. Величина микротвердости (H_μ) в зависимости от расстояния от центра деформируемого диска (R) для исходного состояния (ТТО) и 1, 3, 5 оборотов

Интенсивная пластическая деформация стали ЭК-181 кручением под давлением привела к эффективному уменьшению размера зерна и формированию дефектной микроструктуры с высокой кривизной кристаллической решетки. По-нашему мнению, полученные СМК и НК структурные состояния с высокими локальными внутренними напряжениями обеспечивают повышение микротвердости стали более чем в 2 раза.

Литература

1. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах // Физическая мезомеханика. 2004. № 4. С. 35–53.

Влияние кривизны кристаллической структуры на образование пор и развитие усталостных трещин в техническом титане

Ю.Ф. Попкова, Т.Ф. Елсукова

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

Influence of curvature of a crystal structure in generation of pores and development of fatigue cracks in technical titanium

Ju.F. Popkova, T.F. Elskova

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

В многоуровневом подходе физической мезомеханики деформируемое твердое тело рассматривается как нелинейная иерархически организованная система, в которой поверхностные слои являются самостоятельной функциональной подсистемой [1]. Его пластическая деформация и разрушение рассматриваются на основе анализа сопряжения и характера совместной деформации поверхностных слоев и объема материала. В условиях знакопеременного изгиба ниже предела текучести материала основная пластическая деформация сосредоточена в поверхностных слоях в сопряжении с упруго нагруженной подложкой. Пластические сдвиги в поверхностных слоях развиваются в направлениях максимальных касательных напряжений. Упруго нагруженный объем материала создает моментные напряжения на зоны пластических сдвигов поверхностного слоя. При этом в поверхностном слое формируются поворотные моды деформации и зоны сильной кривизны, что приводит к зарождению и развитию поверхностных усталостных трещин [2]. Микроскопия высокого разрешения позволяет исследовать кинетику этого процесса как структурно-фазового распада материала.

Для экспериментального исследования этого процесса весьма информативны исследования механизма усталостного разрушения технического титана с наводороженным поверхностным слоем. В нем при знакопеременном изгибе сильно выражены стесненность поворотных мод деформации и развитие зон локальной кривизны в поверхностных слоях.

Выполненные исследования показали наличие сильной многоуровневой кривизны поверхностного слоя в зонах магистральной усталостной трещины (рис. 1).

Раскрытие трещины происходило зигзагообразно с периодическим изменением знака поворотов материала в соответствии с законом сохранения момента импульса (рис. 2).

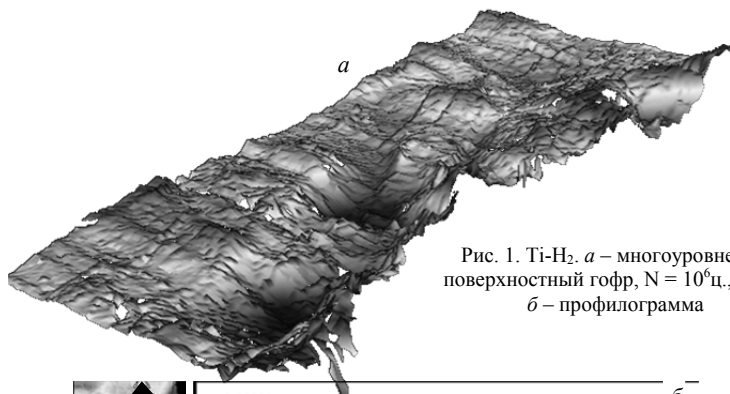


Рис. 1. Ti-H₂. *a* – многоуровневый поверхностный гофр, $N = 10^6$ ц., $\times 150$;
б – профилограмма

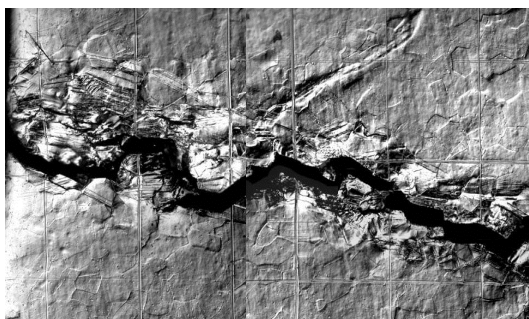
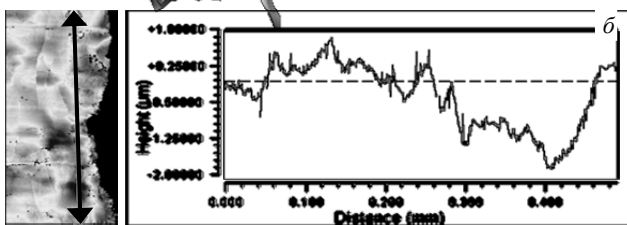


Рис. 2. Ti-H₂. Объемная оптическая картина общего вида усталостной трещины, $N = 9,3 \times 10^5$ ц., $\times 450$, DIC

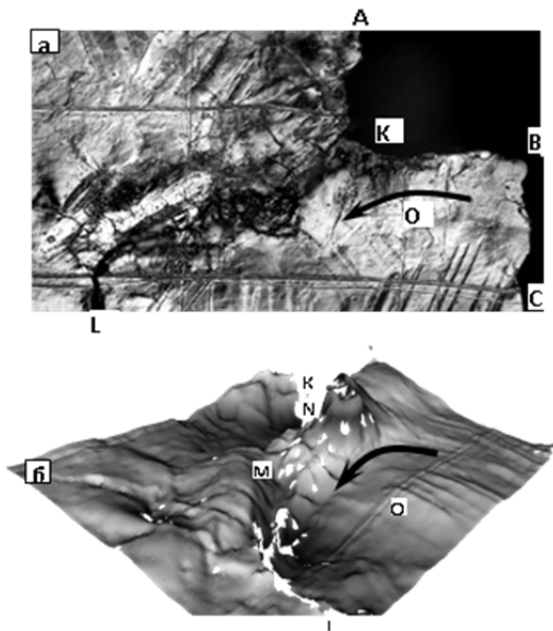


Рис. 3. Ti-H₂. Оптическое изображение фрагмента поверхностного слоя вблизи магистральной усталостной трещины АКВС и аккомодационной трещины KL, $\times 180$ (а); Интерференционная 3D картина распространения трещины KL путем формирования и коагуляции микропор, $\times 200$ (б). $N = 10^5$ ц

Методом интерференционной профилометрии выявлено развитие микропористости в зонах сильной кривизны. В отдельных местах поры объединились с формированием аккомодационных микротрещин, аккомодируя раскрытие магистральной трещины (рис. 3). В других местах со сложным профилем кривизны микропоры сохранились, что обусловило прерывистый характер аккомодационных трещин. Установлено, что поры формируются в зонах глубокой интрузии с сильной кривизной.

Вопрос о механизме возникновения микропор в зонах сильной кривизны и их определяющей роли в распространении трещин является особенно актуальным в теории усталостного разрушения. В литературе он обсуждался только в проблеме межзеренного разрушения при высокотемпературной ползучести и усталости, когда интенсивно развиваются диффузионные процессы [3]. В настоящем исследовании усталостное

разрушение развивается при $T = 0,2 T_{пл}$ титана, когда процессы диффузии подавлены. При этом очень сильно выражены эффекты кривизны в наводороженном поверхностном слое титана. Их определяющая роль установлена в настоящей работе: усталостная трещина распространяется не по границам зерен, испытывающих поворот, а через зоны глубокой интрузии в приграничных зонах, в которых сформировалась сильная кривизна. Отсюда следует, что в условиях низких температур деформации структурно-фазовый распад материала происходит не в границах зерен, а в границах поворотного типа, где формируется сильная кривизна и растягивающие нормальные напряжения. Данное заключение снимает проблему сингулярности в вершине трещины в линейной механике разрушения.

Исследования многоуровневого механизма циклической деформации и усталостного разрушения наводороженного титана показали, что определяющую роль в зарождении и развитии усталостных трещин, как структурно-фазового распада материала играет формирование зон локальной кривизны, возникающих при генерации в твердом теле любых дефектов и выраженной особенно сильно в планарной 2D-подсистеме, где нет трансляционной инвариантности.

Исследован многоуровневый механизм циклической деформации и усталостного разрушения технического титана в исходном и наводороженном состояниях в условиях знакопеременного изгиба при комнатной температуре. Показано, что зарождение усталостного разрушения происходит в поверхностном слое, который испытывает пластическую деформацию в сопряжении с упруго нагруженной подложкой. Совместность их деформации обуславливает развитие в поверхностном слое стесненных поворотных мод пластического течения, возникновение сильной кривизны и появление в зонах кривизны микропор, слияние которых формирует усталостные трещины. Возникновению локальной кривизны кристаллической структуры отводится центральная роль в зарождении и развитии усталостных трещин как структурно-фазового распада материала при циклическом нагружении.

Литература

1. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / отв. ред. В.Е. Панин ; РАН СО, Институт физики прочности и материаловедения. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2006. 520 с.
2. Панин В.Е. Фундаментальная роль локальной кривизны кристаллической структуры в нелинейном поведении твердых тел в полях внешних воздействий // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16, № 3. С. 5–6.
3. Кондратьев П.А., Большанина М.А. Порообразование в процессе усталости // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1968. № 4. С. 118–125.

Электронно-микроскопическое исследование структуры поверхностного слоя никелида титана после импульсных воздействий низкоэнергетическими сильнофокусированными электронными пучками

В.О. Сёмин^{1, 2}, А.А. Нейман²

¹Томский государственный университет, 634050, г. Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск
werder1@sibmail.com

Electron microscopic study of the structure of surface layer nickelide titanium after pulsed effects of low-energy electron beams

V.O. Semin^{1, 2}, A.A. Neyman²

¹Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, 634021, Tomsk
werder1@sibmail.com

Изучение поведения функциональных материалов при различных видах воздействий (механического, химического, радиационного) представляет собой нетривиальную задачу физики твердого тела [1,2]. Исследуемые при этом закономерности деформации и разрушения кристаллов, фазовых превращений, особенности дислокационной субструктуры лежат в основе многих технологически важных свойств, таких как коррозионная стойкость, механическая и усталостная прочность, сверхэластичность. Для медицинских материалов, используемых в качестве хирургических имплантатов, необходимо одновременное и существенное повышение как прочности, так и пластичности. В настоящее время такая возможность увеличения прочностных и пластических характеристик материалов может быть реализована благодаря технологии поверхностной модификации сплавов электронными пучками [3]. В этом случае энергия электронов поглощается в тонком (до нескольких мкм) поверхностном слое, что в сочетании с высокой плотностью энергии и короткой (микросекундной) длительностью импульса электронного пучка приводит к сверхбыстрому (до 10^9 К/с) плавлению и перекристаллизации поверхностных слоёв. В результате образуется градиентная неоднородная микроструктура, а в некоторых случаях – аморфные и нанокристаллические структурные состояния, являющиеся уникальными научными результатами в вакуумной технологии поверхностной обработки материалов.

Целью работы является исследование методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) градиентной структуры поверхностных слоёв сплава никелида титана, сформированной многократным воздействием на них импульсным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП).

Обработка сплава НСЭП проводилась на установке SOLO (ИСЭ СО РАН) при режиме воздействия: плотность энергии в пучке $E = 30 \text{ Дж/см}^2$, количество импульсов $N = 5$, длительность импульса $\tau = 150 \text{ мкс}$. Фольги в поперечном сечении образцов для ПЭМ готовили методом ионного травления на установке EM 09100IS (JEOL, Япония, ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Исследование градиентных слоев материала, при этом, проводили на определенном удалении от облученной электронным пучком поверхности. Микроструктуру приповерхностных слоев образцов TiNi до и после электронно-пучкового воздействия исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония) в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

В результате расшифровки и анализа микродифракций установлено, что приповерхностная область образца сплава TiNi до облучения характеризовалась двухфазным структурным состоянием ($B2 + Ti_2Ni$), со средним размером зерна фазы B2 $\sim 25 \text{ мкм}$ и равномерно распределенными по объему частицами микронных размеров фазы Ti_2Ni .

После воздействия НСЭП фазовый состав в поверхностной области образца TiNi глубиной до $\sim 30 \text{ мкм}$ представлен высокотемпературной фазой B2, мартенситными фазами R и B19', а также нерасплавившимися частицами фазы Ti_2Ni . Визуальная оценка показывает, что объемная доля фазы B2 мала по сравнению с фазами мартенситного типа. При расшифровке картин микродифракций от фазы B2 наблюдается отклонение параметров кристаллической решетки от строго кубической сингонии, что может свидетельствовать о наличии микродеформаций кристаллической решетки в модифицированном слое. Фазы R и B19', которые образовались в результате инициированных воздействием электронным пучком мартенситных $B2 \rightarrow R$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращений, наблюдаются на глубине до 30 мкм, что превосходит область прямого воздействия электронным пучком, не превышающую $\sim 15 \text{ мкм}$. Мартенситные (рис. 1) кристаллы имеют пакетную структуру, состоящую из двойников нескольких ориентационных вариантов, что может указывать на самоаккомодирующую природу их возникновения. Вблизи поверхности на глубине до 10 мкм мартенситная морфология (рис. 2) представлена более мелкоразмерной структурой

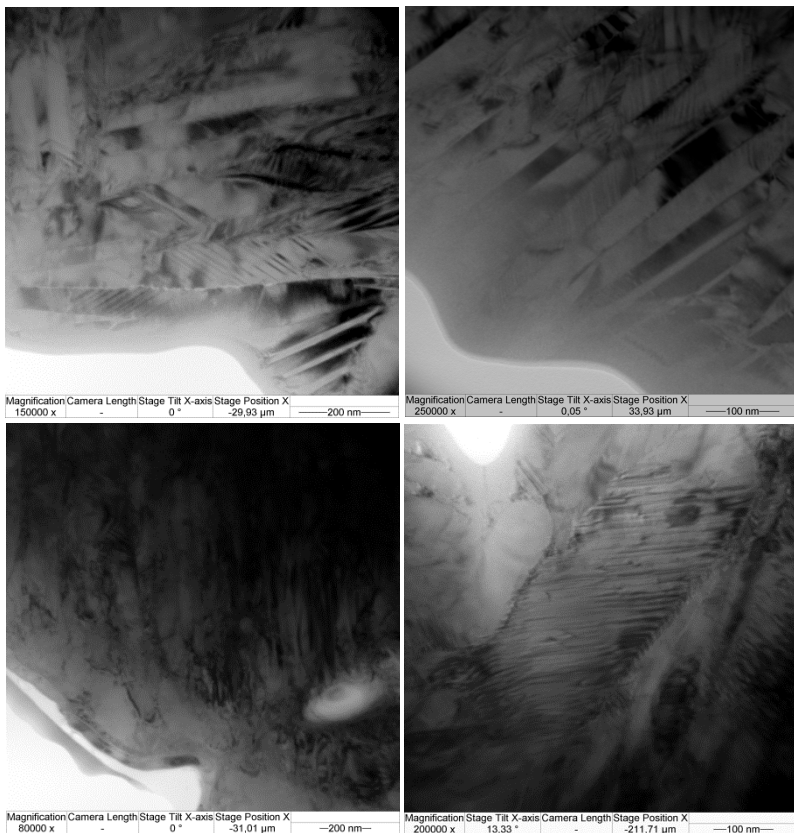


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения морфологических вариантов мартенсита в образцах никелида титана, подвергнутых обработке электронным пучком

В результате многоимпульсного воздействия НСЭП произошло расплавление (полное или частичное) частиц фазы Ti_2Ni и квазиоднородное распределение атомов титана и никеля в матрице расплава, что привело к изменению параметра решетки основной фазы В2 в переплавленном слое. Закономерное изменение морфологии структуры по глубине модифицированного слоя свидетельствует о сложном характере упруго-напряженного состояния, возникшего в этом слое после воздействия НСЭП.

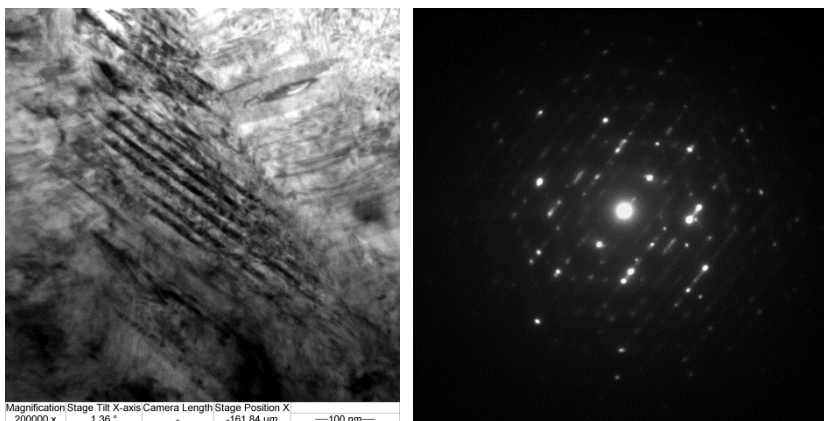


Рис. 2. Светлопольное изображение образцов никелида титана, подвергнутых обработке электронным пучком: мелко сдвойникованные кристаллы R-мартенсита (слева) и микродифракционная картина (справа)

Вероятно, на границе переплавленного и нижележащего слоя имеет место некогерентное сопряжение кристаллических решеток фазы B2, что может приводить к возникновению полей упругих напряжений. Можно предположить, что возникшие упругие внутренние напряжения в зоне теплового воздействия частично релаксируют за счет формирования ориентированно направленных мартенситных ламелей.

Авторы выражают благодарность проф. д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер и проф. д.ф.-м.н. А.И. Лоткову за помощь в организации и проведении исследований и обсуждение результатов.

Работы выполнены в части исследований методами РСА, РЭМ – по проекту СО РАН №III.23.2.1, в части исследований методами ПЭМ – по гранту РФФИ 14-08-31602_мол_a.

Литература

1. Нанонинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / А.И. Лотков и др. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. 276 с.
2. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. Модификация металлических материалов мощными импульсными пучками частиц // УФН. 1999. Т. 169, № 11. С. 1243–1271.
3. Нейман А.А., Мейснер С.Н., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. Повышение микротвердости и трещиностойкости в приповерхностных слоях никелида титана путем изменения параметров электронно-пучкового воздействия // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2007. Т. 2. С. 429–431.

Влияние легирующих элементов на структуру градиентных покрытий системы Ti-Al-Si-N

В.А. Слабодчиков¹, С.В. Овчинников²

¹Томский государственный университет, Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

dipis1991@mail.ru

Influence of alloying elements on the structure of gradient coatings of Ti-Al-Si-N

V.A. Slabodchikov¹, S.V. Ovchinnikov²

¹Tomsk State University, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, Tomsk

dipis1991@mail.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений получения функционально-градиентных материалов является синтез соответствующих условиям их эксплуатации градиентных покрытий. Большие возможности, которого обусловлены широким диапазоном изменения параметров осаждения, определяющих структурно-фазовое и упруго-напряжённое состояние покрытий. Градиентная структура, полученная при синтезе таких покрытий, может обладать повышенной прочностью, вязкостью разрушения. Ввиду того, что градиент упругих свойств меняет при соответствующих градиентах элементного и фазового состава сопротивление распространению трещин и распределение поля остаточных напряжений. Снижает концентрацию напряжений в области сопряжения покрытия с подложкой, а также трение в контакте скольжения [1, 2].

В данной работе была определена зависимость зёрненной структуры по глубине в покрытиях Ti-Al-Si-N переменного состава в TiN, легированном малорастворимыми (нерастворимыми) примесями. Аттестация структурного состояния и измерения элементного состава на поперечных сечениях фольг градиентных покрытий были выполнены методами электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализа в точках размером 20-30 нм на различном расстоянии от поверхности покрытия.

Показано, что обнаруживается изменение концентрации легирующих элементов в СМК области: концентрация Al меняется в пределах от 0,7 до 19,86 вес.%; на границе раздела концентрация Al составила – 16,58 вес.%, Si – 2,44 вес.%; в НК области концентрации Al и Si сначала уменьшается для Al (от 11,79 до 11,12 вес.%), а для Si (от 1,8 до

1,34 вес%), затем увеличивается: для Al (от 17,34 до 17,96 вес.%) и для Si (от 3,48 до 4,16 вес%).

Структура роста (толщина покрытия составила 1,76 мкм) выявлена при исследовании его излома (рис. 1). Установлено, что вид излома покрытия зависит от размеров кристаллов в связи с механизмом интеркристаллитного разрушения. Гладкая поверхность излома в верхней части покрытия свидетельствует о более высокодисперсной структуре в сравнении со слоем, близким к подложке, где выражен рельеф, который формируется при разрушении по границам более крупных столбчатых зёрен. Не обнаруживается трещин на границе области разрушения покрытие – подложка, что свидетельствует о хорошей адгезии покрытия.

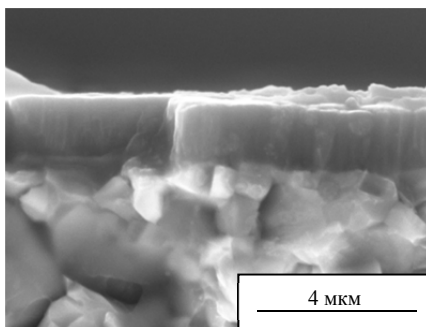


Рис. 1. Излом покрытия

Результаты показывают, что с изменением концентрации легирующих элементов, меняются структурные параметры. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) к поверхности уменьшаются (начиная с расстояния 200 нм до 800 нм с шагом 200 нм, размеры меняются немонотонно от 14,5 нм до 9,2 нм, соответственно), т.е. наблюдается уменьшение размера кристалла с ростом плотности границ раздела. В субмикроструктурной структуре параметр решётки падает (рис. 2), вероятно вследствие замещения титана малыми по размерам атомами примеси, в нанокристаллическую (НК) – растёт из-за поглощения легирующей примеси границами кристаллов, рост плотности которых с ростом толщины покрытия может увеличить параметр решётки твёрдого раствора.

На расстоянии 800 нм происходит переход из СМК в НК структуру. Нарастание плотности продольных (вдоль направления роста) малоугловых границ в переходной области, приводит к образованию столбчатой наноструктуры. При дальнейшем повышении концентрации легирующих элементов внутри наностолбов увеличивается плотность поперечных

границ раздела, возрастают разориентировки на них с ростом толщины, что приводит к формированию НК структуры.

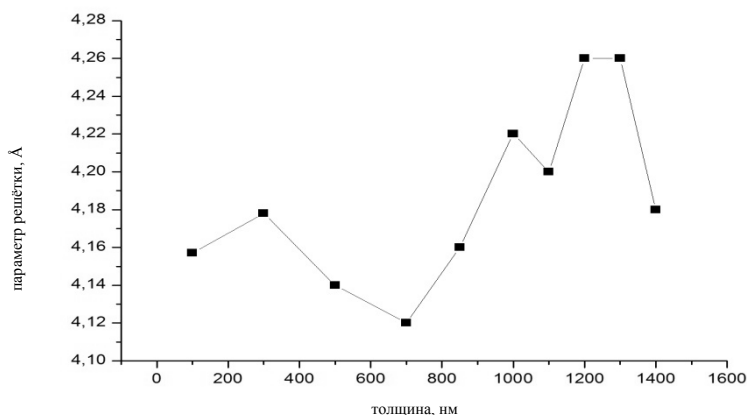


Рис 2. Зависимость параметра решётки от толщины покрытия

Таким образом, эти результаты показывают нелинейность изменения концентрации легирующих элементов (их падение и последующий рост) в переходной зоне и начальных участках роста нанокристаллической области. Возможными причинами, требующими дополнительных доказательств и обоснований данного явления, могут быть следующие: во-первых, вследствие наличия градиента состава на границе раздела может возникать поток легирующих атомов из наноструктуры в субмикроструктуру, поэтому концентрация на границе будет меньше. Во-вторых, при переходе в нанокристаллическое состояние увеличивается объёмная доля границ кристаллов и, вероятно, способность материала поглощать примеси из атмосферы, что может привести к падению содержания легирующих элементов и сегрегации большинства атомов по границам.

Литература

1. Zhang X.C., Xu B.S., Wang H.D., Wu Y.X., Jiang Y. Effects of compositional gradients and thickness of coating on the residual stresses within the graded coating // *Materials and design* 2007. V. 28. P. 1192–1197.
2. Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. Stress and mechanical properties of Ti-Cr-N gradient coatings deposited by vacuum arc. // *Surf. And Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 178–181.

Изучение особенностей структурно-фазового состояния и механических свойств системы сплавов V–Cr–Zr–W в зависимости от режимов термомеханической обработки

И.В. Смирнов¹, К.В. Гриняев²

¹ Томский государственный университет, Россия, Томск, 634050

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, Томск, 634021
smirnov@_iv@bk.ru

Investigation of features of structural-phase state and mechanical properties of V–Cr–Zr–W alloys depending on modes of thermomechanical treatment

I.V. Smirnov¹, K.V. Grinyaev²

¹ Tomsk State University, Russia, Tomsk, 634050

² Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 634021
smirnov@_iv@bk.ru

Представлены результаты сравнительного исследования особенностей структурно-фазовых состояний и механических свойств ванадиевых сплавов системы V–Cr–Zr–W в зависимости от режимов термомеханической обработки.

На основе проведенных экспериментальных исследований разработан режим термомеханической обработки, обеспечивающий:

– необходимые кинетические условия и возможность трансформации грубодисперсных частиц метастабильного карбида ванадия в однородно распределенные по объему наноразмерные частицы стабильной неметаллической фазы на основе карбида циркония (ZrC);

– относительно высокую термическую стабильность высокодисперсного гетерофазного состояния и подавление собирательной рекристаллизации до $T > 1200^\circ\text{C}$;

– высокие эффекты дисперсного упрочнения с увеличением кратковременной прочности при сохранении значительного запаса низкотемпературной пластичности.

Установлено, что применение разработанного режима термомеханической обработки обеспечивает существенное (до 30–40%) увеличение кратковременной высокотемпературной ($T \geq 800^\circ\text{C}$) прочности изучаемых сплавов при сохранении приемлемого уровня пластичности.

Проанализирована эффективность дисперсного упрочнения сплавов системы V–Cr–Zr–W при реализации механизма по типу механизма Оро-

вана. В соответствии с проведенными оценками, для повышения прочности сплавов на 80–90 МПа необходимо трансформировать в мелкодисперсное (до 5–10 нм) состояние с однородным распределением не менее 25–50% общей объемной доли исходных грубодисперсных частиц второй фазы. В представленных оценках не учитывалась возможность комбинированного вклада в объемные доли частиц разных фракций, характеризующихся разной дисперсностью. Также расчет проводился без учета влияния температуры и всей сложности и специфики данных процессов, тем не менее, совместно с экспериментальными результатами, оценки наглядно показывают качественные возможности предлагаемых подходов при модификации гетерофазной структуры и механических свойств материалов данного класса.

Обсуждается природа высокой термической стабильности гетерофазного структурного состояния, сформированного в результате термомеханической обработки изучаемых сплавов по разработанному режиму.

Предполагается, что дальнейшее повышение жаропрочности сплавов системы V–Cr–Zr–W может быть связано с вариацией (увеличением) объемной доли неметаллической фазы путем контролируемого изменения состава сплавов по углероду и кислороду.

Автор выражает благодарность И.А. Дитенбергу.

Исследования проведены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ.

*Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований
Сибирского отделения Российской академии наук III.23.1. (2013–2016 гг.).*

Электронно-микроскопическое исследование формирования структуры ванадиевых сплавов при химикотермических и термомеханических обработках

И.И. Суханов¹, Ю.П. Пинжин²

¹ Томский государственный университет, Томск

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

Electron-microscopic research of the structure formation of vanadium alloys after thermochemical and thermomechanical treatments

I.I. Suhanov¹, Yu.P. Pinzhin²

¹ Tomsk State University, Tomsk

² Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk
suhanii@mail.ru

В настоящее время трудно недооценить место конструкционных материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, в технике. Одним из примеров перспективных конструкционных материалов для атомной и ядерной промышленности являются сплавы на основе ванадия. К таким сплавам вследствие важности их технологической эксплуатации предъявляются высокие требования по отношению к их термической стабильности и жаропрочности.

Эффективным способом получения материала с требуемыми свойствами является дисперсионное упрочнение материала, которое можно достичь образованием частиц второй фазы. В сочетании со субструктурным упрочнением возможно значительное повышение прочностных свойств материала при сохранении достаточного запаса пластичности. При высокой термической стабильности частиц второй фазы гетерофазная и дефектная (дислокационная) субструктура сохраняются до высоких температур, что приводит к увеличению термической стабильности механических свойств материала.

Примерами реализации приведенных структурных изменений являются методы термомеханических (ТМО) и химикотермических (ХТО) обработок с различными вариациями параметров режимов.

В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было проведено исследование влияния различных режимов ТМО и ХТО на параметры структуры ванадиевых сплавов.

В качестве исследуемых материалов были выбраны сплавы V-8Cr-0,7Zr и V-4Cr-1Zr-2W (вес. %), подвергнутые ТМО (обработке, заключающейся в чередовании прокатки с низкотемпературными отжигами материала) с последующим ХТО. ХТО (создание дисперсионных частиц фаз внедрения – оксидов) осуществляли с помощью процесса внутреннего окисления (ВО). ВО – образование частиц оксидов в результате избирательного окисления менее благородных составляющих сплавов при их насыщении кислородом [1].

В работе рассмотрены особенности формирования дефектной (дислокационной) субструктуры, особенности распределения дислокаций и оценена их плотность, оценен размер частиц второй фазы.

Исследование показало, что режимы ТМО существенно влияют на субструктуру материала и, подобрав эти режимы соответствующим образом, можно добиться однородного распределения дислокаций во всем объеме.

Последующее ВО приводит к формированию мелкодисперсных окислов циркония, причем дисперсность последних зависит от режимов ВО и концентрации кислорода в сплаве.

Литература

1. Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. М. : Metallurgia, 1978. 232 с.
2. Гриняев К.В., Дитенберг И.А. Влияние схемы многократного всестороннего прессования на параметры структуры и механические свойства сплава V-4Ti-4Cr // Изв. выс. учеб. заведений. 2010. № 3/11. С. 66–68.
3. Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. и др. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплавов V-4Ti-4Cr // Физ. мезомеханика. 2004. Спец. выпуск Ч. 2. С. 223–226.
4. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П. Микроструктура и механические свойства внутреннеокисленных ванадиевых сплавов // Перспективные материалы. 2005. № 5. С. 5–30.

Влияние термомеханической обработки на высокотемпературную сверхэластичность в [001]-монокристаллах NiFeGa

А.И. Тагильцев, Е.Е. Тимофеева

Томский государственный университет, 634050, Томск
antontgl@gmail.com

The effect of thermomechanical treatment on high-temperature superelasticity in [001]-oriented NiFeGa single crystals

A.I. Tagiltsev, E.E. Timofeeva

Tomsk State University, 634050, Tomsk
antontgl@gmail.com

Сплавы, способные испытывать термоупругие МП и основанные на них эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) представляют большой интерес [1, 2]. Проявление высокотемпературной СЭ в данных материалах позволит использовать их в аэрокосмической промышленности, машиностроении и т.д. Одним из ярких представителей является NiFeGa. В [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ при деформации растяжением обнаружена высокотемпературная СЭ вплоть до 700 К [2]. Однако при деформации сжатием систематических исследований СЭ проведено не было, поэтому целью нашей работы является исследование закономерностей развития высокотемпературной СЭ в [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ (ат. %) при сжатии.

Монокристаллы $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ выращивались методом Бриджмена в среде инертного газа. Согласно [2] высокотемпературная фаза имеет $L2_1$ -структуру, при охлаждении/нагреве в свободном состоянии монокристаллы испытывают одностадийные $L2_1$ -14М МП. При развитии МП под нагрузкой при $T < 330$ К наблюдается образование только 14М-мартенсита, при $T = 330$ К ÷ 360 К происходит изменение последовательности МП с $L2_1$ -14М на $L2_1$ - $L1_0$. Как при образовании 14М, так и при $L1_0$ характерно, что заданная деформация является полностью обратимой при снятии нагрузки, т.е. наблюдается СЭ. На рис 1, а представлена зависимость критических напряжений образования мартенсита от температуры $\sigma_{cr}(T)$. Интервал температур $M_s < T < M_d$ соответствует развитию МП под нагрузкой, когда МП возможно вызвать только приложением напряжений. Напряжения линейно растут в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса [1], с коэффициентом $\alpha_2 = 2,1$ МПа/К. Выше температуры M_d наблюдается пластическая деформация $L2_1$ -фазы.

Интервал развития СЭ $\Delta T_{SE} = T_{SE2} - T_{SE1}$ при деформации сжатием значительно меньше интервала развития МП под нагрузкой (рис. 1, а), $\Delta T_{SE} \ll \Delta T_{MH}$ и $T_{SE2} = 453 \text{ K} \ll M_d = 700 \text{ K}$, по сравнению с деформацией растяжением, где $\Delta T_{SE} \approx \Delta T_{MH}$ и температуры T_{SE2} и M_d близки (705 K и 770 K, соответственно) [2]. Причиной, по которой СЭ при сжатии заканчивается при более низких температурах и напряжениях, являются низкие прочностные свойства мартенситной фазы (рис. 1, б).

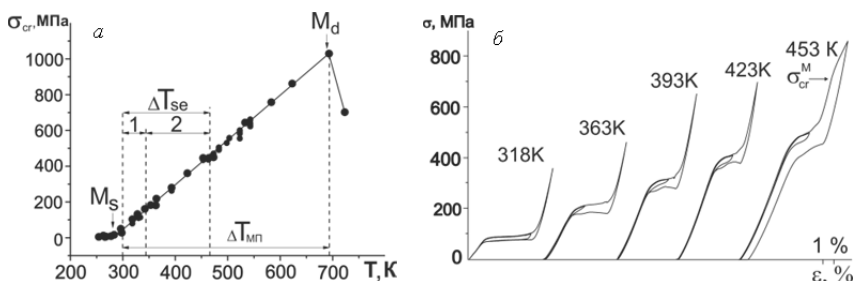


Рис. 1. Зависимость критических напряжений образования мартенсита от температуры $\sigma_{cr}(T)$ (а), кривые $\sigma(\varepsilon)$ на интервале развития СЭ (б) для [001]-кристаллов $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$

При температуре 453 K наблюдается последняя совершенная петля СЭ, когда вся заданная деформация является обратимой при завершеном МП. При увеличении деформации (при $\varepsilon_{зад} < \varepsilon_0$, где ε_0 – максимальный ресурс деформации решетки) достигается предел текучести мартенсита и происходит пластическая деформация мартенсита и интервал СЭ заканчивается. Следовательно, кроме высоких прочностных свойств высокотемпературной фазы и низких критических напряжений образования мартенсита [2] необходимо учитывать прочностные свойства мартенситной фазы для наблюдения высокотемпературной СЭ.

В работе [3] ранее было показано, что повысить прочностные свойства возможно за счет термомеханической обработки (ТМО), которая заключается в предварительной пластической деформации с последующим отжигом. Пластическая деформация превышает величину ЭПФ и в монокристалле формируется высокая плотность дислокаций. Отжиг приводит к выделению частиц второй фазы, зарождающейся на дислокациях [3]. Такая микроструктура способствует появлению СЭ в монокристаллах TiNi, которая ранее не наблюдалась [3]. Поэтому на исследуемом нами кристалле была проведена ТМО: предварительная деформация $\varepsilon = 1,1\varepsilon_0$ и старение при $T = 773 \text{ K}$, 1 ч. Режим старения подбирался на основе работ [4, 5], где показано, что при различных температурах старения в монокристаллах сплава NiFeGa появляются дисперсные частицы γ -фазы, раз-

мер которых определяется температурой старения. При $T = 773$ К частицы имеют размер $d = 20\text{--}35$ нм. При увеличении времени старения, размер частиц увеличивается, и после старения при $T = 873$ К $d = 500\text{--}600$ нм. Мелкие частицы γ -фазы являются включенными в мартенсит напряжений при МП, при этом сами МП не испытывают, деформируются упруго, накапливая упругую энергию, которая способствует обратному МП. При крупных частицах мартенсит зарождается в межчастичном пространстве, частицы способствуют появлению другого варианта мартенсита, отличного от основного и значительному рассеянию энергии. По итогам ТМО были определены температуры МП, которые представлены в таблице.

Функциональные свойства для [001]-монокристаллов $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$

	M_s , К	A_s , К	$\Delta_1 = M_s - M_f$, К	$\Delta_2 = A_s - A_f$, К	$\Delta T = A_f - M_s$, К	$ \Delta G_{\text{rev}}/2 \Delta G_{\text{irr}}$	σ_{cr}^M , МПа	T_{SE2} , К
Исх. состояние	279	294	5	5	20	0,25	785	453
После ТМО	287	285	35	20	18	1,53	1208	523

Используя термодинамическое описание МП [5], можно связать температуры МП с величиной упругой энергии и энергией рассеяния. Через экспериментальные значения температур МП можно оценить вклады $|\Delta G_{\text{rev}}|$ и $|\Delta G_{\text{irr}}|$ в нехимическую составляющую свободной энергии:

$$|\Delta G_{\text{rev}}(1)| = (M_s - M_f) \cdot \frac{\Delta S_{\text{ch}}}{2} + (A_f - A_s) \cdot \frac{\Delta S_{\text{ch}}}{2}, \quad |\Delta G_{\text{irr}}| = \frac{\Delta S_{\text{ch}}}{2} (A_f - M_s)$$

где $\Delta T = A_f - M_s$ и $\Delta_1 = M_s - M_f$, $\Delta_2 = A_s - A_f$. Следует заметить, что Δ_1 и $\Delta_2 \sim \Delta G_{\text{rev}}$, тогда как $\Delta T \sim \Delta G_{\text{irr}}$. Поскольку после ТМО значительно увеличился Δ_1 , значит, в процессе прямого МП имеет место значительное накопление упругой энергии ΔG_{rev} . Подобные асимметричные петли гистерезиса наблюдаются в гетерофазных монокристаллах NiFeGa [4], содержащих дисперсные частицы, которые не испытывают МП, деформируются упруго и накапливают упругую энергию в ходе МП. Если превращение сопровождается значительным рассеянием энергии ($|\Delta G_{\text{irr}}| > 0,5 |\Delta G_{\text{rev}}|$), то наблюдается МП первого типа по классификации Тонга-Вэймана, при котором $A_s > M_s$. Если же рассеяние энергии мало ($|\Delta G_{\text{irr}}| < 0,5 |\Delta G_{\text{rev}}|$), то реализуется МП 2 типа, когда $M_s > A_s$. Таким образом, после проведённой ТМО в [001]-монокристаллах NiFeGa изменился тип МП с 1 на 2, что видно из таблицы.

На рис. 2 представлены кривые $\sigma(\epsilon)$ после ТМО. При $T = 453$ К значительно увеличился $\theta = d\sigma/d\epsilon$ – коэффициент деформационного упрочнения. При этом в монокристаллах до ТМО при температурах 453 К уже достигается предел текучести мартенсита 785 МПа (таблица), тогда как после ТМО при данных температурах наблюдается полное превращение,

и вся заданная деформация обратима при разгрузке. После ТМО значительно увеличились прочностные свойства мартенситной фазы – предел текучести мартенсита увеличился в 1,5 раза по сравнению с исходным состоянием, что способствовало увеличению T_{SE2} на 70 К (таблица).

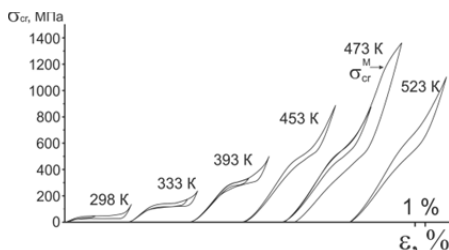


Рис. 2. Интервал развития СЭ в [001]-монокристаллах $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ после ТМО

Таким образом, в [001]-монокристаллах сплавов $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ без дополнительных термообработок высокотемпературная СЭ наблюдается до 453 К. Развитие СЭ со стороны высоких температур ограничено прочностными свойствами мартенсита, что объясняет асимметрию интервала СЭ при растяжении/сжатии. Установлено, что ТМО (предварительная деформация $\varepsilon = 1,1 \varepsilon_0$ и отжиг 773 К, 1 ч) приводит к изменению типа МП в [001]-монокристаллах сплавов NiFeGa, т.е. способствует накоплению упругой энергии в процессе прямого МП. После ТМО значительно увеличивается предел текучести мартенсита, а, следовательно, интервал развития СЭ: высокотемпературная СЭ наблюдается до 523 К.

Работа выполнена под руководством Е.Ю. Панченко и Ю.И. Чумлякова.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ, СП-6909.2013.3 и гранта РФФИ 12-08-00573.

Литература

1. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape memory materials. Cambridge University PRESS, 1998. 284 p.
2. *Chumlyakov Yu., Kireeva I., Panchenko E. etc.* Shape memory effect and high-temperature superelasticity in high-strength single crystals // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 577. P. S393–S398.
3. *Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Yu. etc.* Sehitogly Shape memory effect and superelasticity in Ti–Ni and Fe–Ni–Co–Ti single crystals // Russian Physics Journal. 2003. V. 46, № 8. P. 811–823.
4. *Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Y. etc.* Thermoelastic martensitic transformations in single crystals with disperse particles // Russian Physics Journal. 2012. V. 54, is. 8. P. 937–950.
5. *Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Тимофеева Е.Е., Ветошкина Н.Г., Маier Н.* Циклическая стабильность сверхэластичности в состаренных [123]-монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ // Известие вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 9. С. 61–65.

Метод кристаллографического анализа угловой разориентации фрагментов субструктуры поверхностных зерен никелида титана после воздействия на них ионами кремния

А.В. Твердохлебова¹, С.Н. Мейснер^{1,2}

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск

² Томский государственный университет, Томск

a@vtverd.ru

The crystallographic analysis method of fragmented NiTi structure misorientation after silicon ion beam impact

A. V. Tverdokhlebova¹, S. N. Meisner^{1,2}

¹ Institute of strength physics and material science SB RAS, 634021, Tomsk

² National research Tomsk state university, Tomsk

a@vtverd.ru

Ранее, при изучении закономерностей изменения микроструктуры приповерхностных слоев никелида титана после воздействий на них потоками ионов кремния средних энергий методами дифракции обратно рассеянных электронов было показано, что после обработки поверхности образцов TiNi средние энергетическими пучками ионов кремния наблюдается изменение и фрагментация зеренной структуры приповерхностного слоя исследуемого материала (рис. 1). Было установлено, что характерными особенностями слоя с фрагментированной структурой является присутствие в нем мартенситной фазы В19', высокая концентрация межфазных и внутри фазовых границ раздела, линейные размеры фрагментов превышают 1 мкм, а также, что измельчение структуры слоя под облученной поверхностью неоднородно и зависит от кристаллографической ориентации исходного зерна – в одном зерне внутренняя структура фрагментируется почти на 1/3 от его объема, а в соседнем зерне не наблюдается каких-либо заметных структурных изменений. Фрагментацию наиболее интенсивно испытывали те зерна, кристаллографическая ориентация которых, относительно направления воздействия, оказалась близка к направлению $\langle 111 \rangle$. Механизмы обнаруженных эффектов до конца не выяснены.

В соответствии с вышесказанным, целью данной работы является кристаллографический анализ угловой разориентации фрагментов субструктуры поверхностных зерен никелида титана после воздействия на них ионами кремния.

Образцы для исследования из сплава $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ обрабатывали пучками ионов Si с флюенсом $D=5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при среднем значении ускоряющего напряжения 60кВ с частотой следования импульсов 50Гц. Температура образцов в процессе ионной имплантации не превышала 373–424 К.

Исследования изменения микроструктуры приповерхностного слоя сплава NiTi после ионной имплантации кремнием проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss «LEO EVO 50» с использованием метода анализа дифракции отраженных электронов HKL EBSD (Oxford Instruments, Великобритания).

Для анализа ориентационных соотношений между фрагментами разработан следующий подход. По углам Эйлера строили матрицу поворота, которая характеризует кристаллографическую ориентацию структурного фрагмента относительно внешней системы координат:

$M(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = M_z(\varphi_1) \cdot M_x(\Phi) \cdot M_z(\varphi_2)$. Данная матрица соответствует поворотам на углы $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ вокруг осей Z, X, Z внешней системы координат. Матрица обратного поворота получали обычным транспонированием матрицы прямого поворота. В результате матрица перехода от системы координат фрагмента P1 в систему координат фрагмента P2

(рис. 1) примет вид: $M_{P1 \rightarrow P2} = M_{P1}^T \cdot M_{P2}$.

Зная матрицу поворота можно вычислить ориентационные соотношения, такие как угол и ось разворота, необходимые для перевода базиса P1 в базис P2, углы между основными кристаллографическими направлениями и т.д.

На рис. 1а видно, что в поверхностном слое толщиной порядка 10мкм материал находится преимущественно в мартенситном состоянии (точки P1, P2, P4, P5, P6 на рис. 1б). Точка P3 (рис. 1б) характеризует кристаллографическую ориентацию исходной структуры, точка P7 – структуры B2, развернутой относительно исходного состояния на угол 120° вокруг направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

Для анализа взаимных кристаллографических ориентаций между структурами B2 и B19' были рассчитаны матрицы преобразования $B2 \leftrightarrow B19'$. Для расчета матриц были использованы ориентационные соотношения между главными направлениями ячейки B19' и ячейки B2, взятые из статьи [1]. Матрицы преобразования структуры $B2 \leftrightarrow B19'$, описанные в [1], оказываются не удобными для анализа данных EBSD т. к. по экспериментальным данным об углах Эйлера можно построить только матрицу разворота, без учета изменения длин базисных векторов и углов между ними, тем не менее, для анализа ориентационных соотношений

$B2 \leftrightarrow B19'$, этого достаточно. Поэтому в данной работе предлагается использовать не двухэтапное преобразование как предлагается в [1]: 1) одновременный разворот базисных векторов и изменение их длин, 2) моноклинное искажение (изменение угла β), а трех этапное: 1) разворот базисных векторов матрицей R , 2) изменение длин базисных векторов матрицей T , 3) моноклинное искажение (изменение угла β) матрицей B [1]. Таким образом, было рассчитано 12 матриц поворота, каждая из которых разворачивает базис структуры $B2$ в положение, соответствующее ориентации одного из 12 кристаллографически возможных вариантов мартенсита $B19'$. Тогда для анализа кристаллографических ориентировок и соотношений между фрагментами разных фаз, можно воспользоваться алгоритмом для анализа фрагментов, принадлежащих одной и той же фазе, описанным выше.

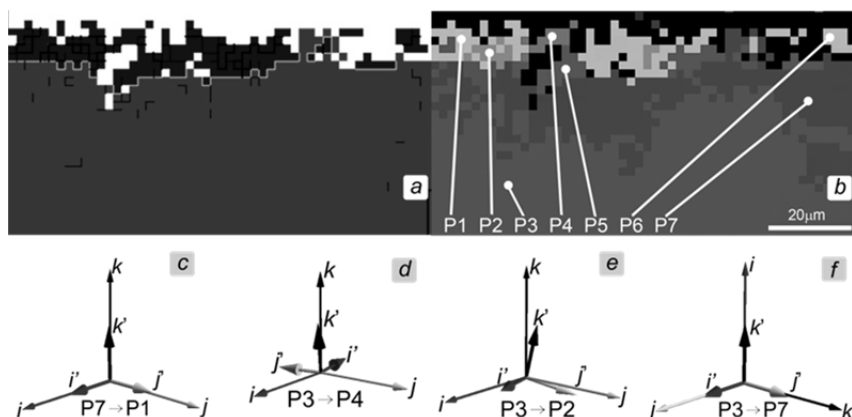


Рис. 1. EBSD карта распределения фаз: синий цвет – $B19'$, красный цвет – $B2$ (a); EBSD карта угловых разориентаций по углам Эйлера (b); Наложение базисных векторов (i, j, k) и (i', j', k') исходной исходной структуры и развернутой, к которой предварительно применено обратное преобразование для пар фрагментов $P7-P1$ (c), $P3-P4$ (d), $P3-P2$ (e), $P3-P7$ (f)

В данной работе используются обозначения 12-и вариантов мартенсита $B19'$, принятые в [1]: $1, 1', 2, 2', \dots, 6, 6'$ Тогда $R_1, R_{1'}, \dots, R_6, R_{6'}$ – матрицы поворота для каждого варианта мартенсита, соответственно. Матрицы T одинаковы для всех вариантов и имеют вид:

$$R_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}; T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix}.$$

Таким образом, прямое $M_{B2 \rightarrow B19'}$ и обратное $M_{B2 \rightarrow B19'}$ мартенситное превращение без учета моноклинного искажения решетки можно описать, соответственно, как

$$M_{B2 \rightarrow B19'} = R \cdot T \text{ и } M_{B2 \rightarrow B19'} = R^T \cdot T^{-1}.$$

Применив описанные выше преобразования для анализа EBSD карт угловых разориентаций по углам Эйлера (рис. 1, *b*) было установлено, что фрагмент P7 развернут относительно исходной структуры (P3) на угол 120° вокруг направления $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (рис. 1, *f*). Фрагмент P1 является вариантом 2' мартенсита для фрагмента P7 (рис. 1, *c*). Фрагмент P2 является вариантом 2 мартенсита для фрагмента исходной структуры P3 (рис. 1, *e*). Фрагмент P4 является вариантом 1 мартенсита для фрагмента развернутого на 180° вокруг направления $[001]$ относительно исходной структуры P3 (рис. 1, *d*). Фрагменты P5 и P6 ориентированы так, что не удовлетворяют ориентационным соотношениям ни для P3, ни для P7. Вероятно, фрагменты P5 и P6 с мартенситной структурой образовались из фрагментов B2 исходной структуры, ориентация которых экспериментально не определяема.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод:

В процессе ионной имплантации в приповерхностном слое образца накапливается высокая концентрация дефектов структуры, обеспечивающая фрагментацию исходного зерна B2 фазы. При этом, в поверхностном слое создаются внутренние напряжения, которые сдвигают точку начала мартенситного превращения до температуры выше комнатной. Поэтому, после обработки ионным пучком, при комнатной температуре наблюдается мартенситная структура в приповерхностной области, которая является мартенситом переориентированных фрагментов B2 фазы.

Авторы благодарят за помощь, поддержку и продуктивные обсуждения результатов своего научного руководителя д.ф.-м.н. проф. Людмилу Леонидовну Мейснер.

Литература

1. *Otsuka K., Ren X.* Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in materials science. 2005. Т. 50, № 5. С. 511–678.

Влияние кручения под давлением на структуру и микротвердость низкоуглеродистой 06МБФ

Г.В. Хомякова¹, В.С. Кошовкина², Г.Г. Майер³

¹ Томский Государственный Университет, 634050, Томск

² Томский Политехнический Университет, 634050, Томск

³ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск
homyakova.galina.17@yandex.ru

The effect of high-pressure torsion on structure and microhardness of low-carbon steel Fe-Mo-Nb-V-C

G.V. Khomyakova¹, V.S. Koshovkina², G.G. Maier³

¹ Tomsk State University, 634050, Tomsk

² Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk

³ Institute of strength physics and materials science SB RAS, 634021, Tomsk
homyakova.galina.17@yandex.ru

Актуальной задачей современного материаловедения является исследование материалов в ультрамелкозернистом состоянии, важным достоинством которого являются высокие прочностные характеристики. К настоящему времени такие структуры получены в различных материалах и сплавах с помощью методов интенсивной пластической деформации, например, кручения под гидростатическим давлением (КГД), равноканального углового прессования, всестороннейковки и др. [1–2]. Создание структурных состояний в низкоуглеродистых сталях, которые обеспечивают в них высокий комплекс механических свойств, имеет большое фундаментальное и прикладное значение. Данная работа посвящена исследованию влияния КГД на структуру и микротвердость низкоуглеродистой стали 06МБФ.

В качестве объекта исследования выбирали низкоуглеродистую сталь 06МБФ (0,09 С, 0,32 Si, 0,63 Mn, 0,007 P, 0,004 S, 0,79 Cr, 0,20 Ni, 0,16 Cu, 0,08 Mo, 0,03 Al, 0,03 Ti, 0,03 Nb, 0,06 V, в мас. %) после нормализации при 920°C (30 мин). Деформацию проводили кручением под давлением 6 ГПа на пять полных оборотов при T = 20°C. После КГД получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,18 мм.

Средний размер зерна в исходном состоянии определяли методом сечущих по оптическим изображениям, полученным с помощью оптического микроскопа Olympus GX-71. Микроструктуру исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Теснаі 20 G2 TWIN (200 кВ). Анализ микроструктуры после КГД проводили на середине радиуса диска. Определение средних размеров элементов структуры

после КГД осуществляли по темнопольным ПЭМ-изображениям. Индирование микроэлектроннограмм выполняли стандартным способом [3].

Микротвердость измеряли по методу Виккерса на приборе Duramin 5, при нагрузке на индентор 200 г., время нагружения 10 с. Для изучения однородности структуры микротвердость измеряли вдоль диаметра диска. Также вычисляли среднее значение микротвердости на середине радиуса дисков, подвергнутых КГД.

Исследование исходной структуры стали 06МБФ показало, что нормализация приводит к формированию ферритно-бейнитного состояния, со средним размером зерна феррита 15 мкм (рис. 1, а, б). Объемная доля бейнита не превышала 5% (рис. 1, а).

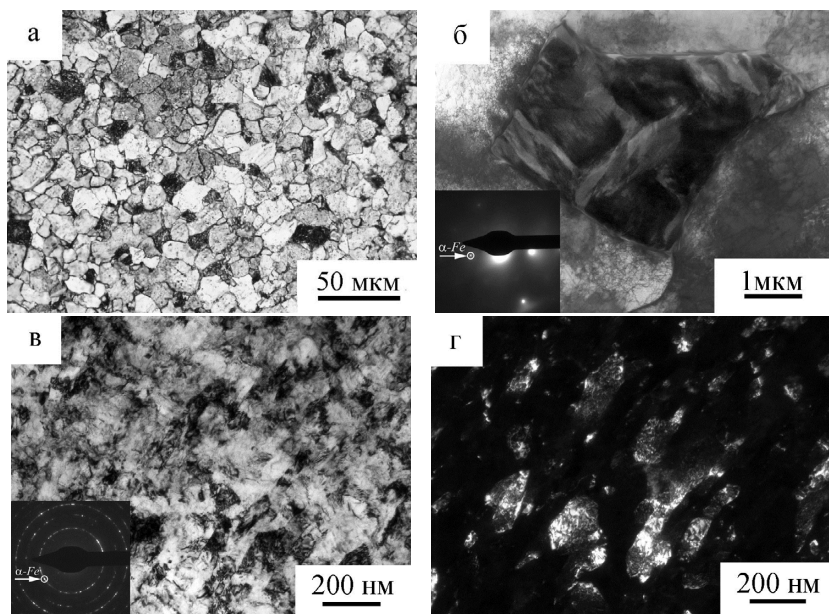


Рис. 1. Микроструктура стали 06МБФ в исходном состоянии (а, б) и после КГД (в, г): а – оптическая металлография; б, в – светлопольные электронно-микроскопические изображения и микродифракционные картины; г – темнопольное изображение к (в), полученное в рефлексе α -Fe, микродифракционная картина снята с участка фольги площадью $S = 0,95 \text{ мкм}^2$

В результате КГД происходит интенсивное диспергирование структурных составляющих стали и формирование нанокристаллической структуры. Анализ темнопольных изображений показал, что средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры после КГД составляет 90 нм (рис. 1, в, г).

Электроннограммы для данного состояния носят кольцевой характер (рис. 1, в) – наблюдается множество ярких рефлексов, которые квазиоднородно распределены по кольцу и имеют азимутальные размытия. Последнее свидетельствует о формировании неравновесной разориентированной ультрамелкозернистой структуры с высокими внутренними напряжениями.

КГД приводит к повышению средних значений микротвердости более чем в 4 раза в сравнении с исходным состоянием: от 1,6 ГПа до 7 ГПа на

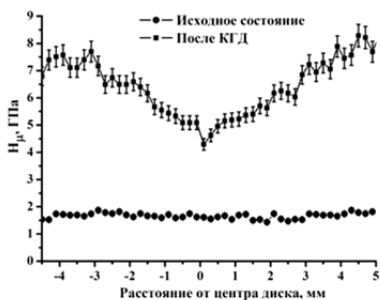


Рис 2. Распределение значений микротвердости по диаметру образца стали 06МБФ до и после КГД

середине радиуса дисков (рис. 2). На рис. 3 представлены распределения значений микротвердости вдоль диаметра диска стали 06МБФ до и после деформации. КГД приводит к формированию неоднородной структуры в стали 06МБФ: микротвердость в центральной части образца после деформации ниже (4,3 ГПа), чем на периферии (7–8 ГПа). Такая закономерность наблюдается в материалах, деформируемых методом кручения под давлением, и обусловлена зависимостью степени деформации ϵ при КГД от расстояния до центра диска r : $\epsilon \sim \ln r$ [1].

Таким образом, кручение под давлением приводит к формированию нанокристаллической структуры со средним размером структурных элементов 90 нм на середине радиуса дисков. Измельчение структуры до наноразмерного состояния позволяет повысить значение микротвердости от 1,6 до 7 ГПа. Установлено формирование неоднородной структуры в стали 06МБФ в зависимости от расстояния до центра диска после КГД, связанное с особенностями схемы деформирования.

Авторы работы благодарны научному руководителю д.ф.-м.н. Астафуровой Е.Г., д.т.н. Добаткину С.В., д.ф.-м.н. Найденкину Е.В. и д.т.н. Одесскому П.Д. за помощь в проведении исследований.

Литература

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 398 с.
2. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
3. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.

Секция 2. ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Стабильность характеристик полупроводниковых сенсоров водорода при длительных испытаниях

А.В. Алмаев

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

Stability characteristics of semiconductor hydrogen sensors in long-term tests

A. V. Almaev

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

Для детектирования низких концентраций водорода применяются полупроводниковые резистивные газовые сенсоры на основе тонких плёнок диоксида олова. Газовые сенсоры такого типа по сравнению с аналогами имеют ряд преимуществ, к которым относятся: низкая потребляемая мощность, миниатюрность, высокие значения откликов на детектируемые газы, селективность, быстродействие, дешевизна.

Известно [1–4], что характеристики газовых сенсоров при длительных испытаниях изменяются. Отклик сенсоров на угарный газ со временем уменьшается и стабилизируется [2], такая же картина наблюдается при детектировании сероводорода [3]. Важная проблема стабильности параметров сенсоров водорода в процессе хранения и эксплуатации к настоящему времени изучена недостаточно [4].

В данном сообщении приводятся результаты исследований образцов на основе тонких (~100 нм) нанокристаллических пленок диоксида олова, легированных примесью сурьмы, с нанесенными на поверхность дисперсными слоями Pt и Pd: Pt/Pd/SnO₂:Sb. Роль добавок благородных металлов и сурьмы, технология изготовления и методика измерения характеристик сенсоров детально изложены в работе [2].

Измеряли проводимость G_0 пленок в чистом воздухе, а также при воздействии водорода G_H в зависимости от концентрации n_H газа. За адсорб-

ционный отклик принимали отношение G_H/G_0 . Рабочая температура сенсоров составляла $T = 673 \text{ K}$, поскольку при этом значении T наблюдались максимальные значения отклика на H_2 [2].

Исследования показали, что по мере увеличения длительности испытаний в течение 26 суток отклик сенсоров на водород возрастает (рис. 1).

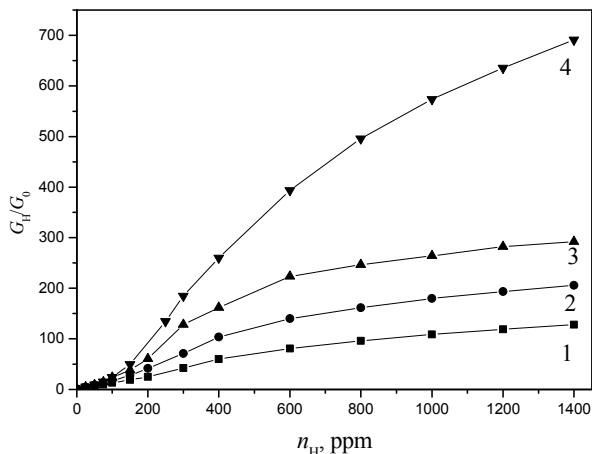


Рис. 1. Концентрационные зависимости отклика сенсоров на водород, измеренные через 4 (1), 8(2), 12 (3) и 26 (4) суток после начала испытаний.

Наиболее существенный рост отклика наблюдается в случае высоких концентраций газа при $n_H > 200 \text{ ppm}$, при малых концентрациях водорода изменения менее выражены. При длительных испытаниях наблюдается уменьшение G_0 с 2,64 мкСм (4 суток) до 0,86 мкСм (26 суток).

В работах [1, 2] показано, что характеристики изученных сенсоров водорода определяются надбарьерной моделью проводимости. Отклик сенсора для этой модели можно вычислить согласно выражению [1]:

$$G_H/G_0 = \exp\left[\frac{e\varphi_s\eta_H n_H}{kT(1+\eta_H n_H)}\left(2 - \frac{\eta_H n_H}{1+\eta_H n_H}\right)\right], \quad (1)$$

где $e\varphi_s$ – изгиб энергетических зон на границах раздела микрокристаллов SnO_2 в поликристаллической пленке диоксида олова; e – заряд электрона; φ_s – поверхностный потенциал; η_H – параметр теории для водорода; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура полупроводника.

Из формулы (1) видно, что рост отклика может быть вызван не только уменьшением G_0 , но и изменением других величин, в частности $e\varphi_s$. В работе [1] предложен способ определения изгиба энергетических зон.

Величина $e\varphi_s$ вычисляется из параметров, измеренных при работе сенсоров в режиме термоциклирования в атмосфере чистого воздуха. Данный метод определения изгиба энергетических зон использовался в настоящей работе. В таблице приведено изменение $e\varphi_s$ при длительной эксплуатации.

Значения изгиба энергетических зон в зависимости от длительности испытаний

Длительность испытаний, сутки	12	16	18	19	25	26
$e\varphi_s$, эВ	0,349	0,385	0,414	0,433	0,432	0,418

Наблюдается рост $e\varphi_s$ в течение 18 суток, затем значение изгиба зон стабилизируется. Из теории [1] следует, что зависимость изгиба энергетических зон от поверхностной плотности адсорбированных ионов кислорода N_i описывается выражением:

$$e\varphi_s = \frac{(eN_i)^2}{2N_d\epsilon_r\epsilon_0} + kT, \quad (2)$$

где N_i – поверхностная плотность ионов кислорода; N_d – концентрация донорной примеси в SnO_2 ; ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость SnO_2 ; ϵ_0 – электрическая постоянная. Возрастание $e\varphi_s$ возможно вызвано увеличением плотности центров адсорбции для ионов кислорода на поверхности полупроводника, этим же явлением обусловлено снижение проводимости в атмосфере чистого воздуха. Тем не менее, рост $e\varphi_s$ прекращается через 18 суток, а отклик сенсора продолжает расти. Согласно формуле (1) такое явление может быть вызвано изменением параметра η_H , который определяется отношением вероятности адсорбции атома водорода к вероятности его десорбции. Для более детального выяснения процессов, которые имеют место при длительной эксплуатации сенсоров водорода, необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена под руководством Н. К. Максимовой и В. И. Гамана.

Литература

1. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др. Характеристики полупроводниковых резистивных сенсоров водорода при работе в режиме термоциклирования // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 12. С. 96–102.
2. Сергейченко Н.В. Микроструктура и свойства тонких пленок SnO_2 , предназначенных для создания сенсоров восстановительных газов : дис. канд. физ.-мат. наук. Томск, 2013. 119 с.
3. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Черников Е.В. и др. Газочувствительные свойства тонких пленок диоксида олова при воздействии сероводорода // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 6. С. 7–12.
4. Adamyan A.Z., Adamyan Z.N., Han S-D. Improvement and stabilization of thin-film hydrogen sensors parameters // Armenian Journal of Physics 2009. V. 2, is. 3. P. 200–212.

Влияние импульсного ИК-облучения на спектральные зависимости оптического поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

*Е.С. Худякова, О.В. Головашко, В.В. Кошелева,
Д.В. Ралко, В.С. Каменкова*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050, Томск
valli17@mail.ru

Effect of pulsed IR-radiation on spectral dependences of optical absorption of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals

*E.S. Khudyakova, O.V. Golovashko, V.V. Kosheleva,
D.V. Ralko, V.S. Kamenkova*

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics, 634050, Tomsk
valli17@mail.ru

Фоторефрактивные и фоточувствительные кристаллы германата висмута $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) представляют интерес для исследований разнообразных эффектов динамической голографии [1]. Изменение спектров оптического поглощения этих кристаллов, подвергнутых засветке лазерным излучением видимого и ближнего ИК диапазона, должно оказывать влияние на их фоторефрактивные параметры.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований и численной аппроксимации спектральных зависимостей оптического поглощения в кристаллах BGO, подвергнутых импульсному лазерному облучению с длиной волны $\lambda = 1064$ нм.

В экспериментах исследовались кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ толщиной $d_1 = 1,8$ мм и $d_2 = 6,9$ мм, вырезанные вдоль кристаллографического направления [100]. Фотоиндуцированные изменения оптического поглощения наводились лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм, длительностью 10 нс, частотой следования от 1 до 10 кГц и экспозицией до ~ 600 Дж/см². Спектры пропускания кристаллов $T(\lambda)$ в диапазоне 400–1100 нм регистрировались на спектрофотометре *Genesys 2* для исходного состояния образцов и после ИК-облучения. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в отсутствии внешней засветки.

Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента поглощения $k(\lambda)$, измеренные для исходного состояния кристалла BGO толщиной $d_1 = 1,8$ мм, после его облучения лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм и частотой следования 3 кГц в течение 39 минут и частотой следования 10 кГц в течение 40 минут представлены точками на рис. 1.

Время облучения образцов рассчитывалось таким образом, чтобы величина экспозиции была одинаковой для ИК-излучения с разной частотой следования импульсов. Из рис. 1, а видно, что облучение кристалла $\text{Vt}_{12}\text{GeO}_{20}$ лазерными ИК импульсами ($\lambda = 1064$ нм) приводит к уменьшению коэффициента поглощения $k(\lambda)$ в спектральной области 500–800 нм (рис. 1, а, кривые 2 и 3). Мы не наблюдали изменения в оптическом поглощении кристалла BGO при экспозиции его ИК излучением с частотой 1 кГц.

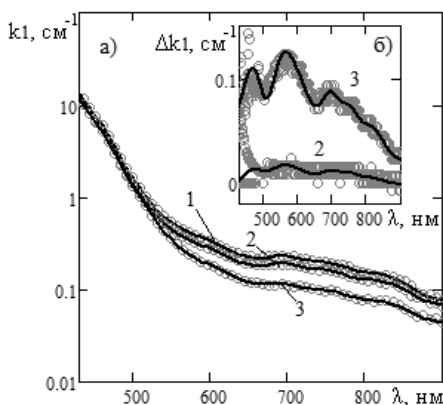


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения (а) и его изменений (б) в кристалле BGO ($d_1 = 1,8$ мм): в исходном состоянии (1) и после облучения лазерными импульсами с $\lambda = 1064$ нм с частотой 3 кГц (2) и 10 кГц (3). Сплошные линии – расчетные зависимости, кружки – экспериментальные данные

Экспериментальные спектральные характеристики наведенных изменений в поглощении $\Delta k_1(\lambda)$ в кристалле BGO ($d_1 = 1,8$ мм), полученные вычитанием из экспериментальных данных для коэффициента поглощения в исходном состоянии его значений после облучения, представлены точками на рис. 1, б. Изменения носят резонансный характер с максимумами на длинах волн $\lambda_m = 470, 564, 698, 751, 813$ нм. Максимальное изменение оптического поглощения соответствует эксперименту по ИК-засветке с частотой следования импульсов 10 кГц. При $\lambda_{m1} = 470$ и $\lambda_{m2} = 564$ нм изменения составили $\sim 0,12$ и $\sim 0,13$ см^{-1} , при значениях коэффициента поглощения для исходного состояния, составляющим $\sim 3,67$ и $\sim 0,20$ см^{-1} , соответственно. Из рис. 1, б видно, что величина наведенных изменений уменьшается при уменьшении частоты следования импульсов. В течение первого часа после облучения образца наблюдалось уменьшение наведенных ИК излучением изменений в оптическом поглощении. Полная релаксация оптического поглощения облученных об-

разцов к исходному состоянию происходила в темновых условиях при комнатной температуре в течение ~ 20 часов.

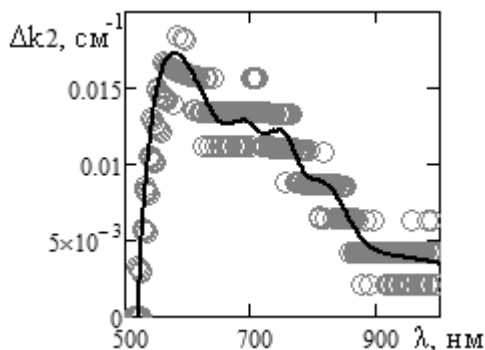


Рис. 2. Спектральные зависимости изменения оптического поглощения в кристалле BGO ($d_2 = 6,9$ мм) после облучения лазерными импульсами с $\lambda = 1064$ нм с частотой 10 кГц.

Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

Такие же эксперименты по облучению лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм были проведены для образца толщины ($d_2 = 6,9$ мм), которые позволили зафиксировать изменения в оптическом поглощении $\Delta k_2(\lambda)$ только для излучения с частотой 10 кГц (рис. 2). В спектре $\Delta k_2(\lambda)$ проявляются полосы на длинах волн $\lambda_m = 584, 701, 764$ и 842 нм. Из рисунка 2 видно, что величина $\Delta k_2(\lambda)$ в образце толщиной $d_2 = 6,9$ мм, меньше, чем $\Delta k_1(\lambda)$ при частоте 10 кГц в образце с толщиной $d_2 = 1,8$ мм. При экспозиции образца BGO с толщиной $d_2 = 6,9$ мм ИК излучением с частотой от 1 до 5 кГц не наблюдалось изменений в спектре оптического поглощения.

Для аппроксимации экспериментальных зависимостей $k(\lambda)$ и $\Delta k(\lambda)$, был учтен вклад в примесное поглощение как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации [2], так и внутрицентровых переходов [3]. Аппроксимации экспериментальных спектральных зависимостей оптического поглощения показаны на рис. 1 и 2 сплошными кривыми.

При аппроксимации $k(\lambda)$ были учтены три внутрицентровых перехода для кристалла с толщиной $d_2 = 6,9$ мм, а сравнительно малая толщина первого образца ($d_1 = 1,8$ мм) позволила выделить четыре перехода с гауссовскими спектральными характеристиками с максимумами при энергиях, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Энергия кванта (в эВ) в пиках полос поглощения для внутрицентровых переходов в кристаллах BGO

BGO $d_1 = 1,8$ мм	1,51	1,635	1,768	2,417
BGO $d_2 = 6,9$ мм	1,510	1,642	1,770	–

Для описания переходов электронов в зону проводимости были учтены четыре донорных центра со средними значениями энергии ионизации для кристалла BGO с толщиной $d_2 = 6,9$ мм и три центра для кристалла с $d_1 = 1,8$ мм (см. табл. 2).

Таблица 2

Средние значения энергии ионизации донорных центров (в эВ) в кристаллах BGO

BGO $d_1 = 1,8$ мм	1,072	–	1,905	2,775
BGO $d_2 = 6,9$ мм	1,070	1,603	1,908	2,740

Из проведенного анализа следует, что просветление кристаллов BGO в результате засветки с $\lambda = 1064$ нм происходит по двум причинам. Во-первых, уменьшается вклад внутрицентровых переходов для всех полос поглощения, выделяемых в толстом образце. В тонком образце уменьшается вклад в поглощение для всех внутрицентровых переходов, кроме соответствующего средней энергии кванта 2,417 эВ, для которого он увеличивается. Во-вторых, уменьшается заполнение электронами доноров с энергиями ионизации 1,072 и 1,905 эВ (тонкий образец) и центров с энергиями 1,07, 1,603 и 1,908 эВ для толстого образца.

Таким образом, облучение кристаллов BGO лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм приводит к уменьшению их оптического поглощения. Спектральная зависимость наведенных изменений в спектре примесного оптического поглощения имеет резонансный характер. Величина наведенных изменений уменьшается с уменьшением частоты следования засвечивающих импульсов.

Авторы благодарят М.Г. Кистеневу и С.М. Шандарова за постановку задачи и за полезные консультации.

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки РФ № 2014/225 (проект № 2491) при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-90038-Бел_а).

Литература

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб. : Наука, 1992. 320 с.
2. 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.
3. Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandarov S.M. et al. Photoand thermoinduced changes of the optical absorption in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals // Journal of Holography and Specl. 2009. V. 5. P. 1–6.

Фотоэлектрические характеристики пленок Ga_xO_y и структур на их основе

И.М. Егорова, Ю.С. Петрова, С.Ю. Цупий
Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия
egorovaa026@t-sk.ru

Photoelectrical characteristics of Ga_xO_y films and structures on their base

I.M. Egorova, Yu.S. Petrova, S.Y. Tsupy
Tomsk State University, 634050, Tomsk, Russia
egorovaa026@t-sk.ru

Оксид галлия Ga_xO_y относится к большой группе металлооксидных соединений, получивших широкое применение в электронном и оптоэлектронном приборостроении. Ga_xO_y может находиться в любой из пяти фаз (α , β , γ , δ , ϵ), но научный и практический интерес представляют α - и β -фазы. В сочетании со слоями Al_2O_3 , либо $CdGaO$ пленки оксида галлия наносят в качестве подзатворного диэлектрика при разработке транзисторов с низкими токами утечки и меньшими значениями порогового напряжения.

Чистые или легированные пленки β - Ga_2O_3 используются в качестве прозрачных проводящих электродов; для разработки газовых сенсоров, люминофоров; обнаруживают фотолюминесценцию, катодолюминесценцию и электролюминесценцию в зависимости от методики получения и легирующей примеси. Большая ширина запрещенной зоны оксида галлия ($E_g = 4.6\text{--}5.4$ эВ) делает его перспективным для использования в оптоэлектронных устройствах в диапазоне коротких длин волн.

Электрические и оптические характеристики пленок оксида галлия зависят от методики получения и последующих технологических обработок. Одним из эффективных способов управления свойствами оксидных пленок является термический отжиг и обработка пленок в кислородной плазме. Варьируя температуру и атмосферу отжига, можно целенаправленно изменять их оптические характеристики.

Анализ опубликованных к настоящему моменту результатов показал, что актуальной задачей является изучение оптических свойств пленок оксида галлия и фотоэлектрических характеристик структур на их основе с целью расширения возможности их применения в оптоэлектронных устройствах. В данной работе приведены результаты исследований влия-

ния термического отжига и обработки в кислородной плазме на фотоэлектрические характеристики пленок оксида галлия и структур n -GaAs-Ga_xO_y-Me (МДП-структуры).

Пленки оксида галлия толщиной $d = 100$ нм наносили методом термического испарения порошка β -Ga₂O₃ и в зависимости от объекта исследований их напыляли на сапфировые подложки либо пластины n -GaAs с концентрацией доноров $N_d = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Нанесенные в одном цикле слои оксида галлия подвергали либо воздействию кислородной плазмы, либо отжигу в аргоне при температурах 600, 750 и 900°C в течение 60 минут. Часть пленок на подложках арсенида галлия отжигали при 600°C, варьируя длительность отжига от 4 до 12 часов.

Для исследования прозрачности пленок в интервале 200–800 нм использовали монохроматор МДР-3, а в качестве источников излучения – дейтеревую и галогеновую лампы.

Изготовление образцов в виде МДП-структур завершалось напылением металлических V/Ni электродов толщиной 150 нм (30/120 соответственно): верхнего управляющего электрода через маски с площадью $S = 1.04 \cdot 10^{-2}$ см² на пленку Ga_xO_y и нижнего электрода к GaAs в виде сплошной металлической пленки.

Анализ поверхности пленок оксида галлия на GaAs подложках проводился с помощью атомного силового микроскопа «Solver HV». Вольт-амперные характеристики (ВАХ) темновые и при освещении с $\lambda = 400$ нм измеряли, используя специализированный комплекс, управляемый ПК. В качестве источника света использовали светодиод пик полосы излучения которого соответствует 400 нм.

На рис 1 показано влияние отжига при 600, 750 и 900°C на прозрачность пленок оксида галлия, на сапфировых подложках. Коэффициент пропускания рассчитывали по формуле

$$T = \frac{I_{\text{обр}}}{I_0}, \quad (1)$$

где $I_{\text{обр}}$ и I_0 – фототок, измеренный с оксидной пленкой на сапфировой подложке и без нее соответственно.

После отжига прозрачность пленок увеличивается, но независимо от режима термообработки наблюдается снижение коэффициента пропускания при $\lambda \leq 600$ нм.

Для расчета коэффициента поглощения α использовали соотношение

$$T \approx (1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \quad (2)$$

где R – коэффициент отражения. В соответствии с рис. 1 R принимался равным 0,2.

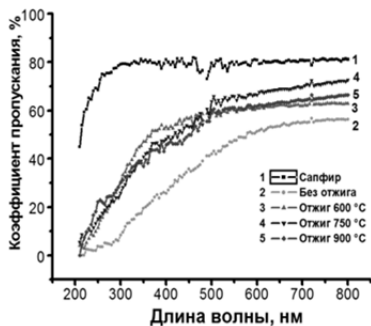


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента пропускания

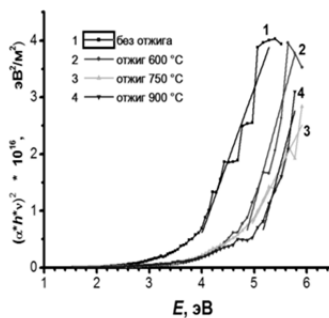


Рис. 2. Зависимость $(\alpha \cdot hv)^2$ от hv для пленок оксида галлия без и после отжига при температурах 600–900 С

Зависимость α от энергии падающего света hv определяется выражением

$$(\alpha \cdot hv)^2 = A^2 \cdot (E_g - hv). \quad (3)$$

В формуле (3) E_g – ширина запрещенной зоны, A – константа. С повышением температуры отжига ширина запрещенной зоны пленок оксида галлия увеличивается с 3,8 до 5,0 эВ (рис. 2).

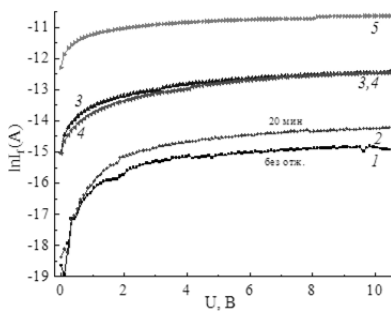


Рис. 3. Зависимость фототока от условий обработки: 1 – без отжига; 2 – без отжига, обработка в кислородной плазме 20 мин. 3–5 – после отжига при 600°C: 3–4 ч; 4–8 ч; 5 – отжиг 12 ч

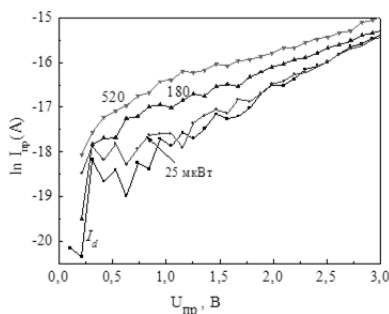


Рис. 4. Влияние УФ излучения с разной оптической мощностью (цифры около кривых) на ток через МДП-структуру при положительных потенциалах на управляющем электроде

Воздействие кислородной плазмы на пленки оксида галлия, не подвергнутые отжигу, приводит к снижению темновых токов МДП-структур при положительных и отрицательных потенциалах на управляющем элек-

трое. Эффект объясняется снижением концентрации кислородных вакансий, играющих роль донорных центров в металл-оксидных соединениях.

При воздействии света в видимом диапазоне в структурах $n\text{-GaAs-Ga}_x\text{O}_y$ возникает фототок I_f , величина которого возрастает с повышением оптической мощности и температуры отжига. Воздействие кислородной плазмы также приводит к увеличению фототока для образцов без отжига, однако наибольшее влияние на I_f оказывает длительный отжиг (рис. 3).

С повышением длительности отжига при 600°C ток короткого замыкания возрастает с $1,5 \cdot 10^{-4}$ мкА для структур без отжига до 4,5 мкА в образцах, после отжига в течение 12 часов.

Характерной особенностью структур $n\text{-GaAs-Ga}_x\text{O}_y$ является проявление фоторезистивного эффекта при положительных потенциалах на управляющем электроде (рис. 4). Изменение тока при освещении относительно темного снижается с ростом положительного потенциала на управляющем электроде.

С учетом ширины запрещенной зоны полупроводника и диэлектрика чувствительность структур $n\text{-GaAs-Ga}_x\text{O}_y$ к излучению с $\lambda = 400$ нм объясняется прозрачностью оксидных пленок и поглощением излучения в GaAs. Рост фототока с повышением длительности отжига связан со структурными изменениями в оксидной пленке. В процессе отжига в аморфной матрице зарождаются кристаллиты α - и β -фазы и пленка Ga_xO_y становится аморфно-кристаллической. С повышением длительности термообработки прозрачность пленки увеличивается (см. рис. 1), что приводит к росту поглощения в арсениде галлия и, как следствие, повышению фототока.

Наличие фоторезистивного эффекта в исследованных структурах объясняется низкой высотой потенциального барьера на границе GaAs- Ga_xO_y . При небольших положительных потенциалах на управляющем электроде МДП-структура переходит в режим плоских зон, и ток через образец определяется процессами в объеме полупроводника и диэлектрической пленки. При работе на постоянном сигнале эквивалентную схему МДП-структуры можно представить двумя последовательно включенными сопротивлениями. Так как при $\lambda = 400$ нм энергия квантов света меньше ширины запрещенной зоны оксида галлия, то можно предположить, что основной вклад в ток при воздействии излучения определяет поглощение в GaAs.

Диаметр зерен на поверхности пленки без обработки в кислородной плазме в среднем равен 100 нм, шероховатость пленки составляет 40 нм. Обработка в кислородной плазме приводит к слиянию отдельных зерен, границы вновь образованных структурных единиц оказываются размытыми; шероховатость пленки снижается более чем в 3 раза и оказывается в среднем равной 12 нм.

Работа выполнена под руководством В.М. Калыгиной и Т.М. Яскевич.

Измерение подвижности носителей заряда в органических светоизлучающих диодах методом переходной электролюминесценции

И.А. Зятиков, И.В. Романов, А.П. Коханенко
Томский государственный университет, 634050, Томск
werop@sibmail.com

The measurement of the electrical mobility in the organic light-emitting diodes by the method of transient electroluminescence

I.A. Zyatikov, I.V. Romanov, A.P. Kokhanenko
Tomsk State University, 634050, Tomsk
werop@sibmail.com

За последние десятилетия был совершен большой скачок в изучении характеристик органических светоизлучающих диодов (ОСИД) вследствие широкого применения таких материалов в различных областях оптоэлектроники. Основным элементом ОСИД является слой органического вещества, помещенного между двумя электродами один из которых инжектирует электроны, а другой – дырки [1]. Структурно ОСИД может состоять из одного или нескольких слоев органического материала.

Одной из главных причин развития органических светодиодов является возможность создания новых источников света способных заменить традиционные источники, такие как лампы накаливания, люминесцентные лампы, а так же возможность создания тонких, гибких полимерных цветных дисплеев. Органические светодиоды по сравнению с неорганическими имеют ряд преимуществ: возможность получения однородной светящейся поверхности большой площади на гибких носителях; возможность получения белого света при использовании различных органических электролюминесцентных материалов; простота и дешевизна изготовления органических полупроводниковых структур вследствие того, что ОСИД могут быть созданы методом струйной печати на принтере. Существует серьезная потребность в систематических экспериментальных исследованиях подвижности носителей заряда в таких материалах из-за значительного влияния этого параметра на характеристики органических светоизлучающих структур.

Одним из основных методов измерения дрейфовой подвижности основных носителей заряда в органических светоизлучающих диодах явля-

ется метод переходной электролюминесценции (ПЭЛ) [1]. Этот метод применим в пленках субмикронной толщины, когда применение метода регистрации времени пролета затруднено вследствие малой толщины пленки и большой глубины оптического поглощения.

В работе представлены результаты экспериментальных измерений дрейфовой подвижности методом ПЭЛ. Метод ПЭЛ позволяет оценивать подвижность носителей заряда и параметр дисперсии подвижности носителей заряда на основе анализа формы сигнала интенсивности переходной электролюминесценции в органических полупроводниковых пленках. Измерения проводились следующим образом: 1) на контакты ОСИД подаются прямоугольные импульсы напряжения; 2) одновременно с этим фотоприёмник (фотодиод или ФЭУ) регистрирует электролюминесценцию образца ОСИД; 3) проводится анализ электролюминесценции ОСИД (находятся характерные времена запаздывания и пролёта носителей заряда); 4) проводится расчёт подвижности носителей заряда в ОСИД.

В работе приведены результаты экспериментальных исследований переходной электролюминесценции в полимерных органических полупроводниковых излучающих структурах. Измерения подвижности дырок в эмиссионном слое проводились со следующими веществами: поли (2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена, поли (2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена с присоединённым полиэдральным олигомерным силсескиоксаном.

На рис. 1 представлена типичная релаксационная кривая нормированной интенсивности переходной электролюминесценции ОСИД.

Подвижность носителей заряда в ОСИД можно определить следующим выражением

$$\mu = \frac{d}{E \cdot t},$$

где μ – подвижность носителей заряда (дырок или электронов); d – толщина слоя полупроводника; E – напряжённость электрического поля в слое полупроводника; t – время пролёта носителей заряда в слое полупроводника.

Время запаздывания дырок определяет время, за которое наиболее подвижная часть дырок, дошедшая от анода к катоду, рекомбинировала с электронами в эмиссионном слое (время начала электролюминесценции) t_d . Время пролёта дырок – время, соответствующее рекомбинации основной части дырок пришедших от катода к аноду t_{tr} . Время запаздывания электронов определяет время, за которое наиболее подвижная часть электронов, дошедшая от катода к границе транспортный слой – эмиссион-

ный слой, рекомбинировала с дырками в эмиссионном слое t_e . Если же на графике найти линейные участки не удастся, то тогда за время запаздывания электронов принимают время, соответствующее уровню 0,95, а за время пролёта дырок принимают время, соответствующее уровню 0,5. Как видно из графика, эти времена отличаются от тех, что соответствует временам t_e и t_{tr} соответственно.

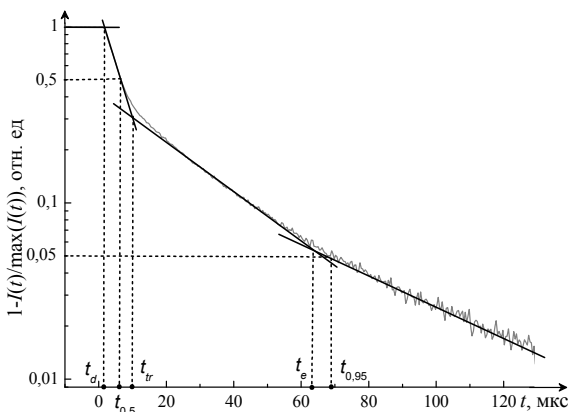


Рис. 1. Релаксационная кривая нормированной интенсивности переходной электролюминесценции ОСИД

В наших исследованиях были получены следующие результаты: времени запаздывания дырок в ОСИД $t_d \approx 1,54$ мкс, время пролёта дырок в ОСИД $t_{tr} \approx 9,42$ мкс, время запаздывания электронов в эмиссионном слое ОСИД $t_e \approx 63,88$ мкс, время пролёта дырок по уровню 0,5 $t_{0,5} \approx 6,60$ мкс, время запаздывания электронов по уровню 0,95 в эмиссионном слое ОСИД $t_{0,95} \approx 68,25$ мкс.

Результаты измерения времён запаздывания дырок и электронов в эмиссионном слое (толщиной 50 нм) органической светоизлучающей структуры согласуются с литературными данными полученными другими исследователями МЕН-PPV и (МЕН-PPV-POSS) [2].

Литература

1. Тамеев А.Р., Никитенко В.Р., Лыпенко Д.А., Ванников А.В. Переходная электролюминесценция и аномальная дисперсия носителей заряда в тонких полимерных пленках // ФТТ. 2009. Т. 51, № 9. С. 1840–1845.
2. Pinner D.J., Friend R.H., Tessler N. Transient electroluminescence of polymer light emitting diodes using electrical pulses // J. of Applied Physics. 1999. V. 86. P. 5116–5130.

Численное моделирование светодиодных структур на основе GaN/InGaN

Е.С. Иванова

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
lizik0208@mail.ru

The simulation of LED structures based on GaN/InGaN

E.S. Ivanova

Tomsk State University, 634050, Tomsk
lizik0208@mail.ru

В рамках представленной работы проведено численное моделирование характеристик светодиодных структур. В качестве примера взяты светодиодные структуры на основе GaN/InGaN с плоской и профилированной подложками. Они содержали квантовые ямы (InGaN) и барьеры (GaN), количество их менялось от 1 до 10, а также изменялась толщина барьера от 3 до 15 нм. Моделирование проводилось с помощью пакета программ TCAD Sentaurus Synopsys.

В [1–2] показано, что использование профилированной подложки позволяет увеличить эффективность вывода излучения через верхний р-слой GaN. При использовании плоской подложки лучи выходят практически равномерно по всей поверхности кристалла (рис. 1, а), за исключением области, где выходят на поверхность квантовые ямы. Из рис. 1, б хорошо видно, что интенсивность вышедшего излучения в области р-слоем GaN больше, чем при использовании плоской подложки и по периферии кристалла.

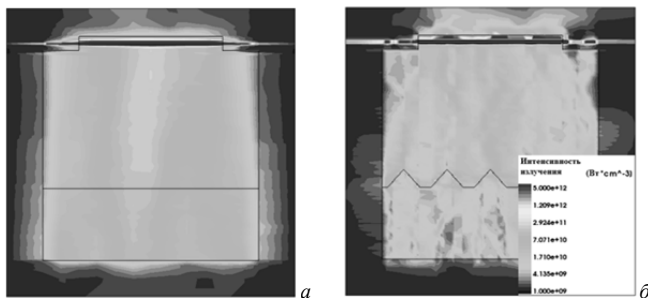


Рис. 1. Интенсивность лучей планарной (а) и профилированной (б) структур

Необходимо отметить, что при использовании плоской подложки, лучи равномерно распределяются по всему объему структуры (рис. 1а). Использование профилированной подложки приводит к тому, что большая часть лучей отражается от границы раздела сапфир-GaN и выходит через верхний р-слой GaN. Применение полупроводников с текстурированной поверхностью приводит к повышению коэффициента оптического вывода излучения светодиода. На рис. 2 показан ход лучей при отражении от плоской и профилированной подложек.

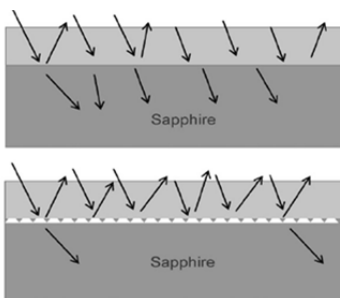


Рис. 2. Ход лучей при отражении от плоской и профилированной подложки

Расчеты эффективности вывода излучения показывают, что при использовании профилированной подложки эффективность вывода излучения увеличивается примерно на 50%, что согласуется с данными, приведенными в работе [1]. Значения внутренней квантовой эффективности для обеих структур были равны 0.46, что свидетельствует о том, что полученная разность эффективностей вывода излучения связана только с геометрией границы раздела сапфир-GaN.

Проведенное численное моделирование характеристик светодиодных структур дает результаты, согласующиеся с имеющимися в литературе. Использование пакета программ TCAD Sentaurus позволяет спрогнозировать изменение характеристик светодиодных структур в зависимости от геометрии и состава слоев, что позволяет уменьшить время и затраты на оптимизирование технологии производства.

Литература

1. Yu-Sheng Lin, Andrew Yeh J. // Applied Physics Express. 2011. № 4. P. 1–3.
2. Лундин В.В., Заварин Е.Е., Синицын М.А. [и др.] // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34, вып. 21. С. 39–45.
3. Шуберт Ф. Светодиоды. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 496 с.

Сравнительный анализ падения эффективности в светодиодных структурах на основе InGaN/GaN при электрических и оптических условиях накачки

В.В. Копьев, И.А. Прудаев, И.С. Романов
Томский государственный университет, 634050, Томск
viktor.kopev@gmail.com

Comparative analysis of efficiency droop in InGaN/GaN light-emitting diodes for electrical and optical pumping conditions

V.V. Kopyev, I.A. Prudaev, I.S. Romanov
Tomsk State University, 634050, Tomsk
viktor.kopev@gmail.com

Квантовая эффективность светодиодных структур с множественными квантовыми ямами (МКЯ) InGaN/GaN является предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Причиной этого является эффект падения эффективности, проявляющийся в уменьшении внешнего квантового выхода с ростом плотности накачки выше, чем $1-10 \text{ A/cm}^2$, при температуре $T = 300 \text{ K}$, и не связанный с перегревом светодиодных структур. Ранее был предложен подход исследования температурных зависимостей квантовой эффективности и эффекта падения эффективности при различных условиях возбуждения люминесценции [1]. В этой работе представлены новые результаты исследования эффекта падения эффективности при помощи режима электрOLUMИнесценции (ЭЛ) и режима фотOLUMИнесценции (ФЛ) с двумя типами оптической накачки (355 и 405 нм).

Исследования проводились для нескольких структур синего спектрального диапазона, которые были выращены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на сапфировой подложке в направлении [0001]. Активная область n -типа структуры содержала МКЯ $\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N/GaN}$ и барьеры толщиной 2,5 и 15 нм соответственно. Толщина барьерного слоя из $p\text{-Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$ составляла 30 нм. Общая толщина активной области составляла 200 нм. Из данной структуры изготавливались планарные светодиоды с омическими контактами Au/Ni и сопротивлением не более $10^{-2} \cdot \Omega \text{ cm}^2$. В ходе эксперимента измеряли зависимость внешнего квантового выхода η от тока и напряжения в интервале температур $T = 10-300 \text{ K}$ с использованием криостата фирмы Janis, источника измерителя Keithley 2636 А и осциллографа LeCroy104Xs. Фото-

люминесценцию возбуждали импульсным YAG-лазером со средней мощностью 35 мВт (0,2–1 кГц, длительность – 10 нс, 355 нм) и полупроводниковым импульсным лазером (0,2–90 кГц, длительность – 15 нс, импульсная мощность – 4 Вт). Драйвер для полупроводникового лазера был разработан на основе лавинного S-диода [2,3]. Для повышения плотности мощности лазерного излучения использовалась фокусировка лазерного пятна (минимальный диаметр лазерного пятна на образце составлял около 100 мкм). Спектры фотолюминесценции измерялись при помощи спектрометра Ocean Optics.

Для сравнения результатов измерений ЭЛ и ФЛ, экспериментальные зависимости были построены в координатах $\eta = \eta(n_{inj})$, квантовый выход η рассчитывался по оптической мощности P , как P/n_{inj} . Значение n_{inj} представляет собой число инжектированных носителей в секунду на единицу площади. В случае электрической накачки это значение вычислялось по формуле

$$n_{inj} = \frac{I}{e \cdot S}, \quad (1)$$

где I – ток, e – заряд электрона, S – площадь светодиода.

В случае оптической накачки вычисление значения n_{inj} затруднено, так как необходимо учесть количество отраженного и поглощенного излучения в p -слое. Кроме того, для точного определения величины n_{inj} необходимо учитывать диффузию и рекомбинации неравновесных носителей в p -слое. Поэтому для упрощения задачи использовалась нормировка. Известно, что в [0001] InGaN/GaN светодиодах наблюдается сдвиг максимального значения люминесценции в сторону более коротких длин волн с увеличением накачки, и это объясняется влиянием эффекта Штарка [4]. По анализу результатов эксперимента следует, что спектры люминесценции начинают смещаться в точке максимальной эффективности для комнатной температуры. Для электрической накачки эта точка соответствует $n_{inj} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, и она была использована для нормировки экспериментальных данных при использовании режима фотолюминесценции (рис. 1).

Для определения абсолютной величины квантового выхода экспериментальные данные также нормировались. Считали, что при температуре $T = 10 \text{ К}$ и низком уровне возбуждения квантовый выход η составляет 100% для режимов ЭЛ и ФЛ. В эксперименте этот случай реализуется, во-первых, если при низком уровне инжекции не наблюдается значительной утечки носителей из квантовых ям в p -область. Во-вторых, при низком уровне инжекции квантовый выход определяется рекомбинацией Шокли–Рида и процессом излучательной рекомбинации. Первое условие,

в данном эксперименте является верным, так как качество кристаллов светодиодных структур является высоким, и током утечки можно пренебречь по сравнению с величиной рекомбинационного тока (плотность дислокаций составляет около $(3-7) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$).

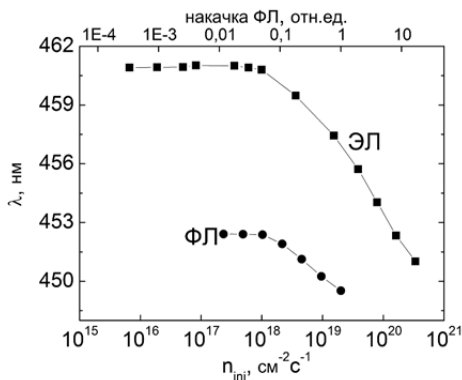


Рис. 1. Зависимость сдвига длины волны от числа инжектированных носителей при $T = 300 \text{ K}$; Верхняя ось соответствует данным ФЛ.

Поэтому возможно использование АВС-модели для описания зависимости внутренней квантовой эффективности (IQE) от уровня инжекции для режима ФЛ:

$$IQE = \frac{B \cdot n^2}{A \cdot n + B \cdot n^2 + C \cdot n^3}, \quad (2)$$

где A , B , C – коэффициенты рекомбинации Шокли-Рида, излучательной и Оже, соответственно; $n \sim n_{inj}$ (для линейного режима рекомбинации) – концентрация неравновесных носителей в МКЯ.

Экспериментальные результаты для квантовой эффективности после нормализации представлены на рис. 2, 3. Квантовый выход измеренный при $T = 300 \text{ K}$ имеет одинаковые значения ($\sim 56-65\%$) для режимов ФЛ и ЭЛ. Кроме того, экспериментальные кривые имеют одинаковый вид. Отсюда следует, что для режима ЭЛ, квантовая эффективность при комнатной температуре в основном описывается АВС-моделью (2).

При низкой температуре ($T = 10 \text{ K}$) экспериментальные результаты для режимов ФЛ и ЭЛ сильно различаются. Пороговое значение n_{inj} для начала падения эффективности смещается от $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (для ФЛ) до $10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (для ЭЛ).

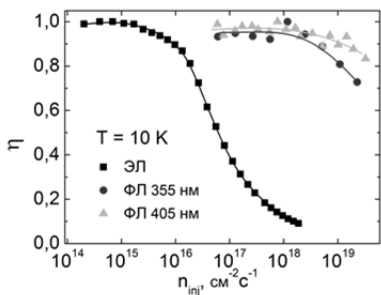


Рис. 2. Форма электрических (слева) и оптических (справа) импульсов

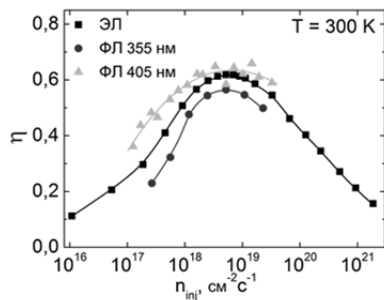


Рис. 3. Зависимость оптической мощности от длительности импульса

Дополнительный анализ ВАХ показал, что при низких температурах баллистическая утечка электронов из активной области является наиболее вероятным механизмом, который определяет падение эффективности в InGaN/GaN светодиодах [5].

Литература

1. Prudaev I.A., Romanov I.S., Kopyev V.V., Shirapov S.B. et al. // Russian Physics Journal. 2013. V. 56. P. 757.
2. Prudaev I.A., Khludkov S.S. // Russian Physics Journal. 2009. V. 52. P. 163.
3. Prudaev I.A., Khludkov S.S., Skakunov M.S., Tolbanov O.P. // Instruments and Experimental Techniques. 2010. V. 53. P. 530.
4. Chichibu S.F., Abare A.C., Mack M.P., Minsky M.S. et al. // Mat. Sci. Eng. 1999. V. 59. P. 298.
5. Prudaev I.A., Golygin I.Yu., Shirapov S.B., Romanov I.S. et al. // Semiconductors. 2013. V. 47. P. 1382.

Импульсная накачка полупроводникового лазера с драйвером на основе лавинного S-диода

В.В. Копьев, И.А. Прудаев

Томский государственный университет, 634050, Томск
viktor.kopev@gmail.com

Pulse pumping of semiconductor lasers by driver based on avalanche S-diode

V.V. Kopyev, I.A. Prudaev

Tomsk State University, 634050, Tomsk
viktor.kopev@gmail.com

В некоторых случаях возникает необходимость использования компактных лазерных модулей для генерации мощных оптических наносекундных импульсов. Известно, что использование импульсного режима накачки с короткими длительностями импульсов, позволяет значительно повысить оптическую мощность полупроводниковых лазеров. Часто эта проблема решается использованием лавинных транзисторов в схеме питания лазерного диода. В данной работе представлены результаты тестирования оригинального прибора (лавинный S-диод) для накачки коммерческих полупроводниковых лазеров.

Лавинный S-диод является полупроводниковым прибором, на обратной ветви ВАХ которого наблюдается участок отрицательного дифференциального сопротивления. Прибор основан на легированном n -GaAs с глубокими акцепторными центрами [1]. Он переключается при режиме ударной ионизации из-за неоднородного распределения примеси [2]. Этот процесс имеет низкую стабильность, что является основным недостатком лавинного S-диода. Однако было показано, что даже в цепи автогенератора нестабильность переключения может быть уменьшена до сотен пикосекунд [3]. Напряжение переключения зависит от градиента примеси в области пространства заряда и от толщины базы диода [4, 5]. В данном эксперименте использовался маломощный S-диод с напряжением переключения 90 В.

Драйвер работал в качестве обострителя импульсов с линией задержки. В качестве нагрузки использовался лазерный диод, работающий на длине волны 405 нм. Из технического описания было известно, что максимальная оптическая мощность лазерного диода составляет 250–450 мВт (LD Nichia NDV4642VFR). Для измерения формы оптических и

электрических импульсов использовались осциллограф LeCroy104Xs (полоса пропускания – 1 ГГц) и кремниевый PIN-диод со временем отклика 2 нс.

На рис. 1 показаны формы электрических и оптических импульсов. Обнаружено, что спад оптического импульса составляет около 8–10 нс и имеет одинаковое значение для различной длины линии задержки. Как показано на рис. 2, уменьшение длины линии задержки приводит к резкому снижению амплитуды оптического импульса, а для длительности линии задержки в 2 нс, оптическая генерация не наблюдается.

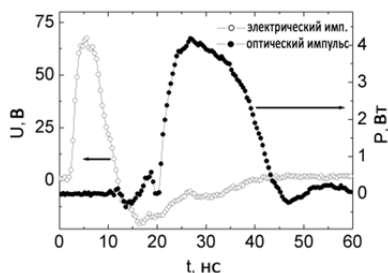


Рис. 1. Форма электрических (слева) и оптических (справа) импульсов

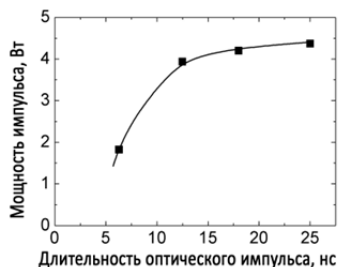


Рис. 2. Зависимость оптической мощности от длительности импульса

Очевидно, что сильную зависимость мощности импульсов в наносекундном диапазоне, можно объяснить перезарядкой емкости лазерного диода и временем жизни носителей заряда в активной области диода. В итоге, при использовании драйвера на основе лавинного S-диода наблюдалось девятикратное увеличение мощности импульсов полупроводникового лазерного диода. Эксперименты показали, что при длительности импульсов 15–20 нс и частотой 90 кГц наблюдается устойчивая генерация импульсов без катастрофического ухудшения лазерного диода.

Литература

1. Прудаев И.А., Хлудков С.С. Диффузия и растворимость электрически активных атомов железа в арсениде галлия // Изв. вузов. Физика. 2008. № 11. С. 1157–1160.
2. Khudkov S.S., Prudaev I.A., Novikov V.V., Tolbanov O.P. et al. // Semiconductors. 2010. V. 54. P. 975
3. Prudaev I.A., Skakunov M.S., Tolbanov O.P., Khudkov S.S. et al. // Instruments and Experimental Techniques. 2011. V. 54. P. 521
4. Прудаев И.А., Хлудков С.С. Влияние толщины базы лавинного S-диода на его обратную вольт-амперную характеристику // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 52. С. 48–53.
5. Prudaev I.A., Khudkov S.S., Skakunov M.S., Tolbanov O.P. // Instruments and Experimental Techniques. 2010 V. 53. P. 530

Газочувствительные свойства нанокристаллических пленок SnO₂ при воздействии паров органических соединений

Т.А. Михайлов

Томский государственный университет, 634050, Томск, Россия
timofeu@mail2000.ru

Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ films under organic vapors

T.A. Mikhaylov

Tomsk State University, 634050, Tomsk, Russia
timofeu@mail2000.ru

В последнее время все больший интерес вызывают методы ранней диагностики заболеваний, основанные на анализе выдыхаемого человеком воздуха. Установлено, что некоторые газы, содержащиеся в выдыхаемой смеси, могут служить биомаркерами ряда заболеваний [1]. Так, например, в выдохе больных сахарным диабетом 1-го типа преобладает ацетон, концентрация которого составляет от единицы до нескольких десятков ppm [2]. Повышенное содержание толуола в выдыхаемой смеси может сигнализировать о наличии астмы и некоторых других заболеваний [3]. Для детектирования малых концентраций паров органических веществ, содержащихся в выдыхаемой смеси, необходимо создание высокочувствительных сенсоров. Перспективным материалом для разработки таких сенсоров являются тонкие пленки металлооксидных полупроводников. Данная работа посвящена исследованию характеристик нанокристаллических пленок диоксида олова с добавками Au и Ni с целью создания сенсоров следовых концентраций ацетона и толуола.

Пленки SnO₂ получали магнетронным распылением в кислородно-аргонной плазме мишени из сплава Sn + Sb (0.49 ат. %). Для введения добавок золота и никеля в объем пленок на поверхность мишени наносили кусочки соответствующих металлов. Концентрацию примесей Au и Ni контролировали путем изменения отношения площадей металлов и распыляемой части мишени S_M/S_{Sn} (диаметр пятна около 35 мм). В качестве подложек использовались пластины сапфира толщиной 150 мкм. Контакты к слоям диоксида олова, а также нагреватель на обратной стороне подложки формировали напылением платины с последующей фотолитографической гравировкой до нанесения пленок диоксида олова. На одной подложке формируются около 300 чувствительных элементов.

Исследовали сенсоры на основе пленок из трех серий. Для получения сенсоров из серии № 1 использовали мишень, содержащую золото ($S_{Au}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$) и затем напыляли Au на поверхность пленки. Пленки № 2 и № 3 отличались от пленок № 1 тем, что в объем дополнительно вводили никель, причем в случае №2 $S_{Ni}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$, а в образцах № 3 содержание никеля было выше: $S_{Ni}/S_{Sn} = 4.5 \cdot 10^{-3}$. Кроме того, при изготовлении пленок из серии № 3 увеличили время нанесения золота. Введем следующие обозначения серий: № 1 – Au/SnO₂:Sb, Au; № 2 и 3 – Au/SnO₂:Sb, Au, Ni.

Готовые образцы подвергали отжигу на воздухе при температуре 450°C в течение 24 часов с целью перевода плёнки диоксида олова из аморфного состояния в поликристаллическое и стабилизации электрофизических параметров. Далее пластины разрезали на отдельные элементы и затем к контактному площадкам датчиков приваривали (методом термокомпрессии) электровыводы из золотой проволоки диаметром 50 мкм. Образцы собирали в металлические корпуса ТО–8.

Для исследований электрических и газочувствительных свойств образец помещали в камеру объемом 1 л, снабженную вентилятором, прокачивали через нее чистый воздух, после чего камеру герметизировали. При помощи шприц-дозатора «Hamilton» в камеру подавали необходимый объем паров ацетона либо толуола. Значения сопротивления (проводимости) сенсоров в чистом воздухе R_0 (G_0) и в газовоздушной смеси R_1 (G_1) измеряли с помощью автоматизированного стенда, обеспечивающего возможность установления и стабилизации рабочей температуры в диапазоне 30–500С, а также позволяющего фиксировать проводимость через каждые 1–2 с. За адсорбционный отклик принимали отношение G_1/G_0 .

Выполненные методом атомно-силовой микроскопии исследования показали, что толщины d пленок из серии №1 составляют ~90 нм, пленки с добавлением никеля имеют $d \approx 150$ нм. Все пленки содержат микрокристаллы размерами от $d_1 \approx 8$ –14 нм до $d_2 \approx 35$ –70 нм, которые в большинстве случаев образуют агломераты размерами $d_3 \approx 100$ –280 нм. Несмотря на то, что микроструктура пленок из разных серий отличается незначительно, имеются существенные различия в значениях сопротивления пленок.

Для пленок, модифицированных Au (серия № 1) сопротивление в чистом воздухе при температуре 673 К составляло 0.05–0.35 МОм. Введение примеси никеля приводит к росту R_0 , в особенности для образцов серии № 2, для которых $R_0 = 9$ –13 Мом. Таким образом, при введении Ni сопротивление пленок увеличивается почти на два порядка.

Для определения оптимальной рабочей температуры были измерены температурные зависимости отклика сенсоров при воздействии 8 ppm

ацетона и толуола. На рис. 1. приведены температурные зависимости отклика на 8 ppm ацетона для сенсоров трех серий. Сенсоры на основе пленок с добавкой никеля во всем диапазоне температур характеризуются большей величиной отклика, чем сенсоры, содержащие в объеме пленок только золото. Значения G_1/G_0 для образцов из серий № 2 и 3 составляют в максимуме ≈ 10 . При этом сенсоры из серии № 2 обнаруживают высокую чувствительность к парам ацетона при более низких температурах ($T = 673\text{--}723\text{ K}$), чем сенсоры из серии № 3.

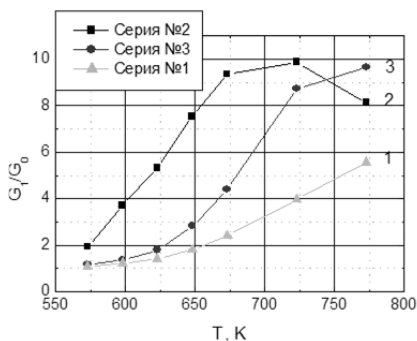


Рис. 1. Температурные зависимости отклика на 8 ppm ацетона для сенсоров трех серий

На рис. 2 показаны зависимости отклика сенсоров от концентрации паров ацетона, измеренные при рабочей температуре 673 К в диапазоне 1–20 ppm, представляющем практический интерес.

Как видно из рис. 2, сенсоры на основе пленок с добавкой никеля обладают высокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать пары ацетона на уровне 1 ppm.

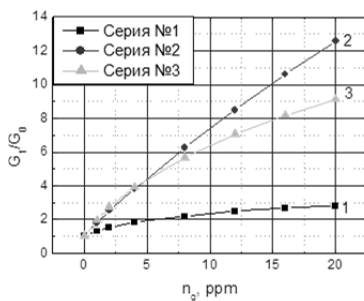


Рис. 2. Концентрационные зависимости отклика G_1/G_0 сенсоров при рабочей температуре 673 К

При исследовании температурной зависимости отклика сенсоров на толуол установлено, что кривые зависимости G_1/G_0 от T сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с аналогичными зависимостями для ацетона. Величина отклика на толуол при $T = 673$ К составляет $G_1/G_0 \approx 5$.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при введении примеси никеля в объем тонких пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}, \text{Au}$ возрастает их сопротивление и увеличивается отклик на воздействие паров ацетона и толуола. Эти результаты могут быть объяснены увеличением плотности хемосорбированного кислорода на поверхности пленок $\text{SnO}_2:\text{Sb}, \text{Au}, \text{Ni}$. В основе механизма детектирования восстановительных газов с помощью металлооксидных сенсоров лежит реакция окисления газа на поверхности полупроводника. В результате взаимодействия газовых молекул с адсорбированным на поверхности отрицательно заряженным кислородом уменьшается поверхностный заряд, что приводит к уменьшению ширины области пространственного заряда на поверхности полупроводника и возрастанию проводимости полупроводниковой пленки. Возрастание концентрации хемосорбированного кислорода при введении примеси никеля обусловлено, по-видимому, увеличением концентрации сверхстехиометрического олова на поверхности SnO_2 вследствие взаимодействия Ni с решеточным кислородом. Исследованные нанокристаллические пленки SnO_2 с добавкой никеля позволяют обнаруживать пары ацетона и толуола на уровне 1 ppm и могут быть использованы для создания высокочувствительных сенсоров данных газов.

Работа выполнена под руководством Л.С. Хлудковой.

Литература

1. Guo D., Zhang D., Zhang L. Sparse representation-based classification for breath sample identification // Sensors and Actuators B. 2011 V. 158. P. 43–53.
2. Righettoni M., Tricoli A., Pratsinis S.E. Si: WO_3 sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 3581–3587.
3. Liu Li, Zhang Yu, Guoguang Wang, Shouchun Li, Lianyuan Wang. High toluene sensing properties of NiO– SnO_2 composite nanofiber sensors operating at 330 C // Sensor and Actuators B 160. 2011. P. 448–454.

Электронные свойства III-N структур, включающих TiN

A.V. Morozov

Томский государственный университет, 634050, Томск
morosov05@rambler.ru

Electronic properties of III-N structures involving TiN

A.V. Morozov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
morosov05@rambler.ru

Традиционные нитриды III группы w-AlN, w-GaN, w-InN позволяют создавать оптоэлектронные устройства в диапазоне от УФ до ближней ИК области спектра. В последнее время проявляется интерес к новым нитридным материалам, в частности, содержащим тяжелые атомы таллия. Из *ab initio* GGA-LDA расчетов установлено, что соединение w-TiN стабильно в вюртцитной фазе [1] и является полуметаллом с отрицательной запрещенной зоной $-2,16$ эВ [2]. Добавление к w-GaN 10 % нитрида таллия уменьшает запрещенную зону на $0,64$ эВ [2], что более чем в 2 раза превосходит подобное изменение при добавлении w-InN. Это позволяет на основе твердых растворов AlGaInTiN создавать материалы, расширяющие применение нитридов на среднюю и дальнюю ИК области спектра.

В работе исследуются энергетический спектр и процессы туннелирования электронов в вюртцитных нитридных структурах, содержащих Ti. Расчеты проведены методами модельного псевдопотенциала и матрицы рассеяния [3].

На рис. 1 приведен зонные спектры w-GaN и w-TiN. Также получен спектр w-InN.

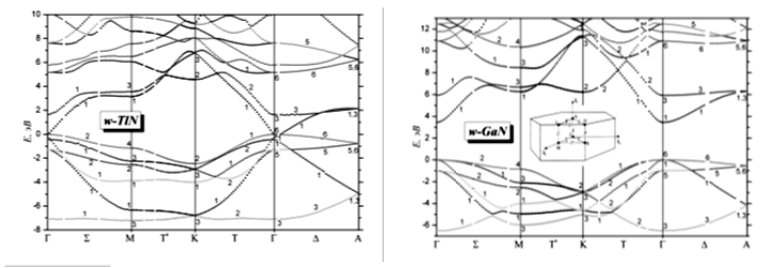


Рис. 1. Зонные спектры w-GaN и w-TiN

Полученные результаты для более изученных кристаллов $w\text{-GaN}$ и $w\text{-InN}$ сравниваются с экспериментальными данными и *ab initio* расчетами, в которых учтены квазичастичные поправки методом GW[4,8]. Можно отметить хорошее согласие теоретических результатов.

Зонная структура $w\text{-TiN}$ изучена недостаточно. В работе [2] зонный спектр $w\text{-TiN}$ рассчитывался методом LDA без учета квазичастичных поправок, что привело к существенному сужению запрещенной зоны (~2 эВ). Используя данные расчета [2], мы учли поправки метода GW и оценили истинную запрещенную зону $w\text{-TiN}$ – $E_g = -0,22$ эВ.

В работе получены концентрационные зависимости запрещенных зон в твердых растворах $w\text{-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, $w\text{-Ga}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$, $w\text{-In}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$. Для $w\text{-GaTiN}$ и $w\text{-InTiN}$ указаны концентрации Ti, при которых $E_g = 0$. Отметим нелинейный характер зависимости $E_g(x)$ в узкозонном растворе $w\text{-In}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$.

Также получена концентрационная зависимость эффективной массы электронов в Γ -долине раствора $w\text{-GaTiN}$. Для других растворов эффективная масса также уменьшается с ростом доли тяжелых атомов. Для малых концентраций ее зависимость от состава почти линейная: $m(x) = 0,24 - 0,11x$ для $w\text{-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$; $m(x) = 0,045 - 0,022x$ для $w\text{-In}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$.

Были получены зависимости электронных уровней в квантовых ямах от концентрации металлов для различной ширины ям. Разрывы зон на гетерограницах определялись согласно известному правилу: $\frac{\Delta E_c}{\Delta E_v} = \frac{3}{2}$. На границе $\text{GaN}/\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ разрыв зоны проводимости равен $\Delta E_c = 0,144$ эВ. Для гетеропары $\text{GaN}/\text{Ti}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ такой разрыв существенно больше ($\Delta E_c = 0,262$ эВ), что почти в 2 раза увеличивает глубину квантовых ям для электронов (и дырок). Результаты расчетов показывают, что при малых концентрациях тяжелых атомов в квантовых ямах $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}/\text{GaN}$, $\text{GaN}/\text{Ti}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}/\text{GaN}$ и $\text{InN}/\text{Ti}_x\text{In}_{(1-x)}\text{N}/\text{InN}$ шириной $1 \cdot c \div 7 \cdot c$ (c – постоянная решетки вдоль гексагональной оси) возникает лишь один электронный уровень. Увеличение концентрации тяжелых металлов приводит к возникновению второго электронного уровня в широкой квантовой яме. Например, в квантовых ямах, сформированных гетеропарами $\text{GaN}/\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$, $\text{GaN}/\text{Ti}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ и $\text{InN}/\text{Ti}_{0,1}\text{In}_{0,9}\text{N}$, два уровня наблюдаются при ширине больше $a = 7 \cdot c$, $a = 6 \cdot c$ и $a = 5 \cdot c$, соответственно.

На основе имеющихся данных построены схемы вышеуказанных квантовых ям и положение электронных уровней в них. Представлены узкие ямы ($a = 1 \cdot c$), в которых имеется единственный электронный уровень, лежащий у поверхности квантовой ямы, и квантовые ямы такой ширины ($a = 7 \cdot c$), в которых возникают два электронных уровня для всех гетеропар фиксированного состава ($x=0,1$). Видно, что в ямах на основе

гетероструктур, содержащих таллий, электронные уровни расположены глубже, чем в ямах основе гетероструктур, содержащих индий.

Установленные закономерности в зависимостях квантовых уровней от состава и ширины ям проявляются в процессах туннелирования электронов через барьерные структуры. Увеличение доли таллия в области квантовых ям приводит к сужению резонансных пиков, уменьшению времени электрон-дырочной рекомбинации. Это делает таллиевые нитридные структуры перспективными материалами для резонансно-туннельных диодов и оптических приборов ИК диапазона.

Литература

1. *Saidi-Houat N., Zaoui A., Ferhat M.* Structural stability of thallium-V compounds // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. Vol. 19, № 10. P. 106221 (18).
2. *Saidi-Houat N., Zaoui A., Belabbes A., Ferhata M.* Ab initio study of the fundamental properties of novel III-V nitride alloys $Ga_{1-x}Tl_xN$ // *Materials Science and Engineering B.* 2009. Vol. 162, № 1. P. 26–31.
3. *Гриняев С.Н., Разжувалов А.Н.* Резонансное туннелирование электронов в напряженных структурах $GaN/Ga_{1-x}Al_xN(0001)$ с учетом спонтанной поляризации и пьезоэффекта // *ФТТ.* 2001. Т 43, № 3. С. 529–535.
4. *Rubio A. et al.* Quasiparticle band structure of AlN and GaN // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 16. P. 11810–11816.
5. *Perlin P. et al.* III-V Semiconducting Nitrides: Physical Properties under Pressure // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Supplement 32-1, Part 1. P. 334–339.
6. *Yeo Y.C., Chong T.C., Li M.F.* Electronic band structures and effective - mass parameters of wurtzite GaN and InN // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83, № 3. P. 1429–1436.
7. *Lambrecht W.R.L. et al.* UV reflectivity of GaN: Theory and experiment // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51, № 19. P. 13516–13532.
8. *Bechstedt F., Furthmüller J., Ferhat M., Teles L.K., Scalfaro L.M.R., Leite J.R., Davydov V.Yu., Ambacher O., Goldhahn R.* Energy gap and optical properties of $In_xGa_{1-x}N$ // *Phys. stat. sol. (a).* 2003. Vol. 195, № 3. P. 628–633.
9. *Goldhahn R.* *Acta Phys. Polon. A* 104 (2003) 123.

Низкотемпературные вольт-амперные характеристики AlGaInP светодиодов

В.Л. Олейник¹, И.А. Прудаев¹, Ю.Л. Рябоштан², П.В. Горлачук²

¹Томский государственный университет, Томск

²ОАО «Научно-исследовательский институт «Полус»

им. М.Ф. Стельмаха», Москва

dozorx777@gmail.com

Low-temperature current-voltage characteristics of AlGaInP light-emitting diodes

V.L. Oleynik¹, I.A. Prudaev¹, Yu.L. Ryaboshtan², P.V. Gorlachuk²

¹Functional Electronics Laboratory, Tomsk State University, Tomsk

²JSC “M. F. Stelmakh Research Institute “Polyus”, Moscow

dozorx777@gmail.com

Светодиоды из AlGaInP широко используются в видимом диапазоне от зелено-желтой до красной длины волны [1]. Несмотря на высокий коммерческий успех этих светодиодов (внешний квантовый выход промышленных образцов достигает 40–60% [1]), влияние температуры на механизмы формирования прямых ветвей вольт-амперных характеристик (ВАХ) еще плохо изучено. Недавно было показано, что ВАХ светодиодов из AlGaInP имеют сложную форму, вызванную воздействием двух механизмов рекомбинации при $T = 210\text{--}390\text{ K}$ [2]. Также было заявлено, что при плотностях тока $j > 0,2\text{--}0,4\text{ A/cm}^2$, наблюдается ограничение тока, что возможно связано с сопротивлением контактов или пассивных областей светодиодов [2, 3].

В этой работе, мы измерили прямые ветви ВАХ двух красных светодиодов с разным количеством квантовых ям (10 и 20). Подробная конструкция светодиодных структур описана в [4]. Площадь светодиодного кристалла 1 мм^2 , ширина квантовой ямы $\sim 7\text{ нм}$, а толщина барьера $\sim 10\text{ нм}$. Активные области двух светодиодных образцов не были легированы (*i*-тип). Измерения проводились в статическом и импульсном режимах при температурах $T = 17\text{--}300\text{ K}$ с использованием криостата Janis, источника-измерителя Keithley 2636 и осциллографа LeCroy104Xs.

На рис 1 показано семейство ВАХ для разных температур. Было обнаружено, что прямые ветви ВАХ определяются безызлучательной и излучательной рекомбинацией носителей заряда, что соответствует предыдущим результатам [2]. При низких температурах ($T < 100\text{--}150\text{ K}$) мы наблюдали ограничение тока, которое приводит к повышению прямого

напряжения до 8–10 В (при токе $I = 300$ мА). Также ограничение тока приводит к резкому увеличению коэффициента идеальности до $n = 6–10$ в следующем уравнении:

$$I = I_0 \cdot \exp\left[\frac{e \cdot (U - I \cdot R)}{n \cdot k \cdot T}\right], \quad (1)$$

где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, R – последовательное сопротивление, $I_0 = I_0(T)$.

Аналогичное поведение ВАХ было обнаружено для светодиодов с множественными квантовыми ямами (МКЯ) на основе нитридов [5, 6].

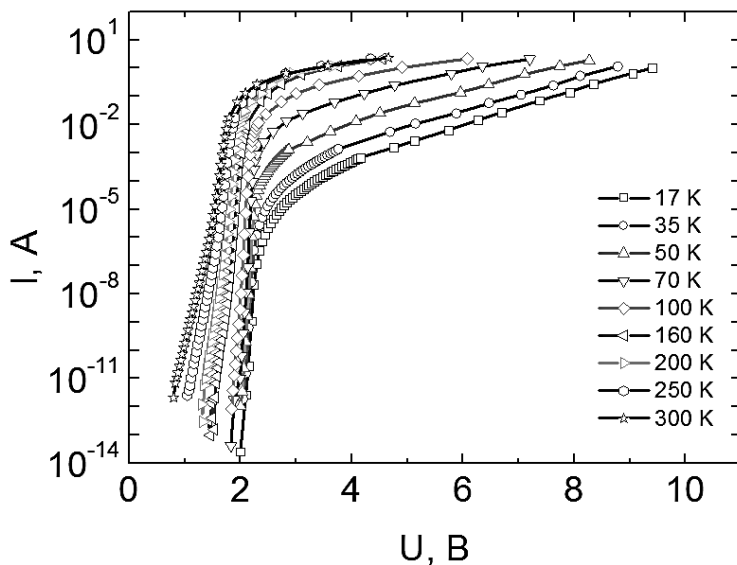


Рис. 1. Семейство прямых ВАХ светодиода из AlGaInP при различных температурах

Рис. 2 показывает, что при увеличении толщины активной области эффект ограничения тока становится сильнее. Этот неожиданный результат позволяет сделать вывод, что при низких температурах использование модели p - i - n -диода для описания ВАХ является некорректным. Новая модель транспорта носителей должна включать релаксацию носителей в квантовые ямы и прыжковой перенос носителей с малой подвижностью в области барьеров.

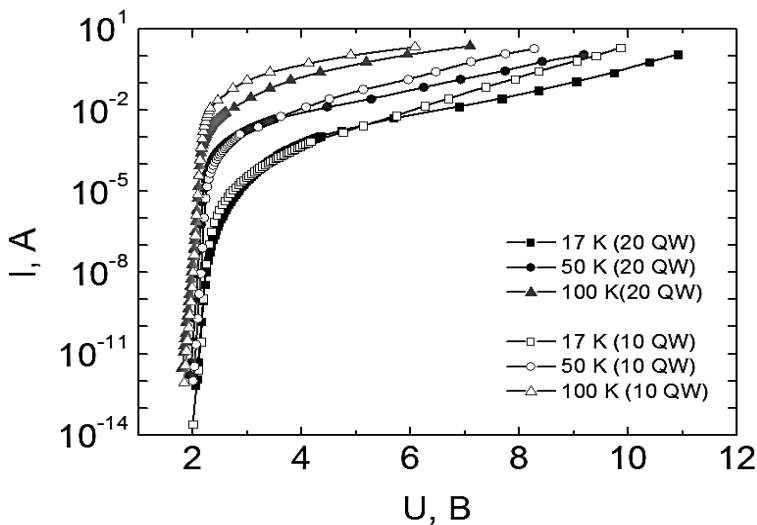


Рис. 2. Низкотемпературные ВАХ светодиодов из AlGaInP с различным числом квантовых ям

В основном перенос носителей в области МКЯ обеспечивается в процессе дрейфа при низких температурах. Такой случай схож с переносом в аморфных полупроводниках, где часто наблюдается накопление заряда инжектированных носителей.

Литература

1. Gessmann T.H., Schubert E.F. High-efficiency AlGaInP light-emitting diodes for solid-state lighting applications // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, № 5. P. 2203–2216.
2. Prudaev I.A., Skakunov M.S., Lelekov M.A. et al. Recombination Currents in Light-Emitting Diodes based on $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ Multiple Quantum Wells // *Russian Physics Journal*. 2013. Vol. 56, № 8. P. 898–901.
3. Jong-In Shim, Dong-Pyo Han, Hyunsung Kim, et al. Efficiency droop in AlGaInP and GaInN light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100, № 111106.
4. Marmalyuk A.A., Gorchak P.V., Ryaboshtan Yu.L. et al. Electroluminescence Spectra of “Red” LED AlGaInP / GaAs Structures // *Russian Physics Journal*. 2013. Vol. 56, № 8. P. 894–897.
5. Prudaev I.A., Ivonin I.V., Tolbanov O.P. Current limitation in A^3B^5 nitride light-emitting diodes under forward bias // *Russian Physics Journal* 2012. Vol. 54, № 12. P. 1372–1374.
6. Prudaev I.A., Golygin I.Yu., Shirapov S.B., et al. Influence of temperature on the mechanism of carrier injection in light-emitting diodes based on InGaN/GaN multiple quantum wells // *Semiconductors* 2013. Vol. 47, № 10. P. 1382–1386.

Исследование распределения электрического поля в светодиодах из AlGaInP методом зонда Кельвина

*В.Л. Олейник¹, И.А. Прудаев¹, Вад.А. Новиков¹,
Ю.Л. Рябоштан², П.В. Горлачук²*

¹ Томский государственный университет, Томск

² ОАО «Научно-исследовательский институт «Полус»

им. М.Ф. Стельмаха», Москва

dozorx777@gmail.com

Study of electric field distribution in AlGaInP light-emitting diode by Kelvin probe force microscopy

*V.L. Oleynik¹, I.A. Prudaev¹, Vad.A. Novikov¹,
Yu.L. Ryaboshtan², P.V. Gorlachuk²*

¹ Tomsk State University, Tomsk

² JSC “M. F. Stelmakh Research Institute “Polyus”, Moscow

dozorx777@gmail.com

Светодиоды из AlGaInP имеют сложную структуру, включающую множественные квантовые ямы (МКЯ), ограничивающие слои (n:conf, p:conf) и DBR (distributed Bragg reflector – распределенный отражатель Брэгга). Для такой последовательности слоев возникает нежелательный эффект ограничения тока в связи с значительным сопротивлением гетероструктур.

Для оптимизации светодиодной конструкции важно использовать метод измерения с высоким пространственным разрешением, такой как KPFM (Kelvin force probe microscopy – силовая микроскопия с зондом Кельвина). В этой работе представлены результаты исследования различных светодиодных структур с помощью KPFM. Структуры отличаются толщиной активной области, составом квантовых ям из AlGaInP и концентрацией радиационных дефектов.

Светодиодные образцы были выращены методом металлоорганической эпитаксии на *n*-GaAs подложке. Детальная конструкция светодиодных структур представлена в работе [1]. Недавно мы показали, что в этих структурах наблюдается ограничение тока [2]. Чтобы определить причину повышения сопротивления в работе измерялось качественное распределение потенциала в «красных» и «желтых» светодиодах из AlGaInP при различных приложенных напряжениях смещения. В этой работе мы использовали атомно-силовой микроскоп NTEGRA Prima (NT-

МДТ). Измерения проводились на плоскости спайности скола светодиодных образцов.

На рис 1 показаны одно и двумерные изображения потенциала, сканируемые зондом Кельвина от подложки из GaAs (левая сторона) до *p*-GaP (правая сторона). Рисунок соответствует равновесным условиям. Из рисунка видно, что разрешение КФПМ достаточно высоко, и можно увидеть единичные слои DBR с толщиной около 50 нм. Границы между толстыми соседними слоями соответствуют резким перепадам потенциала.

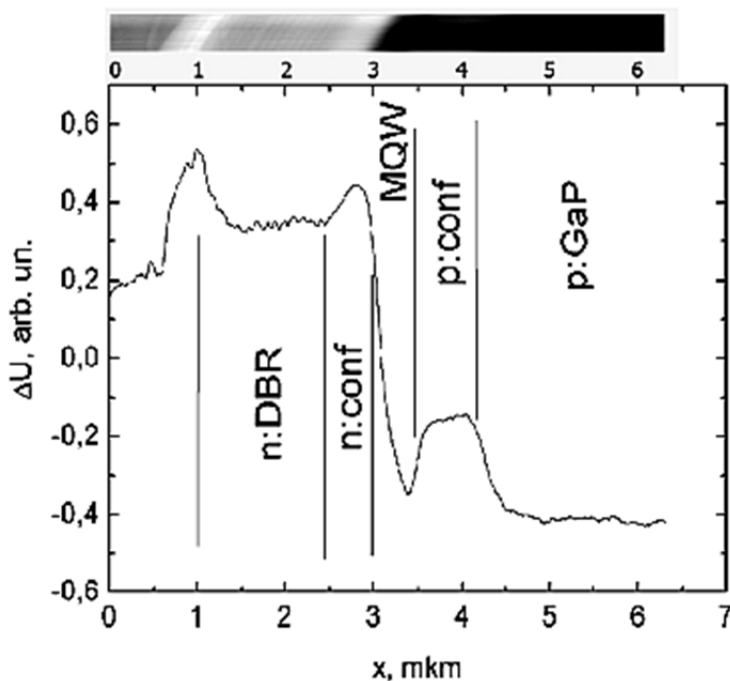


Рис. 1. Распределение потенциала в красном светодиоде из AlGaInP при условии равновесия

На рис. 2 показано качественное распределение электрического поля в светодиодах при различных приложенных напряжениях. Распределение получено путем дифференцирования экспериментальных данных КФПМ. Из экспериментальных результатов можно сделать вывод, что почти все напряжение, приложенное к области МКЯ ниже 1,5 В, падает на активной области. При более высоких напряжениях распределение электрического поля изменяется в ограничивающих слоях.

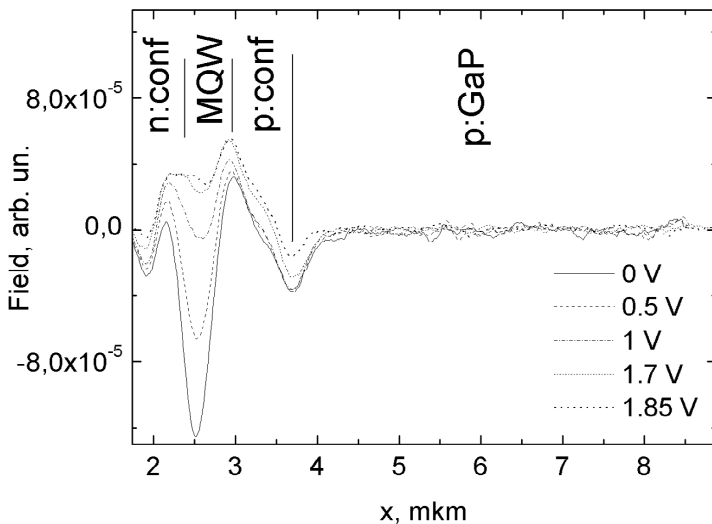


Рис. 2. Распределение электрического поля в красном светодиоде из AlGaInP при различных приложенных напряжениях

Возможно, именно это является причиной ограничения тока наблюдаемое в светодиодных структурах из AlGaInP [2]. Изучение различных светодиодов, показало, что для всех экспериментальных образцов наиболее значимым является последовательное сопротивление определяемое гетеропереходом p:conf/p:GaP, что согласуется с предыдущими результатами [3].

Литература

1. *Marmalyuk A.A., Gorlachuk P.V., Ryaboshtan Yu.L. et al.* Electroluminescence Spectra of “Red” LED AlGaInP/GaAs Structures // Russian Physics Journal. 2013 Vol. 56, № 8. P. 894–897.
2. *Prudaev I.A., Skakunov M.S., Lelekov M.A. et al.* Recombination Currents in Light-Emitting Diodes based on $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ Multiple Quantum Wells // Russian Physics Journal. 2013 Vol. 56, № 8. P. 898–901.
3. *Katzer Kl-D, Mertin W, Bacher G, Jager A, Streubel K* Voltage drop in an $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ light-emitting diode probed by Kelvin probe force microscopy // Appl. Phys. Lett. 2006 Vol. 89, № 103522.

Расчет характеристик гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge как структуры с промежуточной зоной

А.А. Пищугин

Томский государственный университет, г. Томск

E-mail: pisch@sibmail.com

Calculation of characteristics of Ge/Si heterostructures with Ge quantum dots as a intermediate band structure

A.A. Pishchagin

Tomsk State University, Tomsk

pisch@sibmail.com

Быстрый рост энергопотребления – одна из характерных особенностей технологической деятельности человека. Одним из путей развития энергетики будущего видится использование возобновляемых источников энергии. Среди альтернативных источников энергии наибольшие перспективы повсеместного внедрения имеет солнечная энергетика.

Для создания эффективных фотопреобразователей наиболее эффективно использовать материалы, которые обладают оптимальной шириной запрещенной зоны материала для поглощения максимального количества фотонов в спектральном диапазоне максимума солнечного излучения. Особый интерес представляет материал Si/Ge с квантовыми точками Ge.

В работе рассматривается приборная структура, в которой основной рабочей областью является Si с квантовыми точками Ge (рис. 1). Предполагается, что массив квантовых точек создает в запрещенной зоне полупроводника промежуточную зону [1].

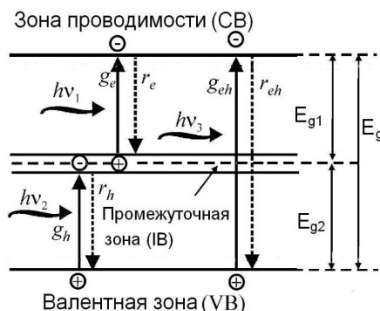


Рис. 1. Схематическое изображение зонной диаграммы структуры с промежуточной зоной [1]

Структура удовлетворяет следующим условиям:

1. При формировании массива квантовых точек формируется зона энергетических состояний, образованная энергетическими уровнями квантовых точек. Энергетическое положение промежуточной зоны в запрещенной зоне кремния определяется положением основного энергетического уровня изолированной квантовой точки, который зависит от ее размера и формы. Ширина образующейся промежуточной зоны определяется дисперсией размеров квантовых точек. Размер квантовых точек выбирается таким образом, что энергетическое положение промежуточной зоны соответствовало максимальной эффективности преобразования световой энергии.

2. Уровень Ферми пересекает промежуточную зону посередине, т.е. зона частично заполнена электронами. Можно считать, что поглощение фотонов с энергиями, меньшими, чем ширина запрещенной зоны происходит путем переходов электронов из валентной зоны в промежуточную и из промежуточной зоны в зону проводимости.

3. Заселенность носителями в каждой зоне описывается своим собственным уровнем Ферми.

4. Ширина образующейся промежуточной зоны такая, что можно пренебречь эффектами стимулированного излучения.

5. Волновые функции электронов в промежуточной зоне делокализованы, т.е. можно считать, что преобладающим процессом рекомбинации носителей заряда является излучательная рекомбинация.

Основными параметрами, описывающими структуру с промежуточной зоной, являются энергетические зазоры между разрешенными зонами и промежуточной зоной E_{g1} и E_{g2} , ширина промежуточной зоны σ , а также коэффициенты поглощения α_n и α_c , связанные с переходами носителей заряда через промежуточную зону. Например, при размерах квантовых точек ~ 20 нм и плотности их распределения $\sim 10^{10}$ см $^{-2}$ энергетические зазоры составляют $E_{g1} = 0.74$ эВ и $E_{g2} = 0.5$ эВ, а ширина промежуточной зоны – $\sigma = 50$ мэВ.

В работе рассмотрены многослойные p-i-n структуры и структуры с барьерами Шоттки, содержащие слои Si с квантовыми точками Ge и промежуточные слои i-Si. Моделирование структуры проводится в программном комплексе «Sentaurus TCAD». Для этих структур рассчитаны основные параметры, электрофизические и оптические характеристики.

Литература

1. *Marti A., Cuadra L., Luque A.* Design constraints of the quantum dot intermediate band solar cell // *Physica. E.* 2002 V. 14. P. 150–157.

Адсорбция и диффузия атомов щелочных металлов на поверхности Bi_2Se_3 : *ab initio*

A.G. Ryabishchenkova

Томский государственный университет, Томск
ryaange@gmail.com

Adsorption and diffusion of an alkali-metal adatoms on the Bi_2Se_3 surface: *ab initio*

A.G. Ryabishchenkova

Tomsk State University, Tomsk
ryaange@gmail.com

Топологические изоляторы (ТИ) привлекают значительное внимание в физике конденсированного состояния веществ из-за защищенных поверхностных состояний [1]. Эффект сильного расщепления типа Рашбы поверхностных состояний может обеспечить возможность применения ТИ для создания спиновых полевых транзисторов [2]. Такой эффект возникает при адсорбции атомов щелочных металлов на поверхности ТИ [3]. В экспериментальных работах [3,4] показано, что механизмы взаимодействия отдельных атомов щелочных металлов с поверхностью Bi_2Se_3 могут сильно различаться. Частичное исчезновение с поверхности атомов К [3] и Rb [4] в процессе отжига ($T = 400$ К) объясняется в первом случае термодесорбцией атомов с поверхности, а во втором – интеркаляцией в ван-дер-Ваальсовы промежутки Bi_2Se_3 . Поэтому необходимо исследование возможных позиций адсорбции и диффузии на поверхности.

В данной работе адсорбционные позиции атомов на поверхности определялись путем проведения *ab initio* расчетов в рамках метода проекционных плоских волн, реализованного в пакете VASP [5]. Для описания обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенно-градиентное приближение [6]. Исследование проводилось в пределе низких покрытий адсорбатов. В качестве возможных позиций адсорбции в рассмотрении принимались четыре возможные позиции: ГЦК-ямочная, ГПУ-ямочная, мостиковая и вершинная. Энергия адсорбции рассчитывалась по формуле: $E_{ads} = E_{X, \text{Bi}_2\text{Se}_3} - (E_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} + E_X)$, где $E_{X, \text{Bi}_2\text{Se}_3}$ и $E_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}$ – полные энергии системы с адсорбированным атомом (X – сорт адатома) и системы без адатома. E_X – энергия изолированного X атома. Поиска переходных состояний и энергетических профилей перемещений атомов

по поверхности использовался метод NEB (метод подталкивания упругой ленты) [7].

В результате проведенного исследования наиболее энергетически выгодными позициями адсорбции оказались ямочные позиции ГЦК и ГПУ типа. Вершинная позиция остается по энергии значительно более невыгодной для всех рассмотренных сортов атомов щелочных металлов.

Затем проведен расчет возможного пути миграции атомов по поверхности между найденными двумя адсорбционными позициями. Было обнаружено, что мостиковая позиция в данном случае является переходным состоянием для всех рассмотренных адсорбатов. Далее, на основе данных о переходных состояниях, были определены величины активационных барьеров. С увеличением размера атома от Li до Cs, энергия активации уменьшается от значения 322 мэВ до 110 мэВ.

Знание активационных барьеров позволяет оценить диффузионную длину атома, как функцию температуры [8]. Установлено, что при комнатной температуре, за время наблюдения равное одной минуте, рассчитанные диффузионные длины значительно превосходят величину постоянной решетки a , исследуемого материала. Так, значение диффузионной длины атома Li, которое является минимальным в указанных условиях, составляет 15 микрон. При комнатных температурах, вне зависимости от сорта адатома скорость диффузии по поверхности достаточно велика.

Литература

1. *Hasan M., Kane C.* Colloquium: Topological insulators // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82, № 4. P. 3045–3067.
2. *Datta S., Das B.* Electronic analog of the electro-optic modulator // *Appl. Phys. Lett.* 1990. T. 56, C. 665–667.
3. *Zhu Z.-H. et al.* Rashba Spin-Splitting Control at the Surface of the Topological Insulator Bi_2Se_3 . // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107, № 18. P. 186405.
4. *Bianchi M., Hatch R. et al.* Robust surface doping of Bi_2Se_3 by rubidium intercalation // *ACS Nano*. 2012. V. 6, № 8. P. 7009–7015.
5. *Kresse G., Furthmuller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54, № 16. P. 11169–11186.
6. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
7. *Jonsson H. et al.* Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions // *Berne B.J., Cicotti G., Coker D.F., eds.* Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. Singapore: World Scientific, 1998. P. 385–404.
8. *Miguel A. Gosalvez, Mikhail M. Otrokov, Nestor Ferrando, Anastasia G. Ryabishchenkova, Andres Ayuela, Pedro M. Echenique, Eugene V. Chulkov.* Low coverage surface diffusion in complex energy landscapes: Analytical solution and application to intercalation in topological insulators. 2014 15 c. // arXiv: 1402 5920.

Особенности топологического состояния в гетероструктуре $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{--PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$

Д.А. Самороков

Томский государственный университет, 634050, г. Томск
samorokovd@mail2000.ru

Features of topological state in $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{--PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ heterostructure

D.A. Samorokov

Tomsk State University, 634050, Tomsk
samorokovd@mail2000.ru

Одним из интенсивно развивающихся направлений физики твердого тела является поиск и исследование новых материалов, демонстрирующих уникальные электронные свойства. Использование таких материалов в высокотехнологичных отраслях промышленности, электроники, спинтроники позволит создать приборы нового поколения. К таким перспективным материалам относятся трёхмерные топологические изоляторы. Эти соединения, будучи диэлектриками или полупроводниками в объёме, на поверхности обладают поляризованными по спину металлическими состояниями, образующими конус Дирака [1]. Спиновый транспорт, обеспечиваемый электронами в этих состояниях, можно использовать в новых спинтронных и магнетоэлектрических приборах, которые по размеру будут значительно меньше современных устройств.

Одним из важнейших направлений исследования топологических изоляторов являются способы управления топологическим состоянием с помощью различных внешних воздействий. В связи с этим представляет интерес исследование гетероструктур, состоящих из топологического изолятора и обычного полупроводника [2]. Целью данной работы является теоретическое исследование поверхностных состояний в гетероструктуре, состоящей из плёнки полупроводника $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ на поверхности топологического изолятора Sb_2Te_3 . Расчёты, необходимые для выполнения поставленных задач, выполнены с помощью программного кода VASP. Для построения кристаллической структуры исследуемого соединения использованы экспериментальные данные [3, 4].

Топологический изолятор Sb_2Te_3 представляет собой кристалл с элементарной гексагональной ячейкой, содержащей 15 атомов. Атомные слои, параллельные основанию ячейки, группируются в пятислойные блоки [3]. Внутри блоков действуют преимущественно ионные и ковалентные связи, между ними – более слабые силы Ван-дер-Ваальса. Полу-

проводник $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ имеет аналогичную структуру за исключением того, что блоки, разделённые ван-дер-Ваальсовским промежутком, содержат семь атомных слоёв [4]. Параметры гексагональных решёток этих кристаллов указаны в табл. 1.

Таблица 1
Параметры гексагональных ячеек кристаллов Sb_2Te_3 и $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$

Соединение	a , Å	c , Å
Sb_2Te_3	4,25	30,25
$\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$	4,23	39,83

Гетероструктура Sb_2Te_3 – $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ моделируется в виде повторяющихся плёнок, разделённых слоем вакуума толщиной 10 Å. Плёнка представляет собой подложку из шести пятислойных блоков Sb_2Te_3 , над каждой поверхностью которой установлен один семислойный блок $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ (рис. 1).

В данной работе рассчитаны значения работы выхода и ширины запрещённой щели для кристалла Sb_2Te_3 и семислойной плёнки $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ (табл. 2). Исследуемый гетеропереход относится к разрывному типу (рис. 2). Плёнка $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ имеет работу выхода на 0,70 эВ больше, чем кристалл Sb_2Te_3 .

Таблица 2
Значения работы выхода и ширины запрещённой щели

Соединение	$A_{\text{вых}}$, эВ	E_g , эВ
Кристалл Sb_2Te_3	4,53	0,096
Плёнка $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$	5,23	0,385

Рассчитанные зонные спектры исследуемой гетероструктуры, поверхности Sb_2Te_3 и изолированной плёнки $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ изображены на рис. 4. Точка Дирака гетероструктуры находится в локальной энергетической щели в валентной зоне, в то время как точка Дирака кристалла Sb_2Te_3 находится в глобальной запрещённой щели. Конус Дирака гетероструктуры в окрестности уровня Ферми значительно шире по сравнению с Sb_2Te_3 за счёт более низкого расположения точки Дирака. Это означает, что топологическое состояние в гетероструктуре содержит большее число носителей заряда, чем соответствующее состояние в Sb_2Te_3 .

За счёт наличия плёнки $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ на поверхности Sb_2Te_3 появляются дополнительные состояния. В глобальной энергетической щели вблизи дна зоны проводимости объёмного спектра существует тривиальное поверхностное состояние. Его появление обусловлено спецификой взаимного расположения зонных спектров подложки и плёнки с учётом разности их работ выхода. При этом наличие плёнки $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ у поверхности

кристалла Sb_2Te_3 не приводит к появлению дополнительных металлических состояний.

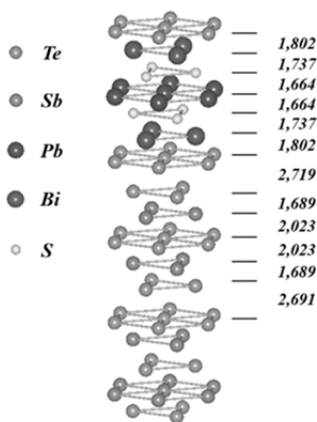


Рис. 1. Кристаллическая структура $PbBi_2S_2Te_2-Sb_2Te_3$. Справа указаны расстояния между слоями в ангстремах

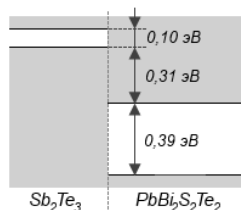


Рис. 2. Взаимное расположение запрещённых щелей компонентов исследуемой гетероструктуры

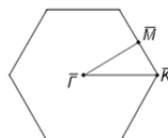


Рис. 3. Двумерная зона Бриллюэна гексагональной ячейки

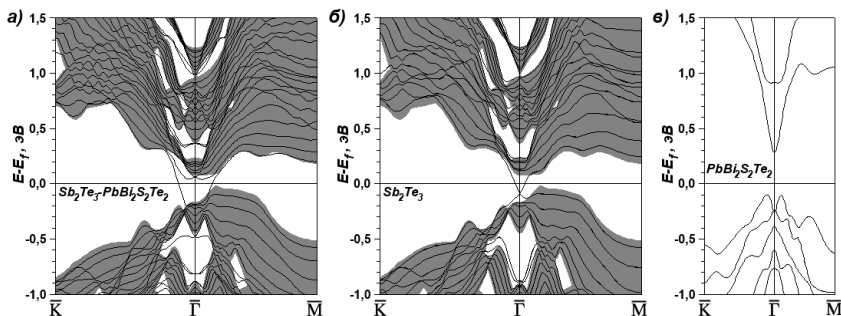


Рис. 4. Зонные спектры: *a* – гетероструктуры; *b* – поверхности кристалла Sb_2Te_3 ; *v* – семислойного блока $PbBi_2S_2Te_2$. Серый фон – проекция объёмного зонного спектра Sb_2Te_3

С целью уточнения локализации поверхностных состояний вблизи уровня Ферми было рассчитано распределение зарядовой плотности для этих состояний (рис. 5). Топологическое состояние в точке Дирака (точка «*b*» на рис. 5, *a*) локализовано преимущественно в плёнке $PbBi_2S_2Te_2$ с максимумом плотности вблизи интерфейса и имеет резонансный характер по причине близкого расположения к проекции объёмного зонного спектра

Sb_2Te_3 (рис. 4, а). В глобальной запрещённой щели топологическое состояние также локализовано в блоке $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$, но имеет выраженный максимум плотности вблизи поверхности гетероструктуры (рис. 5, в). Тривиальное состояние вблизи дна зоны проводимости (точка «з» на рис. 5, а) имеет резонансный характер и локализовано вблизи интерфейса, но имеет значительную плотность также и вблизи поверхности. Плотность этого состояния максимальна во внешнем пятислойном блоке Sb_2Te_3 .

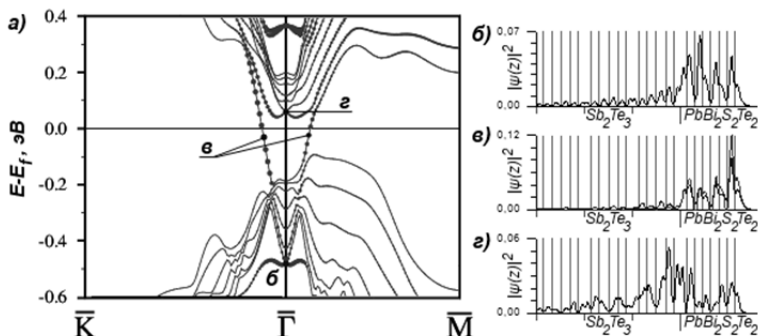


Рис. 5. а – зонный спектр исследуемой гетероструктуры. Размер красных кружков соответствует вкладу атомов $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ в данное состояние; б–г – распределение зарядовой плотности по блоку $\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$ и трём внешним блокам Sb_2Te_3 . Вертикальными линиями обозначены положения атомов; в – красный график соответствует состоянию на отрезке Г-К, синий – состоянию на отрезке Г-М

За счёт того, что плёнка имеет большую работу выхода по сравнению с подложкой, энергия топологического состояния, перешедшего из подложки в плёнку, уменьшилась. Это объясняет сдвиг точки Дирака в локальную щель валентной зоны.

Работа выполнена под руководством В.М. Кузнецова и Т.В. Меньшиковой. Расчёты проводились с помощью вычислительных комплексов «КРИСТАЛЛ» и «СКИФ-Subegia» (Томский государственный университет).

Литература

1. Qi X.-L., Zhang S.-C. The quantum spin Hall effect and topological insulators // *Physics Today*. 2010. Vol. 63. P. 33.
2. Wu G.F. et al. Tuning the vertical location of helical surface states in topological insulator heterostructures via dual-proximity effects // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 1233.
3. Шелимова Л. Е., Карпинский О. Г., Свечникова Т. Е. и др. Синтез и структура слоистых соединений в системах $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 12. С. 1440–1447.
4. Liu H., Chang L.L.Y. Lead and bismuth chalcogenide systems // *American Mineralogist* 1994. Vol. 79. P. 1159–1166.

**Поиск и исследование новых многокомпонентных
топологических изоляторов. $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_3$
и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$**

О.Ю. Силкина, И.В. Силкин, Е.В. Чулков
Томский государственный университет, 634050, Томск
olesya.silkina88@mail.ru

**Search and investigate of new multicomponent topological
insulators. $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_3$ and $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$**

O.Yu. Silkina, I.V. Silkin, E.V. Chulkov
Tomsk State University, 634050, Tomsk
olesya.silkina88@mail.ru

Новое научное направление в физике твердого тела, было открыто несколько лет назад и связано с исследованием топологических изоляторов (ТИ) [1, 2]. Интерес к этому классу материалов обусловлен перспективой их использования в принципиально новых приборах спинтроники [3] и квантовых компьютерах [4]. С точки зрения фундаментальной науки огромный интерес представляют и физические эффекты, возникающие при взаимодействии ТИ с ферромагнетиками и сверхпроводниками.

Особенность этих материалов заключается в том, что на их поверхности возникает проводящая зона электронных состояний с линейной дисперсией, формирующаяся из-за сильного спин-орбитального взаимодействия. Хотя сам материал в объеме, является диэлектриком. Эта зона электронных состояний топологически защищена симметрией обращения времени от обратного рассеяния на локальных искажениях и слабом беспорядке кристаллической решетки [2,5]. Таким образом, электроны в этих состояниях могут двигаться вдоль поверхности объемного материала без потери энергии. Из основных критериев пригодности ТИ, можно выделить два: высокая спиновая поляризация носителей заряда и широкая щель в объемном спектре кристалла. На данный момент наиболее пригодными материалами считаются Bi_2Se_3 [5] и серосодержащие четырех-компонентные материалы, такие как $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$ [6], спиновая поляризация которых достигает 80%, а запрещенная щель в спектре превышает 300 meV.

В данной работе мы представляем первопринципные расчеты электронной структуры четырех-компонентных селеносодержащих материалов $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ в гексагональной структуре.

Расчеты показали, что все три соединения являются сильными ТИ. Для соединения $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$, в точке Γ , размер запрещенной энергетической щели составил 450 meV, в точке A – 470 meV, а минимальная непрямая щель 310 meV. Дно зоны проводимости определяется точкой Γ , а потолок валентной зоны находится в направлении $A-L$. Для $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_3$, размер щели в точке Γ – 391 meV, в точке A – 469 meV, минимальная непрямая щель – 320 meV, она образована дном зоны проводимости в точке Γ и потолок валентной зоны в направлении $A-L$. В соединении $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ в точке Γ размер запрещенной энергетической щели составляет – 359 meV, в точке A – 469 meV, а минимальная непрямая щель образованная дном зоны проводимости в точке Γ и потолком валентной зоны в направлении $A-L$ составляет 160 meV. Максимальная спиновая поляризация носителей заряда для всех соединений оказалась на уровне 80%. Таким образом, все три соединения, могут быть использованными для практического применения.

Литература

1. *Bernevig B.A., Hughes T.L., and Zhang S.-C.* // Science. 2006. № 314. P. 1757.
2. *Fu L., Kane C.L., and Mele E.J.* // Phys. Rev. Lett. 2007. № 98. P. 106803.
3. *Yokoyama T., Tanaka Y., and Nagaosa N.* // Phys. Rev. Lett. 2009. № 102. P. 166801.
4. *Fu L. and Kane C.L.* // Phys. Rev. Lett. 2008. № 100. P. 096407.
5. *Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L. et al.* // Nature Phys. 2009. № 5. P. 438.
6. *Силкин И.В., Меньшикова Т.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. № 96. С.352 [JETP Lett. 2012. № 96. P. 322]

Первопринципное изучение электронной структуры BiTeI под давлением

А.А. Шапошников

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

Ab-initio investigation of electron structure of BiTeI under pressure

A.A. Shaposhnikov

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

Одним из приоритетных направлений исследований в современной физике твердого тела является изучение топологических изоляторов (ТИ). Этот класс материалов уникален тем, что ТИ, являясь диэлектриками в объеме, могут проводить поверхностный ток. Проводящие свойства поверхности обусловлены наличием расщепленного по спину топологического состояния с дисперсией дираковского типа, которые возникают в результате инвертирования краев запрещенной щели из-за сильного спин-орбитального взаимодействия. Данное спин-расщепленное поверхностное состояние топологически защищено симметрией в отношении обращения времени от обратного рассеяния на дефектах. Это свойство является отличительной чертой ТИ и делает перспективной возможность их использования для создания спинтронных устройств с малой диссипацией тока.

Активно исследуемое в настоящее время соединение BiTeI является полупроводником, в котором обнаружено так называемое гигантское спиновое расщепление электронных состояний, как в объеме, так и на поверхности [1–3]. Этот эффект обусловлен отсутствием центра инверсии кристаллической решетки BiTeI. В [4] для BiTeI была теоретически показана возможность перехода из фазы тривиального изолятора в топологическую фазу под давлением в диапазоне 1.7–4.1 ГПа. Позже в [5] методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии был подтвержден, предсказанный ранее, переход в топологическую фазу для BiTeI. Однако в [4] такой переход был зарегистрирован при давлениях 2.0–2.9 ГПа. Также было получено, что в этом же диапазоне давлений отношение параметров решетки c/a имеет минимум. Помимо этого в [6] при помощи инфракрасной и рамановской спектроскопии было показано, что при ~9 ГПа в BiTeI происходит структурный переход. Однако, структура

фазы высокого давления на сегодняшний день неизвестна, хотя и предполагается монокристаллической [7].

В данной работе, теоретически исследовано влияние всестороннего сжатия на параметры решетки и электронную структуру BiTeI . Это соединение представляет собой тройную систему с гексагональной структурой (пространственная группа $P3m1$, № 156). С экспериментально установленными параметрами решетки $a = 4.3392 \text{ \AA}$, $c = 6.854 \text{ \AA}$. В то время как BiTeCl относится к пространственной группе $P3m1$, № 164, с параметрами $a = 4.2662 \text{ \AA}$, $c = 6.487 \text{ \AA}$. Поскольку точная структура фазы высокого давления BiTeI в настоящее время не выяснена, рассмотрение модели перехода BiTeI в решетку родственного ему BiTeCl представляется весьма интересным.

Расчет электронной структуры проводился в рамках формализма функционала электронной плотности, реализуемого в программном коде VASP. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение, взаимодействие между ионными ядрами и валентными электронами описывалось с помощью метода плоских проекционных волн. Гамильтониан содержал скалярно-релятивистские поправки, спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации. Для интегрирования по зоне Бриллюэна была использована сетка k -точек плотностью $6 \times 6 \times 6$. Для определения параметров структуры под давлением проводилась оптимизация по объему, форме ячейки и по ионным позициям. Критерием сходимости являлись силы на атомах ($< 10^{-5} \text{ эВ/\AA}$). Диапазон давлений составлял 0–20 ГПа с шагом в 1 ГПа. Как для «родной» ячейки BiTeI , так и для модельной «хлоридной» ячейки (т. е. ячейки типа BiTeCl), в качестве исходных использовались экспериментальные параметры, установленные в [8].

Структурные данные, полученные в результате оптимизации под давлением, хорошо воспроизводят экспериментальные зависимости величин a , c и c/a от давления, полученные в [5]. Характерный минимум на зависимости отношения параметров решетки c/a достигается при давлении ~ 4 ГПа, что несколько больше величины, найденной в эксперименте, и связано с переоценкой параметров решетки в рамках GGA функционала. Анализ орбитального состава состояний объемного спектра показал, что при давлениях 2–4 ГПа происходит сближение краев запрещенной щели с последующим их инвертированием свидетельствующее о переходе в топологическую фазу. Также установлено, что при давлении свыше 11 ГПа BiTeI представляет собой полуметалл.

Расчет энтальпии «родной» и модельной «хлоридной» ячейки показал, что структурный переход происходит при давлении ~ 10 ГПа, что

хорошо согласуется с экспериментальными данными (~9 ГПа), описанными в [6]. Таким образом, вполне вероятно, что структура фазы высокого давления BiTeI совпадает со структурой родственного соединения BiTeCl или близка к ней.

Литература

1. *Ishizaka K., Bahramy M.S., Mukarawa H. et al.* Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI // Nature Mater. 10. 521 (2011).
2. *Eremeev S.V., Nechaev I.A., Koroteev Yu.M. et al.* Ideal Two-Dimensional Electron Systems with a Giant Rashba-Type Spin Splitting in Real Materials: Surfaces of Bismuth Tellurohalides // Phys. Rev. Lett 108. 246802 (2012)
3. *Landolt G., Eremeev S.V., Koroteev Yu.M. et al.* Disentanglement of Surface and Bulk Rashba Spin Splittings in Noncentrosymmetric BiTeI // Phys. Rev. Lett 109, 116403 (2012)
4. *Yang B.J., Arita R., Nagaosa N.* Emergence of non-centrosymmetric topological insulating phase in BiTeI under pressure // Nature Communications. 3. 679 (2012).
5. *Xi X., Ma Ch., Liu Zh. et al.* Signatures of a Pressure-Induced Topological Quantum Phase Transition in BiTeI // Phys. Rev. Lett. 111. 155701 (2013).
6. *Tran M.K., Levallois J., Lerch P. et al.* Infrared- and Raman-Spectroscopy Measurements of a Transition in the Crystal Structure and a Closing of the Energy Gap of BiTeI under Pressure // Phys. Rev. Lett 112. 047402 (2014).
7. *Поносов Ю.С., Кузнецова Т.В., Терещенко О.Е. и др.* Динамика решетки BiTeI при высоких давлениях // Письма в ЖЭТФ. Т. 98, вып. 9. С. 626–630.
8. *Shevelkov A.V., Dikarev E.V., Shpanchenko R.V., Popovkin B.A.* // J. Sol. St. Chem. 114. 379 (1995).

Исследование свойств поверхностных состояний и состояний краёв запрещённой щели в топологическом изоляторе Bi_2Te_3

И.А. Швец, И.П. Русинов, Е.В. Чулков
Томский государственный университет, 634050, Томск
shvets_ia@mail.ru

Investigation of surface states and bulk gap edge states properties in topological insulator Bi_2Te_3

I.A. Shvets, I.P. Rusinov, E.V. Chulkov
Tomsk State University, 634050, Tomsk
shvets_ia@mail.ru

Топологические изоляторы (ТИ) в настоящее время являются широко изучаемым классом материалов. Интерес к ним вызван возможностью их применения спинтронике, а также вследствие их уникальных физических свойств [1]. В объёме данных материалов состояния, образующие края запрещённой щели, являются инвертированными из-за влияния спин-орбитального взаимодействия. За счёт этого на поверхности данных материалов индуцируются спин-поляризованные поверхностные состояния металлического типа, также именуемые дираковскими.

Большинство теоретических исследований ТИ основаны на теории функционала электронной плотности (ТФЭП). Важным её недостатком является недооценка величины энергетической щели в полупроводниковых материалах вследствие приблизительного учёта многочастичных эффектов. В случае ТИ это приводит также к неверному описанию дисперсии состояний краёв запрещённой щели, что вызвано связью дисперсии указанных состояний и ширины щели вследствие упомянутого инвертирования её краёв. Это, в свою очередь, сказывается на дисперсии дираковских состояний и на свойствах их поляризации.

Недавние экспериментальные исследования зависимости свойств поверхностных состояний от волнового вектора [2] позволяют сделать вывод, что имеющиеся теоретические исследования, основанные как на ТФЭП, так и на \mathbf{kp} -методе, переоценивают s_z компоненту спина приблизительно в два раза. Предполагается, что такое расхождение связано со значительным влиянием многочастичных эффектов на формирование данной величины, которые недостаточно учитываются в рамках данных методов.

В представляемой работе в рамках ТФЭП при использовании имеющихся приближений для обменно-корреляционного функционала исследу-

довалась связь ряда наиболее важных для изучения свойств, характеризующих ТИ: ширины запрещённой щели в объёме данного соединения, дисперсии состояний её краёв, дисперсии спин-поляризованных дираковских состояний, зависимость спиновой поляризации от величины волнового вектора. Данное исследование было проведено на примере Bi_2Te_3 одного из наиболее изученных соединений, принадлежащих к данному классу соединений. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) на примере широко применяемого PBE [3] функционала и приближение локальной плотности (LDA) на примере PW91 [4] функционала.

Расчеты показали, что в плоскости отражения зоны Бриллюэна в случае GGA и LDA приближений ширина прямой запрещенной щели принимает значения 129 мэВ и 107 мэВ, соответственно, что существенно ниже экспериментально полученных значений (220 ± 20 мэВ). В точке Γ щель достигает значений 321 мэВ и 344 мэВ. Важно отметить, что точка Дирака расположена ниже максимума валентной зоны на 109 мэВ и 139 мэВ, который локализован в обоих случаях в окрестности точки (0.34;0.42), записанной в базисных векторах обратной решетки. Область инверсии и характер дисперсии дираковского состояния при этом изменяются незначительно. Расчет компонента спина s_z для дираковского состояния показал, что при удалении от точки Γ в направлении $\Gamma-K$ ее величина составляет порядка 60% от значений, получаемых в рамках $\mathbf{k}\mathbf{p}$ теории, что хорошо согласуется с экспериментом.

Литература

1. *Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang* Topological insulators and superconductors // Rev. Mod. Phys. 2011. Vol. 83. P. 1057–1110.
2. *Nomura M., Souma S., Takayama A., Sato T., Takahashi T., Eto K., Kouji Segawa, Yoichi Ando* Relationship between Fermi-Surface Warping and Out-of-Plane Spin Polarization in Topological Insulators: a View from Spin spin- and angle-resolved photoemission // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89. P. 045134-1 – 045134-2.
3. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
4. *Perdew J.P., Wang Y.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 13244–13245.

Научное издание

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Сборник материалов
XIV Российской научной студенческой конференции**

*13–15 мая 2014 г.
Томск, Россия*

Компьютерная верстка А.И. Лелююр
Дизайн обложки Л.Д. Кривцова

Подписано к печати 28.04.2014 г. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 9,5.

Тираж 100 экз. Заказ № 328.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28

ISBN 978-5-9462-1445-2

