

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ XV РОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ СТУДЕНЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

18–20 мая 2016 г., г. Томск, Россия

Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2016

УДК 539.2; 539.9; 537

ББК 22.37

Ф503

Организаторы:

- Томский государственный университет
- Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ
- Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
- Институт сильноточной электроники СО РАН
- Институт физики полупроводников СО РАН

Редакционная коллегия:

канд. физ.-мат. наук В.А. Новиков; д-р физ.-мат. наук, профессор И.В. Ивонин;
канд. физ.-мат. наук И.А. Дитенберг; канд. физ.-мат. наук А.А. Тухфатуллин;
д-р физ.-мат. наук Ю.Ю. Эрвье; мл. науч. сотр. К.В. Гриняев

Физика твердого тела : сб. материалов
Ф503 XV Российской научной студенческой конференции
(18–20 мая 2016 г., г. Томск, Россия). – Томск : Издательский
Дом Томского государственного университета, 2016. – 276 с.

ISBN 978-5-94621-561-9

Сборник содержит материалы, представленные студентами, аспирантами и молодыми учеными на XV Российской научной студенческой конференции по физике твердого тела. Тематика конференции посвящена исследованию электронного строения, кристаллической структуры, фазовых переходов, электрофизических, поверхностных, оптических и механических свойств твердого тела.

Для широкого круга исследователей, занимающихся проблемами физики твердого тела.

УДК 539.2; 539.9; 537

ББК 22.37

СЕКЦІЯ 1. ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

Способ повышения прочности аустенитных сталей

С.А. Аккузин

Национальный исследовательский
Томский государственный университет, 634050, г. Томск
E-mail: s.a.akkuzin@gmail.com

A method for increasing the strength of austenitic steels

S.A. Akkuzin

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: s.a.akkuzin@gmail.com

Аустенитные нержавеющие хромоникелевые стали 08X18H10T и 02X17H14M3 являются широко распространенными материалами и применяются во многих отраслях промышленности. Эти стали обладают отличной коррозионной стойкостью и высокой пластичностью в закаленном состоянии, но при этом они имеют невысокие прочностные свойства (предел текучести 200–340 МПа). Повышение прочностных свойств указанных сталей возможно за счет формирования субмикроструктурных состояний, используя методы интенсивной пластической деформации или различные термомеханические обработки.

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа (РСА) и измерений удельной намагниченности исследованы изменения структуры и фазового состава аустенитных сталей 08X18H10T и 02X17H14M3 в процессе термомеханических обработок. Изучение прочностных свойств осуществляли методом активного растяжения, используя образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $13 \times 2 \times 1$ мм.

Термомеханическая обработка проводилась в два этапа: низкотемпературная деформация и последующая теплая деформация. Перед деформацией образцы закачивали в воду после выдержки 1100°C 1 час. В исходном состоянии объемное содержание аустенита составляло $\sim 100\%$, средний размер зерна ~ 40 мкм. Начальный размер образцов $\sim 30 \times 20 \times 12$ мм.

В отличие от методов интенсивной пластической деформации [1] в настоящей работе использованы относительно малые степени деформации прокаткой ($\epsilon < 1$, ϵ – логарифмическая деформация). Низкотемпературную деформацию осуществляли прокаткой $\epsilon \approx 10\text{--}20\%$ при температуре жидкого азота $T = -196^\circ\text{C}$ за несколько проходов. Перед помещением в прокатный стан и между проходами образцы выдерживали в жидком азоте. После проведения низкотемпературной прокатки образцы отогревались до комнатной температуры. Последующую теплую деформацию $\epsilon \approx 25\text{--}40\%$ осуществляли при температуре $T = 600^\circ\text{C}$. После выхода из прокатного стана образцы закачивали в воду.

Согласно данным РСА и магнитным измерениям в стали 08X18N10T низкотемпературная деформация приводит к развитию ($\gamma \rightarrow \alpha'$) и ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) мартенситных превращений. Объемное содержание α' -мартенсита после низкотемпературной деформации составляет ~55%, а ε -мартенсита не превышает 5% (таблица). Электронно-микроскопические исследования показали формирование преимущественно двухфазной $\gamma + \alpha'$ субмикроструктурной ламельной структуры, состоящей из микродвойников аустенита, пакетного α' -мартенсита и небольшого количества пластин ε -мартенсита.

Теплая деформация при $T = 600^\circ\text{C}$ после низкотемпературной прокатки приводит к обратному ($\alpha' \rightarrow \gamma$) мартенситному превращению. Объемная доля аустенита увеличивается до 72% (таблица). Следует отметить, что ε -мартенсит не обнаруживается, что может свидетельствовать о превращении его в аустенит. Для данного состояния характерна ламельная преимущественно аустенитная структура, в которой наблюдаются пластины нескольких направлений (рис. 1, а). Полученные ламели имеют размер ~200–300 нм. Внутри ламелей обнаруживаются микро- и нанодвойники деформации, а также высокая плотность дислокаций.

Фазовый состав и прочностные свойства сталей

Состояние стали	Марка стали	α' , %	ε , %	γ , %	$\sigma_{0.1}$, МПа	σ_B , МПа
НД*	08X18N10T	55	≤ 5	≥ 40	925	1110
НД + ТД**	08X18N10T	28	0	72	1250	1310
НД + ТД	02X17N14M3	≤ 3	5	≥ 92	1130	1290

Примечание. НД* – низкотемпературная деформация; ТД** – теплая деформация.

Благодаря более высокой стабильности стали 02X17N14M3 низкотемпературная деформация не приводит к интенсивному ($\gamma \rightarrow \alpha'$) мартенситному превращению (по сравнению со сталью 08X18N10T). Для указанного состояния характерна ламельная аустенитная структура, содержащая множественные микро- и нанодвойники деформации нескольких ориентаций, отдельные пластины α' - и ε -мартенсита.

Последующая теплая деформация, как в случае стали 08X18N10T, способствует обратному ($\alpha' \rightarrow \gamma$) мартенситному превращению. При этом, согласно данным РСА, объемная доля α' -мартенсита $\leq 3\%$ (таблица). Кроме того, было обнаружено незначительное содержание карбида $M_{23}C_6$.

После теплой деформации наблюдается субмикроструктурная преимущественно аустенитная структура, состоящая из ламелей нескольких ориентаций (рис. 1, в). Между ламелями обнаружены двойниковые и близкие к ним высокоугловые разориентации.

Испытания на растяжение показали, что после термомеханической обработки, включающей низкотемпературную и последующую теплую деформации, предел текучести стали 08X18H10T составляет ≈ 1250 МПа, а стали 02X17H14M3 ≈ 1130 МПа соответственно (см. таблицу). Полученные прочностные свойства превышают исходные значения в 3–6 раз.

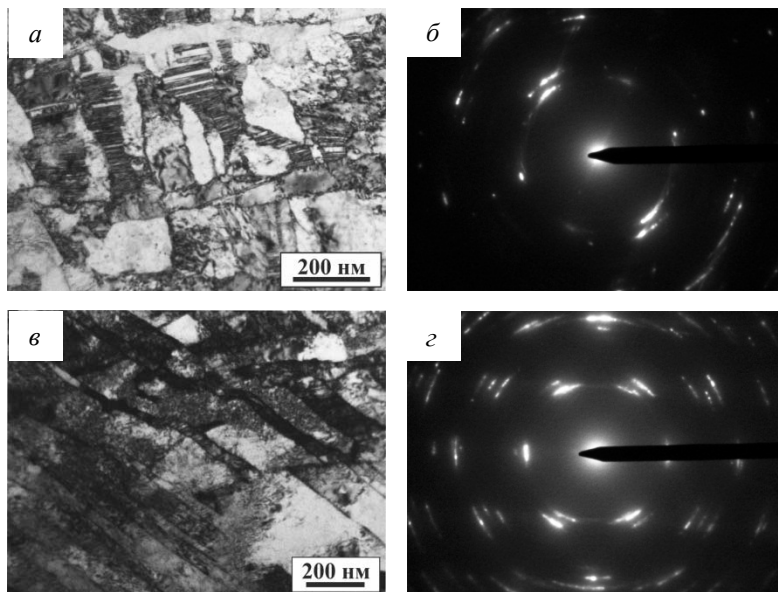


Рис. 1. Микроструктура сталей 08X18H10T (а, б) и 02X17H14M2 (в, г) после НД + ТД: а – светопольное изображение; б – соответствующая микродифракционная картина; в – светопольное изображение; г – соответствующая микродифракционная картина.

Таким образом, в результате низкотемпературной и последующей тепловой деформации в хромоникелевых аустенитных сталях 08X18H10T и 02X17H14M3 сформирована субмикроструктурная аустенитная структура с высокими прочностными свойствами.

Литература

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М. : Академкнига, 2007. 398 с.

Модификация поверхности пористого никелида титана при СВС под влиянием примесных газов

К.В. Алмаева, Ю.Ф. Ясенчук, Н.В. Артюхова

Национальный исследовательский

Томский государственный университет, 634050, г. Томск

E-mail: kseni_ya_almaeva@mail.ru

Surface modification of porous niti in shs under the influence of impurity gases

K.V. Almaeva, Yu.F. Yasenchuk, N.V. Artyukhova

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: kseni_ya_almaeva@mail.ru

В настоящее время сплавы на основе никелида титана, в том числе пористые, являются наиболее яркими представителями класса материалов с памятью формы. Они проявляют высокие физико-механические и электрохимические свойства, биохимическую и биомеханическую совместимость с живыми тканями организма [1, 2].

Световой микроскопией и РЭМ были исследованы образцы, полученные методом 1 и методом 2. Первый метод СВС (метод 1) – метод с закрытым реактором, второй метод СВС (метод 2) – с проточным реактором. При методе 2 задавали начальную температуру синтеза, исходя из анализа микроструктуры образцов метода 1 и известных термограмм горения [1].

Из 6 фрагментов, вырезанных из единой пористой заготовки никелида титана, полученной методом 1 СВС, выделили четыре характерные температурные зоны. В каждом из образцов №1–№6 наблюдали различные структуры, характерные для различных температурных зон горения. Различные начальные температуры привели к формированию различных макроструктур и фазовых структур в каждом образце из-за большого градиента температуры в шихте в момент начала синтеза. Для того чтобы проверить соответствие начальных температур синтеза и фазовых структур в образцах, полученных по методу 1, дополнительно провели серию экспериментов по методу 2, в которых каждый образец получали, поджигая при определенной индивидуальной температуре.

Главным отличием микроструктуры образцов, полученных методами 1 и 2, является соотношение перекристаллизованных и неперекристаллизованных перитектических зон. В образцах, полученных по методу 2, практически не обнаружено зон перекристаллизации областей дендритной ликвации. Это свидетельствует о недостаточности тепла в зоне структурирования для отжига первичной структуры сплава, полученной в результате

СВС по методу 2. С целью выяснения возможности перекристаллизации перитектических структур, 6 образцов, полученных по методу 2, дополнительно были подвергнуты отжигу в вакуумной печи при 1000°C в течение 35 мин.

В процессе отжига в вакуумной печи образцов, полученных по методу 2, произошла перекристаллизация фаз Ti_2Ni и TiNi , в результате которой области дендритной ликвации преобразовались во вторичный твердый раствор с расположенными в нем вторичными кристаллами. После отжига дендриты и перитектику в образцах не обнаружили. При этом междендритная фаза (Ti_2Ni) образовала вторичные кристаллы, а дендриты – вторичный твердый раствор (рис.1).

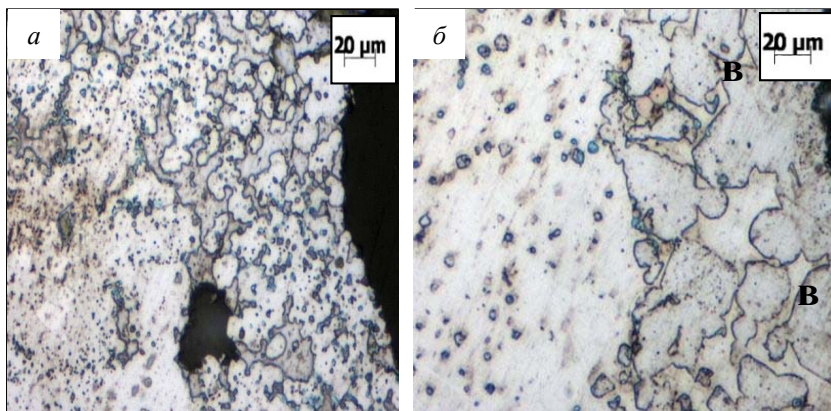


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя в пористом сплаве: *а* – до отжига; *б* – после отжига; Д – дендриты; В – вторичные кристаллы

Проведенное сравнительное исследование пористых сплавов, полученных двумя методами СВС с различной схемой заполнения реактора инертными газами, позволило выявить разницу в микроструктуре продуктов реакции. Установлено, что различия в микроструктуре в основном связаны с процессами теплообмена в волне горения и процессами перекристаллизации под действием газов. Общепринятая кондуктивная теория СВС предполагает кондуктивный механизм передачи тепла в волне горения и не учитывает влияния примесного газовыделения [3]. Предполагается, что, во-первых, основным физико-химическим процессом, определяющим скорость распространения фронта горения, является теплопроводность; во-вторых, ширина зоны прогрева и зоны реакции намного превышает размер отдельных частиц, из которых состоит исходная смесь. На практике размеры зон прогрева и реакции некоторых СВС-систем часто сопоставимы с

размерами частиц крупнодисперсного компонента. Поэтому допускать упрощения тепловой гомогенности таких СВС-систем, в том числе и для системы Ti–Ni, некорректно, так как примесные газы, выделяющиеся в волне горения, способны влиять на движение расплава, скорость процесса и структуру конечного продукта синтеза [4, 5].

Сравнение позволило сделать вывод о том, что теплового вклада фильтрующихся газов хватает на формирование зон дендритной ликвации вблизи пор, но недостаточно для прохождения перекристаллизации этих зон. Таким образом, проточный метод наполнения реактора газом приводит к большим тепловым потерям и более быстрому охлаждению слитка, чем в закрытом реакторе. Поскольку дендритная ликвация приводит к появлению межфазной границы TiNi–Ti₂Ni, которая является местом зарождения трещин при разрушении сплава, можно сказать, что с точки зрения прочности пористых слитков проточный метод СВС является менее предпочтительным.

Литература

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск : Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Томск : Изд-во МИЦ, 2011. Т. 1. 534 с.
3. Мержанов А.Г. Теория «безгазового» горения // Archiwum Procesow Spalania. 1974. Т. 5, № 1. С. 17–39.
4. Вершинников В.И., Филоненко А.К. О зависимости скорости «безгазового» горения от давления // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 42–47.
5. Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Лавренчук Г.В. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Горение конденсированных и гетерогенных систем : материалы VI Всерос. симп. по горению и взрыву. Черноголовка, 1980. С. 74–77.

**Исследование процессов активации, сорбции
и накопления водорода в порошке чистого титана
при различных параметрах наводороживания
из газовой среды**

М.Н. Бабихина, В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск

E-mail: m.babihina@mail.ru, victor31479@mail.ru

**Investigation of activation, sorption and accumulation
processes in pure titanium powder at different parameters
of gas-medium hydrogenation**

M.N. Babihina, V.N. Kudiiarov

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk

E-mail: m.babihina@mail.ru, victor31479@mail.ru

Материалы-накопители водорода (МНВ) являются основным материалом исследований водородной энергетики, разработка которых является основной и первоочередной задачей. Однако при разработке МНВ важным фактором является подбор оптимального состава и параметров синтеза, который осуществляется на основе данных о взаимодействии водорода с полученными материалами. Высокие скорости сорбции и десорбции, короткое время активации и циклическая стабильность являются основными критериями, предъявляемыми к МНВ [1]. Для оценки данных критериев необходимо производить наводороживание синтезированных МНВ из газовой среды. Существенную роль во взаимодействии водорода с материалами играют такие параметры, как температура в реакционной камере и подаваемое давление [2]. В настоящей работе отработана методика наводороживания порошковых МНВ (для отработки методики выбран порошок чистого титана, так как в дальнейшем планируется синтез и изучение МНВ на основе титана) и проведена оценка влияния параметров наводороживания на время активации, скорость сорбции и абсолютную концентрацию водорода в порошке.

Литература

1. *Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А.* Сплавы-накопители водорода : справочник. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
2. *Schlapbach L., Züttel A.* Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 353–358.

Влияние серебра на мартенситные превращения сплавов на основе никелида титана

Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, В.Э. Гюнтер

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: gat27@mail.ru

Effect of silver on martensite transformation of TiNi-based alloys

G.A. Baigonakova, E.S. Marchenko, V.E. Gunther

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: gat27@mail.ru

Важным направлением в усовершенствовании имплантатов из никелида титана является введение в сплав Ag. Присутствие серебра в никелиде титана может оказать положительное антибактериальное влияние в структуре материала имплантата.

Проведено исследование мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана $Ti_{50}Ni_{49,7-x}Mo_{0,3}Fe_{0,2}Ag_x$, легированных до 1,5 ат. % Ag. Показана роль электронного фактора при формировании структуры твердого тела. На основе анализа температурных зависимостей кривых электросопротивления построена диаграмма мартенситных превращений (Ti, Ni, Mo, Fe)Ag.

В сплаве TiNi основными сплавообразующими элементами являются переходные металлы с электронными конфигурациями: Ti – $[Ar]3d^24s^2$, Ni – $[Ar]3d^84s^2$. При легировании никелида титана атомами Ag – $[Kr] 4d^{10} 5s^1$ с полностью заполненной $4d$ полосой и с 1 электроном на $5s$ полосе значительное изменение электронной подсистемы будет происходить только при попадании атомов Ag в систему со свободной d полосой. В двойной системе Ti-Ag (Ti – $[Ar] 3d^24s^2$ и Ag – $[Kr] 4d^{10} 5s^1$) титан имеет почти свободную $3d$ полосу ($3d^2$), это говорит о том, что в этой системе легко могут образовываться твердые растворы замещения с элементами Ti и Ag. В отличие от системы Ni-Ag (Ni – $[Ar] 3d^84s^2$ и Ag – $[Kr] 4d^{10} 5s^1$), где разница между компонентами по числу электронов, находящихся в недостроенных электронных d оболочках, у Ni ($3d^8$) и Ag ($4d^{10}$) минимальна.

Такое поведение электронной подсистемы коррелирует с фазовыми диаграммами состояния бинарных сплавов Ti-Ag [1] и Ni-Ag [2]. В которых Ti и Ag в системе Ti-Ag могут образовывать твердые растворы на основе исходных компонентов (Ag), (α Ti), (β Ti) и два интерметаллических соединения $AgTi$ и $AgTi_2$ при температурах 1020 ± 5 и $940^\circ C$. А в системе Ni-Ag с простой монотектической системой на диаграмме состояния, Ni и

Ag практически не растворимы друг в друге. Максимальная растворимость Ni в Ag составляет 0,102% (ат.), а максимальная растворимость Ag в Ni составляет $\approx 1\%$ (ат.) [2] и уменьшается с понижением температуры.

Изменение в электронной подсистеме твердого тела изменит и основные структурные характеристики матричной фазы сплава TiNi, ответственной за мартенситные превращения.

Рассмотрим проявление термоупругих мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана, легированных серебром. На основе анализа температурных зависимостей кривых электросопротивления получена диаграмма мартенситных превращений сплавов (Ti, Ni, Mo, Fe)Ag (рис. 1 и 2).

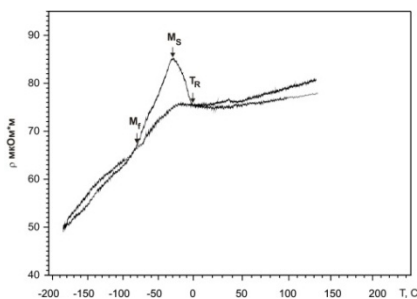


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления в сплаве на основе никелида титана с 0,5 ат. % Ag

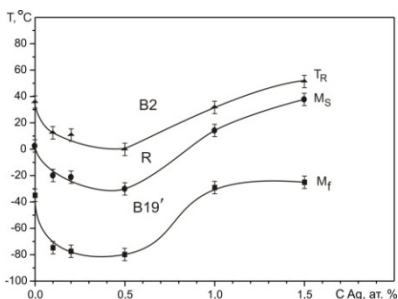


Рис. 2. Диаграмма мартенситных превращений сплавов (Ti, Ni, Mo, Fe)Ag

Легирование TiNiMoFe малыми концентрациями серебра (до 0,5%) приводит к снижению характеристических температур мартенситных превращений на 20–30°C. Более высокие концентрации серебра (1, 1,5 ат. %) повышают температуры мартенситных превращений и смещают фазовые переходы $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ в область более высоких температур (рис. 2).

Известно, что изменение состава соединения TiNi в области гомогенности, связанное с увеличением или уменьшением концентрации никеля и титана, приводит к существенному изменению B2 структуры [3]. Даже незначительное увеличение концентрации никеля приводит к резкому снижению характеристической температуры Ms.

Добавка серебра в соединение TiNi по схеме легирования «вместо Ni» изменит соотношения титана и никеля в матрице. В [4] показано, что серебро с концентрацией от 0,6 до 1,1 ат. % может незначительно раствориться в решетке TiNi (от 0,27 до 0,52 ат. %) в зависимости от состава сплава.

Выше было сказано, что серебро не взаимодействует с никелем и может образовывать соединения только с титаном, при этом предполагается, что матричная фаза будет обедняться титаном и на фоне увеличения концентрации Ni. Этим и можно объяснить снижение характеристических температур на диаграмме МП при легировании до 0,5 ат. % Ag.

Дальнейший рост характеристических температур с увеличением концентрации Ag, вероятно, связан с изменением соотношения титана и никеля в сторону увеличения титана. При этом допускается наличие сегрегаций чистого серебра в матричной фазе.

Важной чертой сплавов на основе никелида титана, легированных серебром, является уменьшение характеристических температур мартенситного превращения при концентрациях до 0,5 ат. % Ag и увеличение при концентрациях выше 0,5 ат. % Ag и смещение ФП $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ в область более высоких температур. Данная особенность может расширить диапазон биомедицинского применения сплава системы TiNi как сплава, стабилизирующего эффект памяти формы в заданном температурном интервале при изменении концентрации Ag от 0 до 1 ат. %.

Работа выполнена в рамках научного проекта (№ 8.1.42.2015), при финансовой поддержке программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева» в 2015–2016 г.

Литература

1. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / под ред. Н.П. Лякишева М. : Машиностроение, 1996–2000.
2. Singleton M., Nash P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8, № 2. P. 195–199.
3. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. Медицинские материалы с памятью формы. Томск : НПП МИЦ, 2011. Т. 1. 533 с.
4. Su-Jin Chun, Jung-pil Noh, Jong-taek Yeom, Jae-il Kim, Tae-hyun Nam. Martensitic transformation behavior of TiNiAg alloys // Intermetallics. 2014. № 46. P. 91–96.

Фазовые превращения в наноструктурных покрытиях на основе Zr–Y–O, сформированных методом магнетронного напыления

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050, г. Томск

E-mail: Budarina_92@mail.ru

Phase transformations in nanostructural multilayer Zr-Y-O – based coatings formed by magnetron sputtering

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

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: Budarina_92@mail.ru

Циркониевая керамика занимает ведущее место среди огнеупорных конструкционных материалов, поскольку сохраняет высокие механические свойства до температуры, составляющих 0,8–0,9 $T_{пл}$, равных 3173 К. Именно поэтому покрытия на основе диоксида циркония ZrO_2 используются главным образом как теплозащитные покрытия в горячих секциях турбин и в других машинных узлах [1, 2].

Известно, что диоксид циркония ZrO_2 имеет три устойчивые кристаллические структуры, зависящие от температуры: моноклинная (М) от температуры 1 170°C, тетрагональная (Т) – от температуры 1 170–2 370°C и кубическая (С) – от температуры 2 370°C.

Целью работы было проследить фазовые превращения, происходящие в покрытии, нанесенном на титановую подложку в системе Zr–Y–O «in-situ» при разных температурах.

Осаждение покрытий на основе систем Si–Al–N и Zr–Y–O проводили на вакуумной установке типа «КВАНТ» [3], оснащенной магнетроном с цирконий-иттриевой мозаичной мишенью. Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и электронной микроскопии (ЭМ).

Методом электронной микроскопии установлено, что структура является столбчатой. Поперечный размер столбцов составляет не более 30 нм. Высота столбцов ограничена толщиной покрытия.

Методом рентгеноструктурного анализа в работах [4–5] было установлено, что в однослойных покрытиях на основе Zr–Y–O присутствуют фазы ZrO_2 , в различных структурных модификациях: тетрагональной (t) и моноклинной (m).

Схема высокотемпературной съемки, количественный фазовый состав, параметр кристаллической решетки, степень тетрагональности и объем элементарной ячейки

Состояние	Количественный фазовый состав		a, Å	c, Å	c/a	V, Å ³
	ZrO ₂ – t, %	ZrO ₂ – m, %	t	t	t	t
Исходное состояние	100±1	–	5,1261	5,228	1,019	137,3
T = 750°C, 25 мин	97±2	8±1	5,0836	5,362	1,054	138,57
T = 25°C	98±2	2±1	5,11	5,22	1,021	136,3
T = 1100°C, 25 мин	86±2	14±2	5,108	5,383	1,054	140,45
T = 25°C	92±2	8±2	5,095	5,198	1,02	134,98

В таблице приведены данные по количественному фазовому составу, структурные характеристики исследованных состояний. Из таблицы видно, что в покрытия на основе Zr–Y–O в исходном состоянии присутствует только фаза ZrO₂ в тетрагональной модификации. При рентгеновской съемке *in situ* в высокотемпературной камере дифрактометра уже при температуре 750°C было установлено, что появляется фаза ZrO₂ в моноклинной модификации в количестве до 8%. Количество моноклинной фазы в составе покрытия после остывания образца с камерой уменьшается примерно до 2%. Эта тенденция сохраняется для всех температур исследований, проведенных методом рентгеновской высокотемпературной рентгенографии.

Необходимо отметить, что при температуре 750°C основной пик тетрагональной фазы смещается почти на градус в сторону меньших углов. Это может свидетельствовать о возникновении внутренних упругих напряжений, которые возникают в результате фазовых или структурных превращений.

Из таблицы видно, что при температуре T = 750°C существенно повышается степень тетрагональности кристаллической решетки (c/a) за счет увеличения параметра (c) и объем элементарной ячейки. Одновременно увеличивается содержание моноклинной модификации до 8 ат. %. Все эти факторы свидетельствуют о фазовом переходе тетрагональной в моноклинную фазу, так как объем моноклинной фазы существенно больше, чем тетрагональной. После остывания объем кристаллической решетки тетрагональной фазы уменьшается до исходного значения, уменьшается и количество моноклинной фазы в покрытии. Это свидетельствует об обратном фазовом превращении моноклинной фазы в тетрагональную.

Таким образом, методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что покрытия на основе Zr–Y–O имеют столбчатую структуру, столбцы проходят практически по всей толщине покрытия. Методом высокотемпературной рентгенографии экспериментально установлено

наличие обратимого фазового перехода тетрагональной фазы в моноклинную.

Литература

1. *Tamarin Y.* Protective Coatings for Turbine Blades USA ASM International, 2002. P. 3–300.
2. *Garvie R.C.* // *J. Phys. Chem.* 1978. № 82. P. 218–224.
3. *Sergeev V.P., Yanovsky V.P., Paraev Yu.N., Kozlov S.A., Zhuravlyov S.A.* // *Phys. Mesomech.* 2004. № 7. P. 333–336.
4. *Sergeev V.P., Panin V.E., Rizakhanov R.N., Koroteev A.S., Fedorischeva M.V., Neufeld V.V., Kalashnikov M.P.* // *Advanced Materials Research.* 2014. № 880. P. 146–150.
5. *Fedorischeva M.V., Sergeev V.P., Kalashnikov M.P., Voronov A.V.* // *AIP Conference Proceedings.* 2014. № 1623. P. 147–150.

Исследование структуры спеченного композита $ZrO_2(Mg)-MgO$

A.S. Буяков, E.O. Васильева, С.Н. Кульков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: Alesbuyakov@gmail.com

Structure studying of sintered $ZrO_2(Mg)-MgO$ composite

A.S. Buyakov, E.O. Vasilyeva, S.N. Kulkov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: Alesbuyakov@gmail.com

Керамики на основе оксидов металлов – перспективный конструкционный материал. Уникальные физико-механические и химические характеристики делают возможным его применение в механизмах авиационно-космической, атомной и химической промышленности, работающих в широком диапазоне температур и агрессивных средах. Композиты $ZrO_2(Mg)-MgO$ вызывают интерес и в качестве конструкционного материала, и в качестве материала функционального назначения, например, как пенокерамический материал для реконструкции костной ткани или пористый фильтрующий материал.

Целью исследования было изучение структуры керамического композиционного материала ZrO_2-MgO с пористостью 50%.

Изучены керамические материалы с различной концентрацией $ZrO_2(Mg)$ от 0 до 100%, с объемом порового пространства 50%, спеченные при температуре 1600°C (рис. 1). Пористость была получена путем добавления 50% об. частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в исходные дисперсные составы, который был удален при спекании.

Поровая структура материалов изучена с помощью растрового электронного микроскопа. На основе полученных данных можно выделить два уровня пористости: макропоры, образованные частицами СВМПЭ, со средним размером 100 мкм, и микропоры, средний размер 30 мкм (таблица).

Исследована кристаллическая структура материалов. Показано, что интенсивность кубической фазы ZrO_2 увеличивается с уменьшением концентрации MgO в составе (рис. 2). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) кубической фазы ZrO_2 увеличивается с ростом концентрации MgO , в то же время микроискажения кристаллической решетки ZrO_2 и средний размер ОКР и микроискажения кристаллической решетки MgO уменьшаются (рис. 3).

Зависимость среднего размера пор от состава

Состав	ZrO ₂ (Mg)	75% ZrO ₂ (Mg) 25% MgO	50% ZrO ₂ (Mg) 50% MgO	25% ZrO ₂ (Mg) 75% MgO	MgO
Средний размер пор	29 мкм $\sigma = 19$ 110 мкм $\sigma = 31$	30 мкм $\sigma = 23$ 104 мкм $\sigma = 21$	27 мкм $\sigma = 17$ 87 мкм $\sigma = 27$	26 мкм $\sigma = 17$ 101 мкм $\sigma = 30$	28 мкм $\sigma = 20$ 105 мкм $\sigma = 27$

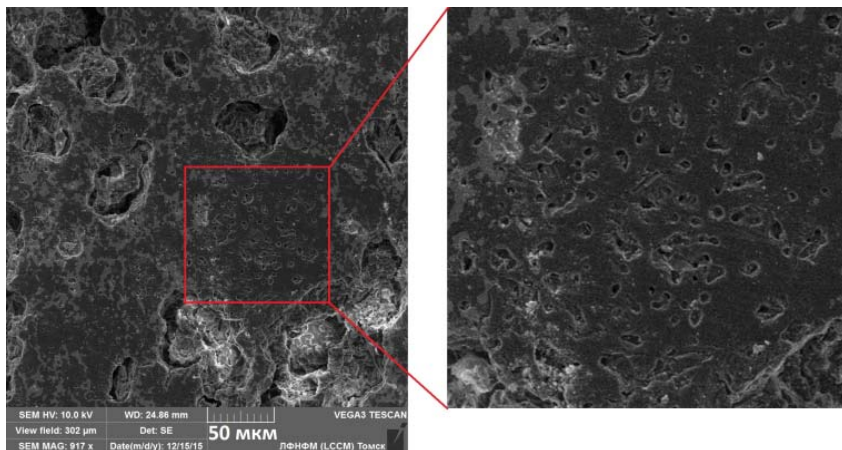


Рис. 1. РЭМ снимки шлифованной поверхности композита с 50% MgO в составе

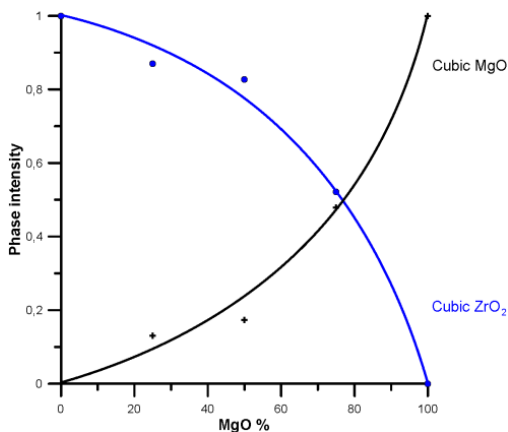


Рис. 2. Зависимость интенсивностей фаз ZrO₂ и MgO от состава

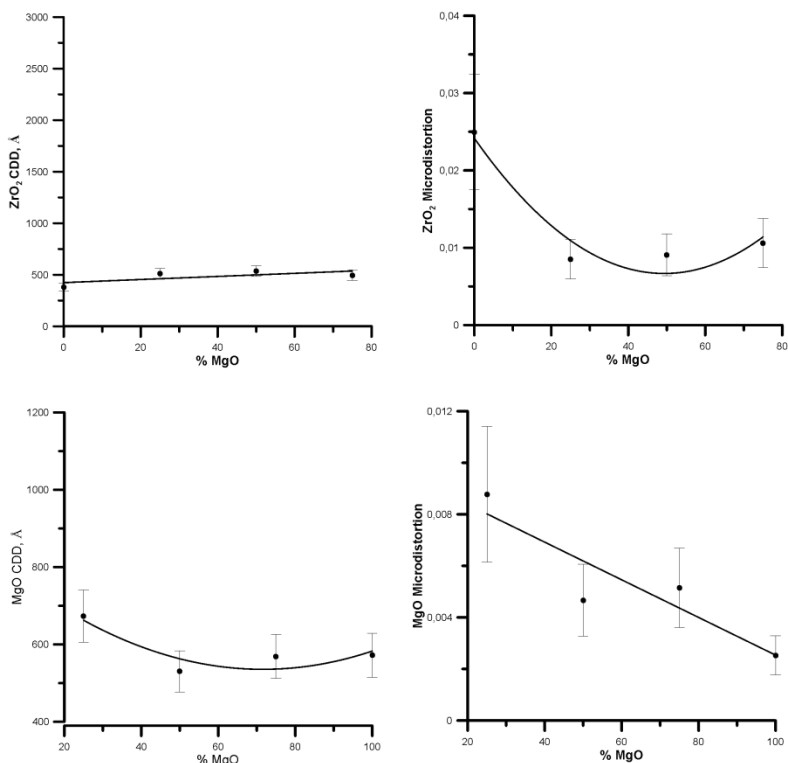


Рис. 3. Зависимость областей когерентного рассеяния и микроскажений кристаллической решетки ZrO_2 и MgO от состава

Литература

1. *Duangsupa C., Kulkov S.N.* Structure and mechanical properties of ZrO_2 (MgO)– $CaSiO_3$ composites // Strategic Technology (IFOST), 2012 7th International Forum on IEEE, 2012. P. 1–4.
2. *Буякова С.П., Кульков С.Н.* Фазовый состав и особенности формирования структуры в нанокристаллическом ZrO_2 // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. С. 1–2.
3. *Буякова С.П.* Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO_2 : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 2008.
4. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* / Я.С. Уманский и др. М. : Металлургия, 1982. 632 с.

Эффект памяти формы и сверхэластичность в [123]- и [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$

Н.Г. Ветошкина, Е.Ю. Панченко, Е.Е. Тимофеева, Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: Vetoshkina23011991@mail.ru

The shape memory effect and superelasticity in [123]- and [001]-oriented $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{29}\text{Co}_6$ single crystals

N.G. Vetoshkina, E.Yu. Panchenko, E.E. Timofeeva, Yu.I. Chumlyakov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: Vetoshkina23011991@mail.ru

В работе представлены исследования термоупругих мартенситных превращений (МП) $\text{L}_{21}(\text{B}2)$ - $10\text{M}/14\text{M}-\text{L}1_0$, эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) в монокристаллах сплавов Гейслера NiFeGaCo [1]. Известно, что максимально возможная величина деформации ϵ_{tr} при развитии МП под сжимающей нагрузкой в монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ изменяется от 0,8 до 6,2% в зависимости от ориентации [2]. Согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса величина ϵ_{tr} обратно пропорциональна коэффициенту $\alpha = d\sigma_{\text{cr}}/dT$, характеризующему рост напряжений с увеличением температуры. Низкий коэффициент α является необходимым параметром для развития СЭ в широком интервале температур. Следовательно, от ориентации зависит не только величина максимально обратимой деформации при реализации ЭПФ, но и интервал развития СЭ, как и показано в работе [2] на однофазных монокристаллах $\text{NiFeGa}(\text{Co})$. Известно, что за счёт выделения частиц при термомеханических обработках возможно управлять функциональными свойствами данных монокристаллов. Например, при выделении частиц γ' -фазы происходит увеличение прочностных свойств высокотемпературной фазы, что согласно [3] должно способствовать увеличению температурного интервала развития СЭ. Однако закономерности влияния ориентации, размера и объемной доли частиц на температурный интервал СЭ, величину обратимой деформации в монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ до конца не выяснены. Целью работы является исследование ориентационной зависимости ЭПФ и СЭ в гетерофазных монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

Монокристаллы $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ выращены методом Бриджмена в среде инертного газа. За счет ступенчатых термообработок на монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ сформирована бимодальная структура в L_{21} -аустените, во-первых, отжиг при 1373 К, 25 мин с последующей закалкой

в воду приводит к выделению частиц γ -фазы размером 5–10 мкм с объемной долей $f \sim 5$ –6%; во-вторых, последующее старение при 673 К, 4 ч в свободном состоянии приводит к выделению частиц γ' -фазы с размерами 10–30 нм и $f \sim 3\%$ [3].

При охлаждении / нагреве под действием постоянной сжимающей нагрузки $\sigma_{\min} = 10$ МПа в $\langle 001 \rangle$ -кристаллах и $\sigma_{\min} = 30$ МПа в $\langle 123 \rangle$ -кристаллах наблюдается ЭПФ (рис. 1).

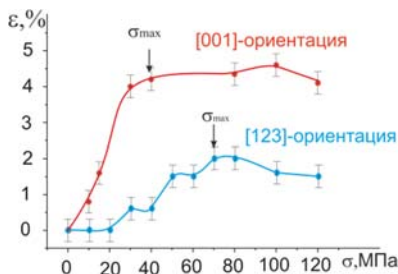


Рис. 1. Зависимость $\sigma(\epsilon)$ для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$, ориентированных вдоль [001]- и [123]-направлений

С увеличением напряжений обратимая деформация растёт и в $\langle 001 \rangle$ -кристаллах при $\sigma_{\max} = 40$ МПа достигает максимума $\epsilon_{\text{SME}} = 4,3(\pm 0,3)\%$, тогда как в $\langle 123 \rangle$ -кристаллах максимальное значение $\epsilon_{\text{SME}} = 2,0(\pm 0,3)\%$ меньше и достигается при $\sigma_{\max} = 70$ МПа. Величина обратимой деформации ϵ_{SME} меньше по сравнению с теоретически рассчитанной деформацией превращения 6,2% в $\langle 001 \rangle$ -кристаллах и 3,7% в $\langle 123 \rangle$ -кристаллах. Это связано с композиционным эффектом при выделении частиц γ - и γ' -фазы, которые не испытывают МП, и уменьшают объём аустенита.

На рис. 2 представлена зависимость кривых $\sigma(\epsilon)$ в температурном интервале развития СЭ. Вид кривых $\sigma(\epsilon)$ [001]- и $[123]$ -монокристаллов сильно зависит от температуры и ориентации. При низких температурах в [001]- и в $[123]$ -монокристаллах наблюдается плато напряжений. При повышении температуры плато напряжений постепенно исчезает в [001]-кристаллах, а в [123]-кристаллах с увеличением температуры испытания наблюдается зуб текучести. Критические напряжения увеличиваются с ростом температуры в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса (рис. 1). Коэффициент $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$, описывающий рост напряжений с ростом температуры, сильно зависит от ориентации.

В монокристаллах [001] $\alpha = 1,6$ МПа/К, а в [123] $\alpha = 2,4$ МПа/К, что также объясняется исходя из уравнения Клапейрона–Клаузиуса: меньшему значению деформации превращения в [123]-кристаллах соответ-

ствует большой коэффициент α . Ориентационная зависимость коэффициента α , согласно критерию развития СЭ [4], определяет величину температурного интервала СЭ $\Delta T_{\text{СЭ}} = T_{\text{СЭ}2} - T_{\text{СЭ}1}$, где $T_{\text{СЭ}1}$ – температура начала интервала СЭ, а $T_{\text{СЭ}2}$ – соответственно температура конца интервала СЭ. В [001]- и $[\bar{1}23]$ -монокристаллах температура $T_{\text{СЭ}1}$ близка к A_f и практически не зависит от ориентации в отличие от $T_{\text{СЭ}2}$. В [001]-монокристаллах СЭ наблюдается до 553 К в интервале $\Delta T_{\text{СЭ}} = 262$ К, тогда как в $[\bar{1}23]$ -кристаллах интервал СЭ заканчивается уже при 423 К и составляет $\Delta T_{\text{СЭ}} = 124$ К.

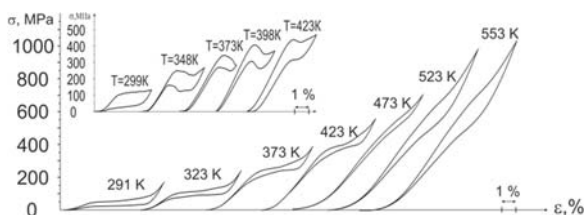


Рис. 2. Кривые зависимости $\sigma(\varepsilon)$ для монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$, ориентированных вдоль [123]-направления график сверху и [001]-направления график снизу, приведённые в одном масштабе

Таким образом, в [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ при деформации сжатием наблюдаются максимальные значения ЭПФ до $4,3(\pm 0,3)\%$ и, следовательно, более низкие значения $\alpha = 1,6$ МПа/К, что приводит к широкому температурному интервалу развития СЭ $\Delta T_{\text{СЭ}} = 266$ К, по сравнению с $[\bar{1}23]$ -монокристаллами, где $\varepsilon_{\text{SME}} = 2\%$, $\alpha = 2,4$ МПа/К, а интервал развития СЭ в два раза меньше $\Delta T_{\text{СЭ}} = 124$ К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта научного фонда РФНФ 16-19-10250.

Литература

1. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54, № 8. С. 96–108.
2. Sutou Y., Kamiya N., Omori T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. P. 1275–1277.
3. Timofeeva E.E., Panchenko E.Yu., Chumlyakov Yu.I. et al. // Materials Science & Engineering A. 2015. P. 465–470.
4. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Yu. et al. // Russian Physics Journal. 2008. V. 51, № 10. P. 1016–1036.

Электронная структура поверхности интерметаллидов редкоземельных и переходных элементов $GdTM_2Si_2$ ($TM = Cu, Ag, Au$)

А.Ю. Вязовская

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: alex_vyaz93@mail.ru

Surface electronic structure of rare-earth and transition metal intermetallics $GdTM_2Si_2$ ($TM = Cu, Ag, Au$)

A. Yu. Vyazovskaya

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: alex_vyaz93@mail.ru

Интерметаллиды, сочетающие в себе редкоземельный и переходный элементы (RE и TM соответственно), на протяжении многих лет являются платформой для наблюдения таких свойств, как сверхпроводимость, флуктуации валентности, а также эффект Кондо и квантовое критическое поведение. К таким соединениям относятся $RETM_2X_2$ ($X = Si, Ge$). Несмотря на наличие значительного количества исследований магнетизма данных систем, их поверхностная электронная структура слабо изучена. На примере $GdRh_2Si_2$ и $EuRh_2Si_2$ известно, что электронный спектр кремниевой поверхности содержит как резонансные состояния с линейной дисперсией, так и Шюклиевские состояния типа «оборванная связь» [1, 2]. Ожидается, что спиновое расщепление указанных состояний на поверхностях $RETM_2X_2$ будет зависеть не только от RE-подрешетки, но также и от TM-компонента соединения. Поэтому, меняя компоненты соединений $RETM_2X_2$, можно изменять спин-орбитальное и обменное расщепление поверхностных состояний в широких пределах: от практически чисто обменного или спин-орбитального расщепления (СОР) до их комбинации. Последний из указанных случаев представляет практический интерес. Предполагается, что интерфейсные состояния подобного типа играют важную роль в процессе переключения намагниченности, индуцируемом электрическим током в гетероструктурах ферромагнетик / тяжелый металл, которые могут быть использованы в качестве магнитных записывающих сред.

Целью данной работы является первопринципное исследование взаимного влияния спин-орбитальных эффектов и эффектов магнетизма на электронную структуру поверхности соединений $RETM_2Si_2$. В качестве базового выбирается соединение, демонстрирующее сильное спин-орбитальное взаимодействие (первый этап исследования) с целью его последую-

шего допирования ТМ-атомами со значительными магнитными моментами (второй этап). На первом этапе рассматриваются антиферромагнетики IV типа $GdTM_2Si_2$ ($TM = Cu, Ag, Au$) с акцентом на исследование электронной структуры поверхности $GdAu_2Si_2$ (в особенности – резонансного состояния в точке $\bar{\Gamma}$). Данный акцент обусловлен наличием у Au, как у более тяжелого элемента, большего спин-орбитального взаимодействия (COB), чем у Ag и Cu.

Расчеты проводились в рамках метода проекционных плоских волн, имплементированного в коде VASP. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение в форме Пердью–Бурка–Эрнзерхофа. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, а спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации. Известно, что при сколе объемного кристалла $GdTM_2Si_2$ поверхность терминируется либо слоем Si, либо Gd [2], в связи с чем в расчетах использовались асимметричные пленки, содержащие оба типа окончаний.

Анализ результатов расчета электронной структуры поверхности $GdAu_2Si_2$, в котором f -электроны Gd включены в число валентных, показал, что симметрия относительно обращения времени сохраняется. Это позволяет не учитывать антиферромагнитное упорядочение рассматриваемых соединений и при дальнейших расчетах перейти к рассмотрению парамагнитного случая, включив f -электроны Gd в атомный остов. На рис. 1 приведена электронная структура поверхности $GdAu_2Si_2$, рассчитанная вдоль симметричных направлений $-\bar{X} \rightarrow \bar{\Gamma} \rightarrow \bar{X}$ двумерной зоны Бриллюэна для пленки толщиной в 32 атомных слоя с учетом COB. Для выделения интересующих состояний из множества зон пленочного спектра отображается спиновая текстура зон, для которых разрешенные по k -вектору плотности электронных состояний (ПЭС), проектированные в сферы Вигнера–Зейтца, максимальны на втором атомном слое золота Si-терминированной поверхности. В изображенном интервале энергии видны две зоны с высокой ПЭС – электронная и дырочная, – приходящие в точку $\bar{\Gamma}$ при энергиях $-1,8$ и $-1,4$ эВ соответственно и расщепленные по типу Бычкова–Рашбы. Заметим, что константа Бычкова–Рашбы α_R в данном случае не является хорошо определенной величиной. Действительно, расчеты, проведенные в отсутствие COB, свидетельствуют о вырождении данных зон в точке $\bar{\Gamma}$, которое снимается при введении COB, т.е. возникает собственное СОР величиной около $0,38$ эВ. Последнее приводит к так называемой инвертации зон в окрестности точки $\bar{\Gamma}$, где верхняя зона меняет поведение с электронного на дырочное, что затрудняет определение констант α_R для обеих зон, испытывающих СОР. Анализ орбитального состава показал, что Au $5d_{yz}(5d_{xz})$ -орбитали вносят основной вклад в электронные (дырочные)

зоны, за исключением окрестности точки $\bar{\Gamma}$, представленной преимущественно $5d_{xz}(5d_{yz})$ -орбиталями.

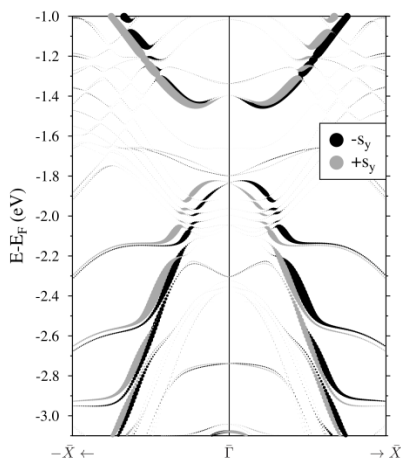


Рис. 1. Электронная структура поверхности GdAu_2Si_2 , рассчитанная вдоль симметричных направлений $-\bar{X} \rightarrow \bar{\Gamma} \rightarrow \bar{X}$ двумерной зоны Бриллюэна для пленки толщиной в 32 атомных слоя с учетом СОВ

Слой атомов Si, располагающиеся над и под слоем Au, также дают значительный вклад в указанные состояния вследствие p - d -гибридизации. Интересно, что дисперсия рассматриваемых состояний фактически оформляется уже при толщине пленки в 4 атомных слоя: в трехслойном блоке Si – Au – Si возникают СОР и инвертация зон, а добавление слоя атомов Gd приводит к расщеплению по типу Бычкова–Рашбы. Локализация электронной и дырочной зон в прослойке Si–Au–Si, чередующейся с монослойными вставками Gd, объясняет их резонансный характер, наблюдаемый в экспериментах на схожих соединениях [1, 2]. Отметим также, что вблизи точки $\bar{\Gamma}$ дырочное состояние демонстрирует параболическую дисперсию, а при конечных k – линейную, вследствие чего в работе [2] для его обозначения использовался термин «конус Дирака». Поверхности GdTM_2Si_2 (TM = Cu, Ag) демонстрируют схожее электронное строение, но с меньшим СОР. Таким образом, поверхность GdAu_2Si_2 демонстрирует необычное электронное строение и является кандидатом для изучения эффектов спин-орбиты и магнетизма.

Работа выполнена под руководством М.М. Отрокова.

Литература

1. Chikina A., Höppner M., Seiro S. et al. Strong ferromagnetism at the surface of an antiferromagnet caused by buried magnetic moments // Nature Communication. 2014. Vol. 5, № 3171. P. 1–5.
2. Güttler M., Generalov A., Otrikov M.M. et al. Robust and tunable itinerant ferromagnetism at the silicon surface of the antiferromagnet GdRh_2Si_2 // Scientific Reports. 2016 (accepted).

Стабилизация L1₀-мартенсита под нагрузкой в монокристаллах ферромагнитного сплава CoNiAl

A.C. Eftifeeva, E.Yu. Panchenko

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: anna_eftifeeva@rambler.ru

Martensite stabilization under loading in ferromagnetic single crystals of CoNiAl alloy

A.S. Eftifeeva, E.Y. Panchenko

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: anna_eftifeeva@rambler.ru

В настоящее время представляет интерес создание для авто- и авиапромышленности функциональных материалов с термоупругими мартенситными превращениями (МП), способных работать при температурах $T > 373$ К. Одним из известных способов управления функциональными свойствами – эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичностью (СЭ) ферромагнитных сплавов CoNiAl – является выделение дисперсных частиц при старении в аустенитном состоянии $T = 473$ К $> A_f$ [1]. Однако, как показано в работе [2], старение в этом состоянии приводит к смещению интервала наблюдения МП в область отрицательных температур.

Для повышения температур МП возможно использовать эффект старения в мартенситном состоянии, в результате которого происходит стабилизация мартенсита. В работе Kato [3] приведены экспериментальные доказательства повышения температур обратного МП для сплавов NiTi и CuAlNi после стабилизации мартенсита. В монокристаллах сплава Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ после старения в мартенситном состоянии при 673 К, 20 мин температура начала прямого МП возрастает более чем на 50 К и составляет $M_s' = 403$ К, повышается циклическая стабильность ЭПФ по сравнению с закаленным состоянием [4]. Поэтому для расширения границ практического применения сплава CoNiAl представляет интерес исследовать этот материал после старения в мартенситном состоянии.

Цель данной работы – отработать методику и изучить влияние старения в мартенситном состоянии на ЭПФ и СЭ в ферромагнитных монокристаллах сплава Co₃₅Ni₃₅Al₃₀, ориентированных вдоль [001]-направления. Монокристаллы исследовали после гомогенизации при 1623 К, 8,5 ч с закалкой в воду и после последующего старения в мартенситном состоянии при 423 К, 1 ч под сжимающей нагрузкой 500 МПа вдоль [001]-направления.

На рис. 1, а представлены кривые «деформация–температура» при охлаждении / нагреве под действием внешнего напряжения $\sigma_{\text{вн}} = 150$ МПа для

закаленных и состаренных в мартенсите монокристаллов. Оба исследуемых состояния демонстрируют ЭПФ. При $\sigma_{\text{вн}} = 150$ МПа кривые $\varepsilon(T)$ характеризуются одинаковой величиной обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = (2,7 \pm 0,3)\%$. После старения температура $M_s' = 419$ К выше закаленного состояния на 54 К, а температура конца прямого МП $M_f' = 270$ К не меняется. Температурный интервал прямого МП для состаренных кристаллов расширяется на 54 К, по сравнению с закаленными, и равен $\Delta T = M_s' - M_f' = 149$ К. Температурный гистерезис для закаленных кристаллов составляет $\Delta T = 31$ К, а для состаренных уменьшается в 1,8 раза – $\Delta T = 17$ К. Следовательно, соотношение вкладов обратимой и рассеянной энергии $|\Delta G_{\text{rev}}|/2|\Delta G_{\text{fr}}|$, определяющихся величинами ΔT и ΔT соответственно в нехимическую составляющую свободной энергии при развитии термоупругих В2-L1₀ МП меняется в зависимости от состояния монокристаллов. После старения в мартенсите накапливается значительная обратимая энергия $|\Delta G_{\text{rev}}|$, способствующая развитию обратного МП, а рассеяние энергии $|\Delta G_{\text{fr}}|$ при этом мало по сравнению с закалкой. Это означает, что кристаллы, состаренные в мартенсите, обладают большой подвижностью междофазной границы и можно ожидать высокой циклической стабильности функциональных свойств при развитии обратимых МП.

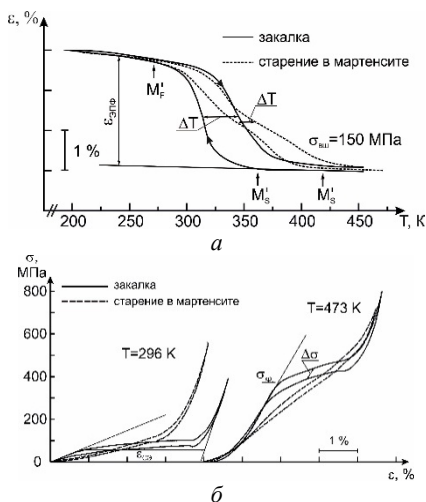


Рис. 1. Кривые $\varepsilon(T)$ (а) и $\sigma(\varepsilon)$ (б) для [001]-монокристаллов $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$

Результаты исследования СЭ – кривые «напряжение–деформация» при различных температурах – представлены на рис. 1, б. В зависимости от состояния меняется характер развития термоупругих В2-L1₀ МП под

нагрузкой, но СЭ демонстрируют оба состояния. В закаленных кристаллах критические напряжения образования мартенсита равны $\sigma_{кр} = 56$ МПа при комнатной температуре $T = 296$ К и $\sigma_{кр} = 386$ МПа при $T = 473$ К. Коэффициент деформационного упрочнения $\theta = \delta\sigma/\delta\varepsilon$ с ростом температуры до $T = 473$ К меняется от 1,4 до 5,0 ГПа. Развитие МП под нагрузкой сопровождается механическим гистерезисом $\Delta\sigma = 30$ МПа и величиной обратимой деформации $\varepsilon_{СЭ} = (3,2 \pm 0,3)\%$. После старения в мартенсите при тех же температурах испытания для начала развития МП под нагрузкой необходимы более низкие критические напряжения. Из рис. 1, б видно, что при комнатной температуре критические напряжения близки к нулю, при повышенной температуре – $\sigma_{кр} = 300$ МПа. Развитие МП под нагрузкой сопровождается высокими коэффициентами деформационного упрочнения 5,2 и 12,5 ГПа по сравнению с закалкой. Максимальная обратимая деформация близка к величине для закаленного состояния $\varepsilon_{СЭ} = (3,5 \pm 0,3)\%$, а величина механического гистерезиса $\Delta\sigma = 21$ МПа уменьшается в 1,4 раза.

Физический причиной стабилизации $L1_0$ -мартенсита и изменения характеристик МП после старения в мартенситном состоянии может быть перераспределение точечных дефектов, как показано в [3, 4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00179).

Литература

1. Dadda J., Maier H.J., Karaman I. et al. Cyclic deformation and austenite stabilization in $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ single crystalline high-temperature shape memory alloys // Acta Mater. 2009. Vol. 57, № 20. P. 6123–6134.
2. Panchenko E., Chumlyakov Y., Eftifeeva A. et al. Two-way shape memory effect in ferromagnetic $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ single crystals aged under stress // Scripta Mater. 2014. Vol. 90–91. P. 10–13.
3. Kato H., Yasuda Y., Sasaki K. Thermodynamic assessment of the stabilization effect in deformed shape memory alloy martensite // Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 3955–6964.
4. Niendorf T., Krooß P., Somsen C., et al. Martensite aging – Avenue to new high temperature shape memory alloys // Acta Mater. 2015. Vol. 89. P. 298–304.

**Структура и свойства системы
«пленка (Ti) / (керамика В₄С) подложка», облученной
интенсивным электронным пучком**

А.С. Жакипбекова¹, З.Г. Бикбаева¹, Ю.Ф. Иванов^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск

² Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск
E-mail: zh.araika91@mail.ru

**Structure and properties of "film (Ti) / (B₄C ceramics)
substrate" irradiated with intense electron beam**

A.S. Zhakipbekova¹, Z.G. Bikbaeva¹, Yu.F. Ivanov^{1,2}

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk

² Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk
E-mail: zh.araika91@mail.ru

Одним из перспективных методов обработки металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов является облучение поверхности материала концентрированными потоками энергии. Высокие скорости нагрева и охлаждения материала, реализующиеся при воздействии концентрированных потоков энергии, приводят к формированию в поверхностном слое многофазной структуры, характеризующейся сочетанием свойств, недоступным для традиционных методов обработки [1].

Цель работы – исследование структуры и свойств системы «пленка (Ti)/(керамика В₄С) подложка», обработанной низкоэнергетическим интенсивным импульсным электронным пучком.

Материал и методика исследований. Для исследований использованы образцы керамики В₄С, полученные SPS компактированием и спеканием при 2 050°С и P_{сп} = 30 МПа. На полированную поверхность образцов напыляли пленку титана толщиной 0,5 мкм на установке ионно-плазменного напыления «Квинта» (ИСЭ СО РАН). Облучали систему пленка / подложка тремя импульсами электронов длительностью 200 мкс на установке «СОЛО»: E = 16 кэВ, плотность энергии 17 Дж/см², частота следования импульсов 0,3 с⁻¹, давление аргона ≈ 0,2 Па. Оценку упругопластических свойств и микротвёрдости проводили на наноинденторе Shimadzu DUH-2115и микротвердомере ПМТ-3М. Исследование облученной поверхности и поперечного скола образца проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL SEM-7500FA.

Результаты исследования и их обсуждение. Выбор режима облучения системы пленка / подложка осуществляли по результатам численного моделирования температурных полей и процессов фазовых превращений при

электронном облучении [2]. Расчёты показали, что пленка титана переходит в жидкое состояние при выбранной плотности энергии; поверхностный слой керамики V_4C_3 при этом будет находиться в двухфазном (жидкость + твердое тело) состоянии, толщина двухфазного слоя керамики 5,2 мкм. Формирующаяся при таком режиме облучения структура поверхности системы пленка / подложка представлена кристаллитами, разделенными светлыми прослойками (рис. 1). Кристаллиты и прослойки, их разделяющие, имеют сложную структуру, подобную структуре пластинчатой эвтектики (рис. 1, а, б). Кристаллиты и прослойки, их разделяющие, имеют различный элементный состав: кристаллиты обогащены атомами бора и углерода, прослойки – атомами титана (микрорентгеноспектральный анализ).

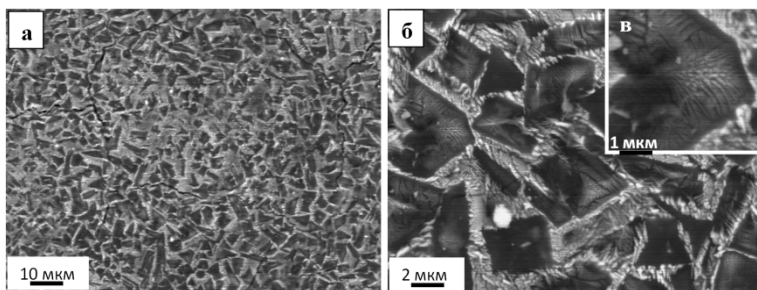


Рис. 1. Микроструктура системы «пленка (Ti)/(V_4C_3) подложка» после облучения

Изображения структуры облучённой поверхности излома системы «пленка (Ti)/(керамика V_4C_3) подложка» представлены на рис. 2. Анализ структуры излома выявил поверхностный слой толщиной (5–7) мкм, отделенный, в некоторых случаях, от основного объема материала микротрещинами. Анализ структуры излома выявил поверхностный слой толщиной (5–7) мкм, отделенный, в некоторых случаях, от основного объема материала микротрещинами. Поверхностный слой сформирован кристаллитами темного контраста (подобно основному объему образца) и прослойками светлого контраста, обогащенными атомами титана (см. рис. 2, а, б). Следовательно, облучение системы «пленка (Ti)/(керамика V_4C_3) подложка» низкоэнергетическим интенсивным импульсным электронным пучком (16 кэВ, 17 Дж/см², 200 мкс, 3 имп., 0,3 с⁻¹) сопровождается легированием титаном по жидкофазному механизму поверхностного слоя керамики V_4C_3 толщиной (5–7) мкм. Выявлено снижение (относительно исходного состояния) микротвердости модифицированной поверхности образца керамики V_4C_3 в $\approx 1,5$ раза.

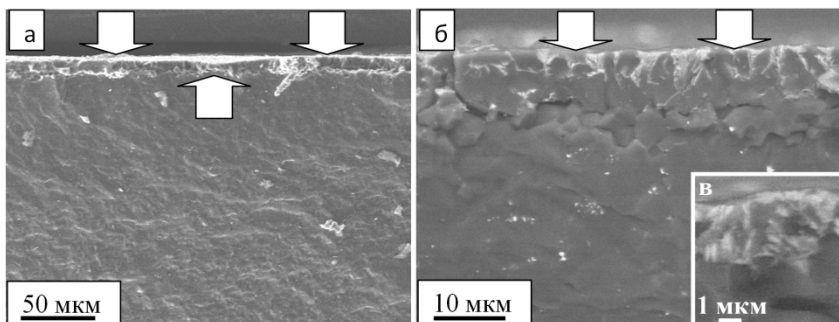


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения структуры излома системы «пленка (Ti)/(керамика V_4C_3) подложка», стрелками указана поверхность облучения

Таким образом, проведено облучение системы «пленка (Ti)/(керамика V_4C_3) подложка» импульсным электронным пучком (16 кэВ, 17 Дж/см², 200 мкс, 3 имп., 0,3 с⁻¹). Выявлено: формирование поверхностного слоя (5–7) мкм из кристаллитов V_4C_3 , разделенных прослойками, обогащенными атомами титана, имеющими структуру, подобную структуре пластинчатой эвтектики; уменьшение микротвердости модифицированного слоя керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Наука», проект № 533.

Литература

1. *Наноинженерия* поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. 276 с.
2. *Ivanov Yu.F., Filimonov S.Yu., Denisova Yu.A. et al. Steel 45 surface modification by a combined electron-ion-plasma method // High Temperature Material Processes. 2015. V. 19, № 1. P. 29–36.*

Получение порошка на основе титана для аддитивных технологий посредством гидрирования

Д.Т. Завазиева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск

E-mail: zavazievadarina@mail.ru

Obtaining of the titanium powder for additive technologies by hydrogenation

D.T. Zavazieva

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk

E-mail: zavazievadarina@mail.ru

С развитием новых цифровых технологий в различные области промышленности активно внедряются технологии послойного синтеза [1]. Среди всех материалов, используемых в аддитивном производстве, наибольший интерес представляют металлические порошки, в том числе на основе сплавов титана. Традиционные методы получения металлопорошков среди множества достоинств обладают рядом недостатков [2]. В связи с этим все более актуальными становятся научно-исследовательские работы в области порошковой металлургии. В представленной работе рассмотрен метод получения титанового порошка посредством гидрирования.

Для исследования были подготовлены плоские образцы технически чистого титана ВТ1-0. Образцы подверглись механической шлифовке для удаления поверхностных загрязнений и нанесению никелевого покрытия для достижения высокой скорости сорбции водорода [3]. Нанесение никелевых покрытий осуществлялось методом магнетронного распыления на вакуумной установке «Радуга-спектр» в течение 10 минут.

Гидрирование образцов производилось из газовой среды на установке Gas Reaction Controller LP в различных режимах. Охрупченный металл был подвергнут размолу в шаровой мельнице планетарного типа. Рентгеноструктурный анализ полученного таким образом порошкообразного материала был осуществлен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Для оценки размера фракций порошка была проведена растровая электронная микроскопия. Концентрация водорода в порошке измерялась на анализаторе RHEN602 фирмы LECO.

Дегидрирование производилось путем ступенчатого отжига порошка, параметры которого приведены в таблице.

После каждого цикла дегидрирования проводились PCA, измерение концентрации водорода и растровая электронная микроскопия.

Этапы и параметры дегидрирования порошка титана

Цикл	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Время нагрева, мин
1	470	6	60
2	570	6	50
3	670	6	120

На рис. 1 представлены результаты растровой электронной микроскопии, которые показали разброс в значениях размера фракций от 1 до 100 мкм. Встречаются единичные крупные агломераты размером более 100 мкм. После отжига размер фракций сохраняется, наблюдается склонность мелких частиц к коагуляции.

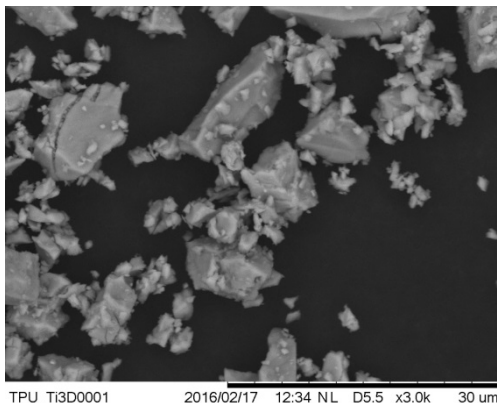


Рис. 1. Результаты растровой электронной микроскопии

На рис. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа на каждом из этапов получения порошка. РСА показывает, что в гидрированном материале наблюдаются две кубические фазы гидроксида титана. После проведения первого цикла дегидрирования на дифрактограмме в количестве 11 % об. появляется фаза металлического титана. После проведения второго цикла количество металлической фазы увеличивается до 66 % об., что свидетельствует об интенсивном выходе водорода с увеличением температуры отжига.

Итогом проделанной работы является методика получения титанового порошка в результате гидрирования. Предложенные параметры гидрирования позволяют получать порошок дисперсностью микронного порядка. Проведение ступенчатого отжига позволяет постепенно удалять водород из металлического порошка. Для целей аддитивных технологий требуется материал с частицами правильной сферической формы и дисперсностью

от 20 до 120 мкм. Проблемы сфероидизации и выделения необходимого диапазона фракций требуют дальнейших исследований.

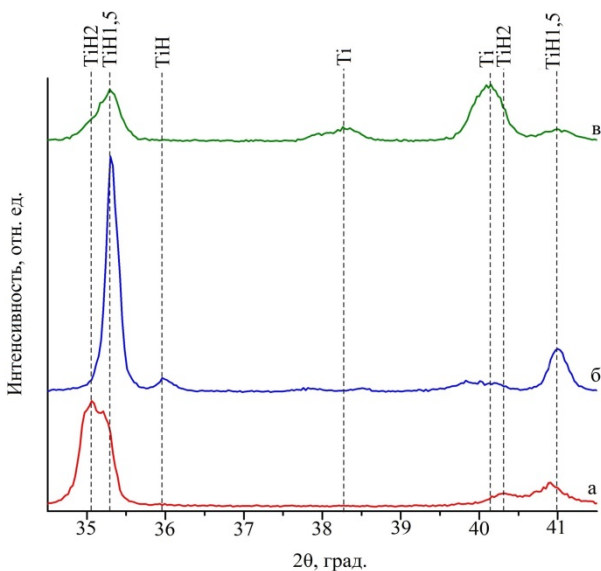


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа: а – исходный порошок; б – после первой ступени отжига; в – после второй ступени отжига

Литература

1. *Berman B.* 3-D printing: The new industrial revolution // *Business horizons.* 2012. V. 55, № 2. P. 155–162.
2. *Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А.* Аддитивные технологии и изделия из металла // Библиотечка литейщика. 2014. № 9. С. 14–71.
3. *Bibienne T. et al.* Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr 7 Ni 10 // *Journal of Alloys and Compounds.* 2015. V. 620. P. 101–108.

Теоретический прогноз поведения серебра как легирующего элемента в сплаве TiNi

В.Ю. Зоммер, Е.С. Марченко

НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы СФТИ ТГУ,
634045, г. Томск
marchenko84@vtomske.ru

The theoretical prediction of the behavior of silver as an alloying element in the composition TiNi

V.Y. Zommer, E. S. Marchenko

Research Institute of Medical Materials and Implants
with shape memory SPTI TSU, 634045, Tomsk
marchenko84@vtomske.ru

В нашем веке актуально использовать неинертные металлы с высокой коррозионной стойкостью, которые являются биосовместимыми, ведь именно от этих условий зависят жизни людей и продвижение науки в целом. Сплав TiNi является биомедицинским сплавом, который удовлетворяет всем вышеперечисленным востребованным свойствам и помимо этого проявляет эффекты памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности [1].

Из литературы [2, 3] известно, что легирование сплавов TiNi серебром (0,6–1,9 ат. %) приводит к следующим положительным изменениям свойств: 1) улучшению физико-механических характеристик с сохранением исходных параметров ЭПФ и 2) появлению антибактериальных свойств, ведь известно, что ионы серебра способны проникать в клетку бактерии через мембрану и разрушать ее.

Актуальным исследованием является легирование никелида титана серебром, так как это может позволить улучшить технологию протяжки сплава на основе TiNi через фильеры с сохранением его эластичных свойств.

Целью данной работы является изучение поведения серебра как легирующего элемента в сплаве системы TiNi.

На основе анализа фазовых диаграмм состояния (рис. 1–3) [5] и литературных данных по сплавам TiNi, легированным небольшими концентрациями серебра, было установлено три возможных варианта перераспределения Ag в TiNi при кристаллизации сплава TiNiAg.

Во-первых, растворение серебра в матрице B2 сплава TiNi (т.е. попадание Ag в элементарную ячейку фазы B2 TiNi по типу замещения атомов Ti или Ni). Во-вторых, образование интерметаллических соединений только с титаном типа Ti₂Ag или TiAg.

Из бинарной фазовой диаграммы Ti–Ag (рис. 2) видно, что Ti и Ag могут образовывать твердые растворы на основе исходных компонентов

(Ag), (α Ti), (β Ti) и два интерметаллических соединения AgTi и AgTi₂ при температурах 1020±5 и 940°C.

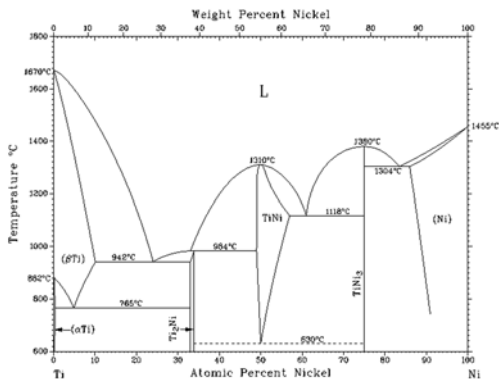


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы Ti-Ni [4]

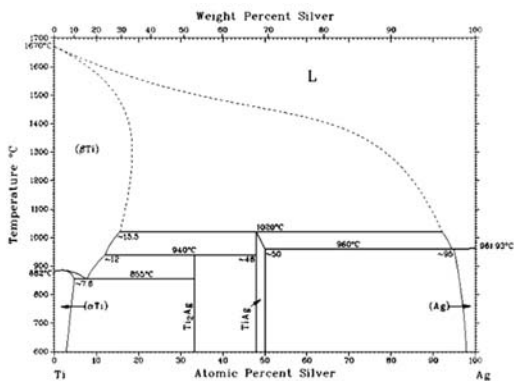


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния системы Ti-Ag [4]

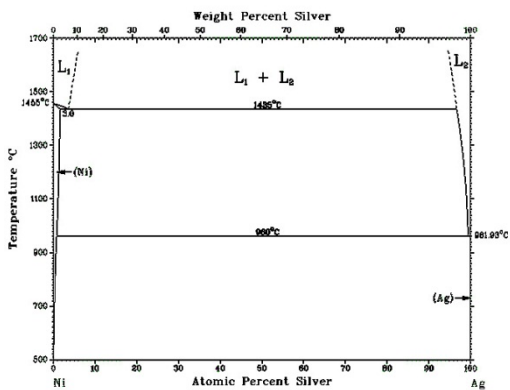


Рис. 3. Фазовая диаграмма состояния системы Ni-Ag [4]

Образование фаз с никелем и серебром в системе TiNiAg невозможно, так как диаграмма Ni–Ag (рис. 3) является простой монотектической системой и Ni с Ag практически не растворимы друг в друге. Максимальная растворимость Ni в Ag составляет 0,102 ат. %, а максимальная растворимость Ag в Ni составляет ≈ 1 ат. % [4] и уменьшается с понижением температуры.

В-третьих, кристаллизация частиц чистого Ag в матричной фазе сплава TiNi.

Таким образом, представлены разные варианты распределения легирующего элемента в системе TiNi. На следующем этапе работы будет проведено практическое исследование сплавов TiNi с Ag с учетом вышеприведенных теоретических прогнозов.

Литература

1. *Никелид* титана. Медицинский материал нового поколения / под ред. В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко и др. Томск : Изд-во МИД, 2006.
2. *Su-Jin Chun, Jung-pil Noh, Jong-taek Yeom, Jae-il Kim, Tae-hyun Nam.* Martensitic transformation behavior of TiNiAg alloys // *Intermetallics*. 2014. V. 46. P. 91–96.
3. *Zheng Y.F., Zhang B.B., Wang B.L., Wang Y.B., Li L., Yang Q.B., Cui L.S., Zheng Y.F., Zhang B.B., Wang B.L., Wang Y.B., Li L., Yang Q.B., Cui L.S.* Introduction of antibacterial function into biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag // *Acta Biomaterialia*. 2011. № 7. P. 2758–2767.
4. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем / ред. Н.П. Лякишева М. : Машиностроение, 1996–2000.

Прочностные и пластические свойства тонкой никелид-титановой нити, полученной с применением ИК-излучения

Ю.Г. Калашникова, А.Н. Моногенов

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634034, г. Томск
E-mail: yulechka_kalashnikova523@list.ru

Strength and plastic properties of nickel titanium thin fibers, obtained with the use of infrared radiation

Y.G. Kalashnikova, A.N. Monogenov

National Research Tomsk State University, 634034, Tomsk
E-mail: yulechka_kalashnikova523@list.ru

Сплавы на основе никелида титана хорошо зарекомендовали себя в качестве имплантационного материала, обеспечивая высокую коррозионную стойкость, гистерезисное деформационное поведение, аналогичное живым тканям, наличием у них высоких демпфирующих свойств [1]. Особое внимание привлекают сверхтонкие нити на основе никелида титана, которые могут использоваться, например, как шовный материал, или из них изготавливают тканевые и сетчатые имплантаты.

Процесс изготовления тонких нитей из никелида титана состоит из нескольких стадий: многократная горячая прокатка никелид-титановых стержней, далее волочение через фильеры с промежуточными операциями отжига, обработка полуфабриката к последующей конструкторской работе. Основная инженерная задача состоит в том, чтобы получить качественную сверхтонкую нить большим метражом. Качество TiNi нитей определяется не только исходными свойствами слитков, но и скоростью деформирования нитей, температурой промежуточных отжигов, применяемыми смазочными материалами. Управление режимами протяжки (как температурными, так и механическими) позволяют минимизировать количества дефектов, которые накапливаются в нитях, а следовательно, уменьшается число обрывов, повышаются производительность и качество продукции. Для выполнения указанной выше задачи предложено производить дополнительное инфракрасное облучение нити заданной мощности [2]. Воздействие происходит круговую на поверхностный слой нитей непосредственно перед входом в фильеру.

В данной работе проведено исследование прочностных и пластических свойств сверхтонких нитей с ИК-излучением и без такового. Устройство, использованное для протяжки сверхтонкой нити основано на циркулярно испускаемом ИК-излучении. Рабочая часть прибора состоит из шести

идентичных цилиндрических блоков (рис. 1). Каждый из них имеет 16 ИК-светодиодов, расположенных радиально на внутренней поверхности цилиндра, с длиной волны 920 нм и мощностью 140 мВт. Воздействуя сочетанием трех динамических процессов: волны нагрева, волны фазовых переходов и волны внешней деформации, можно получить более качественную сверхтонкую никелид-титановую нить.

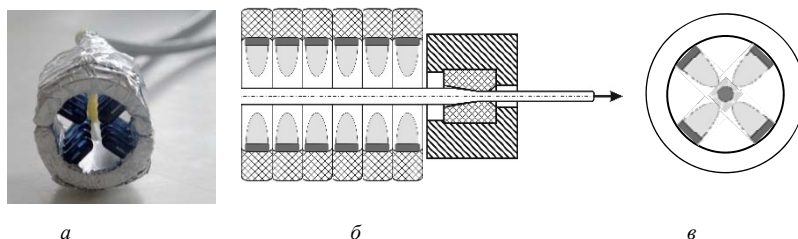


Рис. 1. Аппарат для создания кругового ИК-излучения (а); схема волочения нити через фильеру (б); схема воздействия ИК-излучения на поверхность тонкой нити (в)

Исследование прочностных и пластических свойств тонких нитей с применением ИК-излучения и без излучения показало, что инфракрасное излучение оказывает благоприятное воздействие на сверхтонкие TiNi нити. Максимальная деформация вплоть до разрушения (ϵ_b) с уменьшением диаметра нити возрастает с 14 до 17%, что соответствует увеличению пластических свойств на 20%. Величина мартенситной деформации в общей накопленной деформации не изменяется. Предел прочности на разрыв сохраняет свои высокие значения. Механизм воздействия ИК-излучения на тонкие нити в следующий: дополнительный локальный разогрев приповерхностного слоя вызывает снижение предела текучести нити, что в свою очередь позволяет нити во время деформации получить менее дефектную структуру, чем без ИК подогрева.

Литература

1. Гюнтер В.Э. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы : в 14 т. Т. 1 : Медицинские материалы с памятью формы / под ред. В.Э. Гюнтера. Томск : Изд-во МИЦ, 2011. 534 с.
2. Гюнтер С.В. и др. Технология изготовления полуфабрикатов и сверхтонких нитей из никелида титана : метод. пособие. Томск : Изд-во МИЦ, 2013. 23 с.

Микроструктура и механические свойства 12%-ной хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП-823 после различных режимов термической обработки

Д.А. Кравченко¹, Н.А. Полехина^{1,2}, И.Ю. Литовченко^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск
E-mail: Kravcdasha@yandex.ru

Microstructure and mechanical properties of 12% Cr ferritic-martensitic steel EP-823 after various modes of heat treatment

D.A. Kravchenko¹, N.A. Polehina^{1,2}, I. Yu. Litovchenko^{1,2}

¹ National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634021, Tomsk,
E-mail: Kravcdasha@yandex.ru

Основными кандидатами для материалов ТВЭЛов ядерных реакторов нового поколения являются стали ферритно-мартенситного класса. Для этих сталей стоят задачи повышения высокотемпературной (вблизи предполагаемых рабочих температур) прочности и снижения склонности к низкотемпературному охрупчиванию.

В настоящей работе предпринята попытка модификации микроструктуры ферритно-мартенситной стали ЭП-823 (16Х12МВСФБР) с целью повышения ее высокотемпературной прочности с помощью термических обработок. Структурно-фазовые исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Philips CM12. Механические испытания проводили методом активного растяжения при разных температурах.

Традиционная термическая обработка (ТТО) такой стали состоит в закалке от $T = 1\ 100^{\circ}\text{C}$ (1 ч) на воздух и отпуске при $T = 720^{\circ}\text{C}$ (3 ч). Предложенный ступенчатый режим обработки (СТО) включает закалку от $1\ 100^{\circ}\text{C}$ (1 ч) в воду и отпуск при $T = 620^{\circ}\text{C}$ (1 ч) + 720°C (1 ч).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что после ТТО структурно-фазовое состояние стали представлено ламелями отпущенного мартенсита и отдельными ферритными зернами. В ферритно-мартенситной структуре обнаружены относительно крупные частицы M_{23}C_6 размерами до 250 нм. На границах зерен эти частицы имеют вытянутую форму, внутри зерен – округлую (рис. 1, а). Помимо указанных частиц наблюдаются наноразмерные (менее 10 нм) частицы карбонитрида ванадия $\text{V}(\text{C})$,

N), располагающиеся преимущественно на дислокациях. Плотность дислокаций в исследованном структурном состоянии составляет $\sim 10^{10}$ – 10^{11} см⁻².

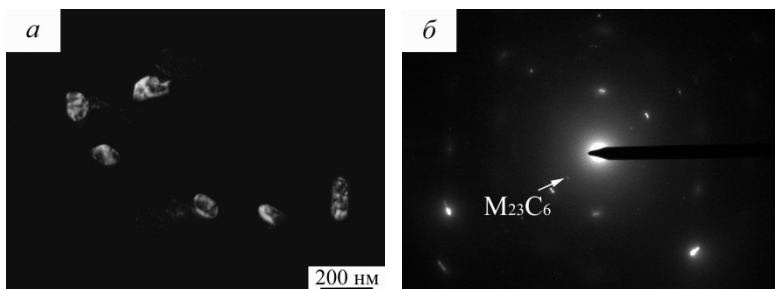


Рис. 1. Темнопольное (а) изображение карбидов $M_{23}C_6$ и соответствующая микродифракционная картина (б) стали ЭП-823 после ТТО

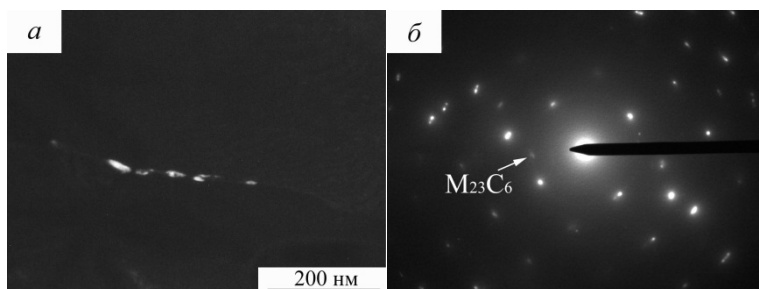


Рис. 2. Темнопольное (а) изображение карбидов $M_{23}C_6$ и соответствующая микродифракционная картина (б) стали ЭП-823 после СТО

Структурное состояние стали после СТО качественно подобно рассмотренному выше. Однако размеры и плотность частиц $M_{23}C_6$ после такой обработки в несколько раз меньше. На рис. 2 представлено темнопольное изображение частиц, расположенных на границе мартенситной ламели и имеющих размеры от 5 до 40 нм.

Механические испытания на растяжение (таблица) стали ЭП-823 показали, что в результате ступенчатой термообработки величина предела текучести при $T = 650^\circ\text{C}$ увеличивается по сравнению с ТТО. При этом пластичность остается на достаточно высоком уровне ($\approx 12\%$).

Более высокая скорость закалки (закалка в воду) в режиме СТО способствует повышению содержания углерода в твердом растворе. Отпуск при пониженной температуре обеспечивает уменьшение критических размеров зародышей второй фазы. Это приводит к уменьшению размеров и

плотности грубодисперсных частиц $M_{23}C_6$ после СТО (по сравнению с ТТО) и, как показано в работах [1, 2], способствует повышению плотности наноразмерных частиц $V(C, N)$ в ферритно-мартенситных сталях. Указанные эффекты способствуют увеличению эффективности дисперсного упрочнения.

Механические свойства стали ЭП-823

Режим обработки	Температура испытаний			
	$T = 20^{\circ}C$		$T = 650^{\circ}C$	
	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
ЭП-823				
ТТО	783	13,14	352	10,7
СТО	759	10,36	374	12,5

Таким образом, в настоящей работе показана возможность перераспределения углерода между карбидными фазами $M_{23}C_6$ и $V(C, N)$ с помощью ступенчатых термических обработок (СТО) и повышения кратковременной высокотемпературной прочности стали ЭП-823.

Авторы выражают благодарность В.М. Чернову и М.В. Леонтьевой-Смирновой (ОАО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, г. Москва) за предоставленные материалы.

Литература

1. Polekhina N.A., Litovchenko I.Yu., Tyumentsev A.N., Astafurova E.G., Chernov V.M., Leontieva-Smirnova M.V. The effect of annealing temperature on the features of structural phase transformations of the hardened ferritic-martensitic steel EK-181 // Journal of nuclear materials. 2014. V. 455. P. 496–499.
2. Litovchenko I.Yu., Polekhina N.A., Tyumentsev A.N., Astafurova E.G., Chernov V.M., Leontieva-Smirnova M.V. The effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of heat-resistant ferritic-martensitic steel EK-181 // Journal of nuclear materials. 2014. V. 455. P. 665–668.

Электронно-лучевые покрытия, наплавленные композиционными порошками титан – карбид титана

М.Г. Кринуцын

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г. Томск
E-mail: krinmax@gmail.com

Electron beam coatings, faced by composite powders titanium – titanium carbide

M.G. Krinitsyn

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634055, Tomsk

E-mail: krinmax@gmail.com

Износостойкие покрытия на титановые сплавы представляют большой практический интерес, так как титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Особый интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композициях на основе титана представляет карбид титана. Для получения наплавленных композиционных покрытий TiC–Ti обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2, 3]. Характерно, что практически во всех описанных случаях лазерной или электронно-лучевой наплавки частицы карбида титана выпадают из расплава-раствора титан – углерод на стадии его кристаллизации при охлаждении. Поэтому контролировать морфологию, дисперсность и объемную долю карбидных включений в структуре металломатричного композита очень трудно. Для улучшения наплавляемости к композиционным порошкам с различным содержанием титановой связки добавляли порошок титана в количестве, необходимом для получения порошковых смесей с интегральным содержанием связки 80% [4].

В данной работе была исследована структура получаемых покрытий, а также некоторые их физико-технические свойства. Микроструктура покрытий представляет собой светло-серые частицы карбида титана, окруженные титановой связкой. Результат получен на оптическом металлографическом микроскопе AXIOVERT–200MAT (Zeiss, Германия) и растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН.

Установлено, что размер карбидных частиц тем меньше, чем больше титановой связки было в синтезированном порошке. В работе получена зависимость среднего размера зерна в исследуемых наплавленных покрытиях, а также зависимость твердости покрытий от содержания связки в СВ-синтезированных. В покрытиях всех составов, кроме состава с 30 % об. связки, разброс по размеру карбидных частиц невелик. Наблюдается тенденция к снижению твердости с увеличением содержания связки в порошках.

По результатам испытаний покрытий на абразивный износ выявлена четкая корреляция структуры наплавленных покрытий с их износостойкостью. При одинаковом интегральном содержании связки в покрытиях наибольшую износостойкость имеет покрытие с дисперсными частицами карбида титана, равномерно распределенными в титановой матрице. Минимальную износостойкость при изнашивании кварцевым песком имеет покрытие, состоящее из крупных карбидных частиц, окруженных титановой связкой.

Таким образом, при увеличении содержания титановой связки в порошковых композитах, несмотря на снижение твердости, покрытия увеличивают свою стойкость к абразивному износу. С увеличением содержания титановой связки в исходных СВС-композитах износостойкость покрытий повышается, а твердость понижается. Наиболее оптимальным составом, обладающим высокими значениями и твердости и износостойкости, являются композиционные порошки с 50 % об. связки.

Литература

1. *Zwikker U*, Titan und Titanlegierungen. Springer-Verlag, 1974. 717 p.
2. *Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J.* Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment // Optics and lasers in engineering. 2011. Vol. 49. P. 557–563.
3. *Zhang Ke-Min, Zou Jian-xin, Li Jun, Yu Zhi-Shui, Wang Hui-Ping.* Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. Vol. 20. P. 2192–2197.
4. *Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G.* Structure and properties of powder cathode materials of titanium-titanium carbide system. Innovative technology and economics in mechanical engineering. Tomsk, 2014. P. 273–276.

Структура металлокерамических порошков титан – карбид титана

М.Г. Кринецын

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г. Томск
E-mail: krinmax@gmail.com

Structure of metalceramic powders titanium – titanium carbide

M. G. Krinitsyn

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634055, Tomsk
E-mail: krinmax@gmail.com

Композиционные материалы и покрытия со структурой из дисперсных твердых частиц, заключенных в металлическую матрицу (связку), обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и в контактных парах. Характерным примером таких материалов являются инструментальные твердые сплавы, получаемые спеканием порошковых смесей из дисперсных карбидов и металлической связки. Хорошо известно, что физико-механические и триботехнические свойства композиционных материалов и покрытий помимо свойств дисперсных включений и металлической связки во многом определяются структурой (объемная доля, дисперсность и морфология упрочняющей фазы).

В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в порошковых смесях титан – углерод. Данные порошки также пригодны для применения в трехмерной печати изделий, но только после дополнительных обработок.

На рис. 1 показаны рентгенограммы порошков TiC–Ti, полученных на приборе ДРОН-7 (Буревестник, Россия) ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН. В таблице приведены результаты расшифровки. Рентгенофазовый анализ показал, что фактическое содержание титановой связки, рассчитанное по сумме интенсивностей рентгеновских линий, во всех СВС-продуктах значительно меньше значений, рассчитанных в предположении образования карбида титана эквиатомного состава (таблица). Кроме того, было установлено, что во всех случаях параметр решетки карбида титана значительно меньше, чем известное значение 0,4327 нм для карбида эквиатомного состава [1].

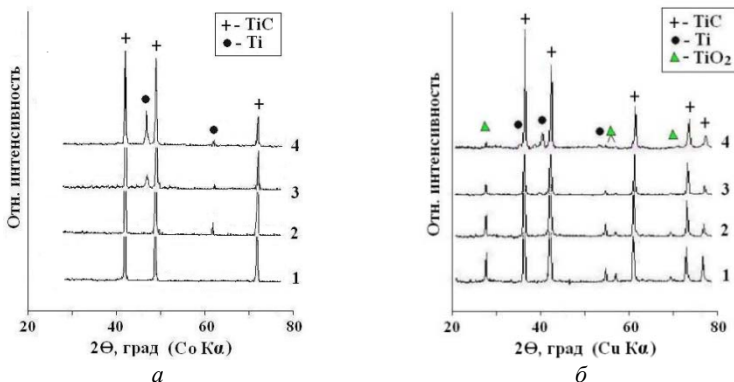


Рис. 1. Рентгенограммы СВС-порошков $TiC_x + Ti$, синтезированных в аргоне (а) и на воздухе (б). Расчетное (при $X = 1$) содержание титановой связи: 1 – 30 % об.; 2 – 40 % об.; 3 – 50 % об.; 4 – 60 % об.

Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных в аргоне, параметр решетки а карбида титана TiC_x и значение стехиометрического коэффициента X, рассчитанное по параметру решетки

Расчетный фазовый состав СВС-порошков	Фактическое содержание фаз, %		a, нм	X [1]
	TiC_x	Ti		
TiC+30 % об. Ti	100	–	0,4320	0,71
TiC+40 % об. Ti	95,5	4,5	0,4310	0,58
TiC+50 % об. Ti	93,5	6,5	0,4302	< 0,53
TiC+60 % об. Ti	75,4	24,6	0,4299	< 0,53

Для композитов, синтезированных в аргоне, наиболее вероятной причиной этого отличия параметра решетки является образование нестехиометрического карбида. Согласно равновесной диаграмме двойной системы титан – углерод карбид титана TiC_x имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах, близких к температуре плавления титана на двойной равновесной диаграмме, изменяется в интервале значений X от 1 до 0,5.

Ранее на спеченных порошковых материалах титан – карбид титана было показано [2], что при спекании в системе «титан – углерод» наблюдается усадка. В результате усадки снижается пористость материалов, причем чем больше углерода, тем ниже пористость. В данном случае порошок получается дроблением СВС-спеков, при этом чем больше углерода в составе смесей, тем крупнее получается СВС-порошок, что коррелирует с предыдущими результатами.

Исследование морфологии порошка проводили на оптическом металлографическом микроскопе AXIOVERT-200MAT (Zeiss, Германия) в ЦКП

«НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН. Морфология частиц порошка изменяется от угловатой к более округлой с увеличением содержания связки. Это обусловлено тем, что в образцах с малым расчетным содержанием связки в результате СВС образуются порошки, совсем не имеющие связки и, соответственно, полностью состоящие из карбида титана. Это связано с тем, что карбид титана имеет широкую область гомогенности и находится в стабильном состоянии при составах от эквиатомного TiC до TiC_{0,5}. По данным металлографии можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения после завершения синтеза не влияет на структуру продуктов синтеза, поскольку размер и форма карбидных частиц, полученных на воздухе и в аргоне, не отличается. По-видимому, формирование структуры (рост карбидных зародышей и срастание смежных частиц) происходит только в жидкой фазе во фронте реакции и в узкой зоне позади фронта и завершается в момент кристаллизации. Последующие диффузионные процессы в твердой фазе уже не влияют на структуру даже при относительно медленном охлаждении продуктов синтеза.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при расчете состава смеси титана и углерода для проведения СВС необходимо учитывать, что в условиях избыточного содержания титана будет образовываться карбид нестехиометрического состава, что, в свою очередь, приведет к уменьшению фактического содержания связки в образцах по сравнению с расчетным. Структура продуктов синтеза не зависит от скорости их охлаждения после процесса синтеза. Это говорит о том, что структура порошков формируется в жидкой фазе во фронте горения и в узкой области за фронтом. Синтез при этом целесообразнее проводить в аргоне с целью предотвращения образования оксидов в материале.

Литература

1. *Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений* : сб. трудов ВНИИТС. М. : Металлургия, 1985. 128 с.
2. Коростелева Е.Н., Прибытков Г.А., Криницын М.Г. и др. Объемные изменения и эволюция структуры при нагреве порошковых прессовок «титан – карбид титана» // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 9/3. С. 102–107.

Влияние размера зерна на механические свойства и характер разрушения аустенитной стали 01X17H13M3, подвергнутой ионному азотированию

В.А. Москвина^{1,2}, Е.Г. Астафурова², К.Н. Рамазанов³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Томск

³Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, г. Уфа

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Influence of the grain size on the mechanical properties and fracture character of austenitic steel subjected to ion nitriding

V.A. Moskvina^{1,2}, E.G. Astafurova², K.N. Ramazanov³

¹National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634055, Tomsk

³Ufa State Aviation Technical University, 450008, Ufa

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, микроиндентирования и одноосного растяжения изучали влияние размера зерна на механические свойства и характер разрушения аустенитной нержавеющей стали, подвергнутой ионному азотированию.

Объектом исследования выбрали аустенитную сталь 01X17H13M3 (Fe-17Cr-13Ni-1,7Mn-2,7Mo-0,5Si-0,01C, % мас.). Методами термомеханической обработки в стали сформировали три состояния: субмикроструктурированное (СМК) – прокаткой до 80% и отжигом при температуре 600°C (2 ч; режим 1), мелкокристаллическое – прокаткой до 80% и отжигом при 900°C (2 мин) (режим 2) и крупнокристаллическое – прокаткой до 40% и отжигом при 1050°C (5 ч; режим 3). После термомеханических обработок из заготовок вырезали образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 1,7×2,7×18 мм. Образцы подвергали ионному азотированию с эффектом полого катода (ЭПК) [1] при температуре 540°C в течение 12 ч при давлении газа $P = 60$ Па (смесь Ar 70%, N₂ 25%, C₂H₂ 5%). После азотирования образцы подвергали одноосному растяжению при комнатной температуре со скоростью деформации $4,6 \times 10^{-4}$ с⁻¹.

Обработка по режиму 1 позволила сформировать СМК структуру с размером (суб)зерна 150±40 нм. Анализ рентгеноструктурных данных позволяет говорить о том, что величина микродеформации решетки в этом случае высока (2×10^{-3}), а размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) составляют 165 нм, что свидетельствует об измельчении структуры и формировании высоких внутренних напряжений в ней. Обработка по режиму

2 способствовала формированию равновесной мелкокристаллической структуры со средним размером зерна 3 мкм. Для крупнокристаллического состояния (режим 3) средний размер зерна составил 70 мкм. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что для мелкокристаллического и крупнокристаллического структурных состояний размеры ОКР составили более 200 нм, микродеформация кристаллической решетки $\sim 10^{-4}$. Независимо от исходных обработок сталь имела структуру аустенита с параметром решетки 0,36 нм.

Механические свойства стали до и после азотирования

Вид обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\Delta\sigma_{0,2}^*$	σ_n , МПа	δ , %	k_δ^{**}
Режим 1	1 429	–	1 580	6,4	–
Режим 1 и азотирование с ЭПК	1 492	0,04	1 584	5,8	0,09
Режим 2	572	–	1 142	36,1	–
Режим 2 и азотирование с ЭПК	570	–0,003	1 035	26,3	0,27
Режим 3	303	–	987	45,7	–
Режим 3 и азотирование с ЭПК	287	–0,05	950	41,8	0,08

* $\Delta\sigma_{0,2} = (\sigma_{0,2(N)} - \sigma_{0,2}) / \sigma_{0,2}$; ** $k_\delta = (\delta - \delta_N) / \delta$ – коэффициент охрупчивания; N указывает на состояние с азотированным слоем.

Формирование СМК структуры (режим 1) способствует достижению высокопрочного состояния в стали (таблица) с низкой пластичностью. Деформация образцов с СМК структурой – локализованная, а для мелкокристаллического и крупнокристаллического состояний – однородная. Анализ кривых течения до азотирования показывает, что с увеличением размера зерна происходит уменьшение пределов текучести и прочности, увеличивается пластичность образцов стали 01Х17Н13М3 (см. таблицу). Ионное азотирование с применением ЭПК способствует упрочнению стали с СМК структурой и разупрочнению образцов с мелко- и крупнокристаллической структурой по сравнению с исходным состоянием, при этом величина удлинения до разрушения уменьшается по сравнению с исходным состоянием.

Ионное азотирование способствует поверхностному упрочнению и образованию хрупкого азотированного слоя на поверхности образцов. Между азотированным слоем, который разрушается хрупко сколом, и матрицей с вязким, ямочным изломом, наблюдали формирование переходной зоны, связанной с формированием аустенита, обогащенного азотом (твердорастворное упрочнение). Разрушение для этой зоны хрупкое, но характер излома заметно отличается от разрушения в азотированном слое.

Микротвердость азотированного слоя (рис. 1) составляет 11–12 ГПа, а матрицы – 1,5–2,0 ГПа. Электронно-микроскопические исследования поверхностей излома свидетельствуют о том, что толщина азотированного слоя составила 10–25 мкм. Толщина переходной зоны различна для образцов с раз-

ным размером зерна. Она составляет десятки микрометров для СМК состояния, а для образцов с зеренной структурой (режимы 2, 3) толщина переходной зоны увеличивается до ≈ 100 мкм. Таким образом, при азотировании в поперечном сечении образцов формируются три зоны: зона I – соответствует азотированному слою, II – переходная зона с твердорастворным упрочнением аустенита азотом, III – аустенитная матрица.

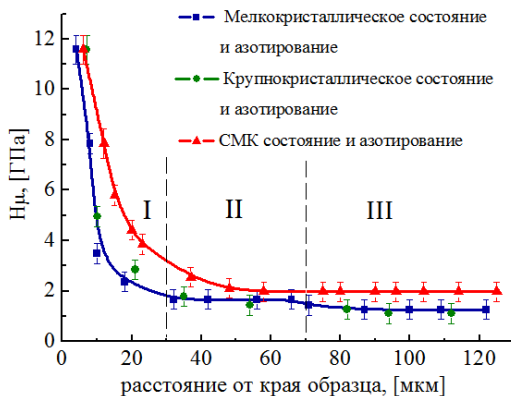


Рис. 1. Зависимость микротвердости от расстояния до края азотированных образцов с разным размером зерна

Поверхностный слой растрескивается с самого начала деформации растяжением. В образцах с СМК структурой формируются грубые поперечные трещины. Для зеренной структуры (режимы 2, 3) процесс растрескивания и фрагментации поверхности образцов сопровождает весь процесс пластического течения, растрескивание азотированного слоя в них происходит интенсивнее, чем в образцах, подготовленных по режиму 1.

Таким образом, формирование СМК структуры способствует увеличению прочностных характеристик стали, образованию более толстого упрочненного поверхностного слоя по сравнению с мелкозернистыми и крупнозернистыми образцами, для которых характерно формирование обширной переходной зоны твердорастворного упрочнения аустенита азотом.

Литература

1. Budilov V., Agzamov R., Ramazanov K. // Metal Science and Heat Treatment. 2007. Vol. 49, Is. 7–8. P. 358–361.

Структура и фазовый состав сплава ВТ10 при взаимодействии с ионами меди

А.В. Никоненко, М.П. Калашиников, М.В. Федорищева, В.П. Сергеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Томск
E-mail: fed_mv@mail.ru

The structure and phase composition of the surface layer of samples under processing of titanium alloys by copper ions

A.V. Nikonenko, M.P. Kalashnikov, M.V. Fedorischeva, V.P. Sergeev

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, 634055, Tomsk

E-mail: fed_mv@mail.ru

Титан характеризуется высокой температурой плавления и удельным электросопротивлением, прочностью, сравнимой с большинством марок легированных сталей, коррозионной стойкостью в воздухе, воде и химически агрессивных средах и многими другими полезными свойствами.

Перспективным направлением повышения эксплуатационных свойств конструкционных материалов является ионно-пучковая модификация [1]. С помощью обработки сильноточными потоками тяжелых ионов низкой энергии можно эффективно модифицировать поверхностный слой, изменять его структурно-фазовое состояние [2]. При этом могут улучшаться триботехнические, механические свойства, в том числе усталостные характеристики конструкционных материалов [Там же].

Обработку образцов титана проводили с помощью вакуумно-дугового источника ионов металлов с энергией 0,5...2,5 keV и плотностью тока 2...20 mA/cm² на вакуумной установке УВН-05МД «Квант». Образец помещался в камеру на предметный стол напротив ионного источника для ионной бомбардировки. Температура образцов в процессе ионной бомбардировки поднималась до 900–1000 К.

Фазовый состав поверхностного слоя модифицированных подложек исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в Co-K_α и методом электронной микроскопии. Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS.

Цель работы – исследовать влияние длительности процесса предварительной обработки ионами меди на микроструктуру и фазовый состав поверхностного слоя сплава ВТ1-0.

При помощи метода рентгеноструктурного анализа показано, что сплав ВТ1-0 в исходном состоянии представляет собой α -фазу. Установлено, что в зависимости от времени обработки ионами меди титанового сплава может существенно изменяться структурно-фазовое состояние поверхности титана. По равновесной диаграмме состояния в системе Cu–Ti возможно существование следующих фаз: TiCu, Ti₂Cu₃, Cu₄Ti₃, Cu₂Ti и Cu₃Ti.

При разном времени обработки фазовый состав образцов существенно меняется. При обработке ионами меди, кроме α титана появляются интерметаллидные фазы диаграммы состояния Cu–Ti, которые, как известно, имеют более высокие механические свойства, чем α -Ti и β -Ti. Видно, что сначала появляются фазы, обогащенные Ti, такие как CuTi₃ с тетрагональной решеткой P4/mmm с параметрами $a = 4,258$, $c = 3,594$ Å, затем с увеличением продолжительности обработки появляются фазы, обогащенные медью, такие как Cu₂Ti с орторомбической решеткой Amm2 с параметрами $a = 4,363$, $b = 7,977$, $c = 4,478$ Å.

Тонкую структуру ионно-модифицированного слоя титановых сплавов исследовали методом электронной микроскопии. Как установлено методом ПЭМ с использованием методики темнопольного изображения, поперечное сечение модифицированного образца сильно неоднородно. Условно его можно разделить на несколько зон: материал титанового сплава ВТ10 практически в исходном состоянии. Далее идет переходная зона, имеющая в своем составе такие фазы, как CuTi, Cu₄Ti₃, которые располагаются в матрице α -Ti, имеющего дендритную структуру. Интересно отметить, что на участках фазы Cu₄Ti₃ располагаются включения фазы CuTi.

Таким образом, обработка поверхности титанового сплава ВТ23 ионами меди приводит к изменению фазового состава, морфологии поверхности и существенному увеличению микротвердости.

Литература

1. *Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В., Сунгатулин А.Р., Панин В.Е.* // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 6/2. С. 139–146.
2. *Sergeev V.P., Fedorischeva M.V., Neufeld V.V., Kalashnikov M.P.* // Advanced Materials Research. 2014. № 880. P. 184–189.

**Исследование формирования функциональных свойств
<111>-монокристаллов $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$,
состаренных под нагрузкой**

К.С. Осипович, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: Osipovich_k@mail.ru

**Research of formation on functional properties effects in
<111>-oriented $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ single crystals ageing under stress**

K.S. Osipovich, E.Yu. Panchenko, Y.I. Chumlyakov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: Osipovich_k@mail.ru

Лидером практического применения среди функциональных материалов, обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичностью (СЭ), являются сплавы на основе никелида титана благодаря высоким значениям своих технических и механических характеристик. Поэтому разработка способов улучшения прочностных и функциональных свойств этих материалов является актуальной задачей.

Известно, что при старении в свободном состоянии монокристаллов богатых никелем сплавов $TiNi$ происходит выделение четырех вариантов частиц Ti_3Ni_4 с плоскостями габитуса вдоль четырех плоскостей типа $\{111\}_{B2}$ [1, 3]. Под действием внешней сжимающей нагрузки вдоль одного из $\langle 111 \rangle_{B2}$ -направлений при старении будет формироваться один вариант линзообразных частиц Ti_3Ni_4 с нормалью плоскости габитуса частицы, параллельной направлению сжатия. Это приводит к появлению в материале внутренних дальнедействующих полей напряжения, возникающих за счет суммирования локальных полей напряжений от одного варианта частиц. Дальнедействующие поля напряжения позволяют управлять температурами термоупругих $B2-R-B19'$ мартенситных превращений (МП), функциональными и прочностными свойствами материала. Целью настоящего исследования было изучить влияние старения при 673 К/1,5 ч под действием сжимающей нагрузки 150 МПа на функциональные свойства монокристаллов $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$, ориентированных вдоль $[111]$ -направления. Исследуемые образцы старились под действием внешней сжимающей нагрузки 150 МПа, а исследование функциональных свойств проводили при деформации растяжением.

На рис. 1 представлена микроструктура монокристаллов $Ti_{49,8}Ni_{50,8}$, состаренных при 673 К, 1,5 ч в свободном состоянии.

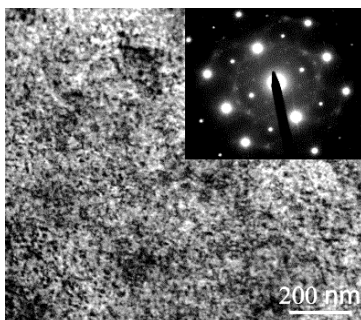


Рис. 1. Микроструктура монокристаллов $Ti_{49.8}Ni_{50.8}$, состаренных при $T = 673$ К в течение 1,5 ч в свободном состоянии: светлопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина

Однако из-за наличия дифракционного контраста, который создают в матрице когерентные поля напряжений от наноразмерных частиц, сложно различить частицы Ti_3Ni_4 . Подтверждение выделения одного варианта частиц Ti_3Ni_4 при старении под сжимающей нагрузкой ранее было получено в исследуемых кристаллах при выделении частиц Ti_3Ni_4 большего размера, $d = 350 \pm 30$ (нм) (старение 823 К/1 ч) [2].

Результаты исследования зависимости ЭПФ и СЭ от числа вариантов частиц приведены на рис. 2, 3. На рис. 2 продемонстрированы кривые $\epsilon(T)$ при охлаждении / нагреве под постоянной растягивающей нагрузки 0, 150 МПа. Установлено, что состаренные под нагрузкой кристаллы испытывают двусторонний эффект памяти формы (ДЭПФ) – самопроизвольную деформацию ($\epsilon = 0,8 (\pm 0,1)\%$), индуцированную только изменением температуры. При проявлении ДЭПФ наблюдается следующая особенность: изменение размеров образца при развитии прямого МП происходит дважды. С ростом внешних растягивающих напряжений до 150 МПа в состаренных под нагрузкой кристаллах величина обратимой деформации растет до $\epsilon = 5,5 (\pm 0,3)\%$ и особенность при развитии прямого МП не наблюдается. Кристаллы, которые старелись в свободном состоянии, в отличие от состаренных под нагрузкой, не проявляют ДЭПФ и имеют меньшую обратимую деформацию, $\epsilon = 4,5 (\pm 0,3)\%$ при 150 МПа. На рис. 2 для кристаллов, состаренных под и без нагрузки, четко видно, что МП проходит в два этапа: $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$. Две стадии $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$, характеризующиеся различным уровнем критических напряжений σ_{cr}^1 и σ_{cr}^2 , наблюдаются также при изотермических испытаниях «нагрузка – разгрузка» в температурном интервале проявления СЭ (рис. 3). Из рис. 3 видно, что на первой стадии в состаренных под нагрузкой образцах более 1% деформации, связанной с движением двойниковых границ R-мартенсита, является обратимой при разгрузке в отличие от состаренных без нагрузки кристаллов, в

которых заданная деформация на первой стадии является обратимой только после снятия нагрузки и последующего нагрева. Второй предел текучести σ_{cr}^2 характеризуется более высокими значениями напряжений и при $T > M_s$ линейно возрастает с ростом температуры в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса [1], что связано с образованием В19'-мартенсита под нагрузкой. При $T > 319$ К наблюдается прямое В2-В19' МП под нагрузкой.

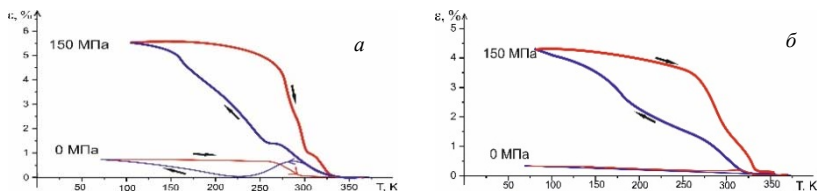


Рис. 2. Кривые деформация – температура $\epsilon(T)$ в $[\bar{1}11]$ -монокристаллах $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ во время охлаждения / нагрева под действием постоянной растягивающей нагрузки: старение 673 К/1,5 ч, и под действием сжимающей нагрузки 150 МПа (а) и в свободном состоянии (б)

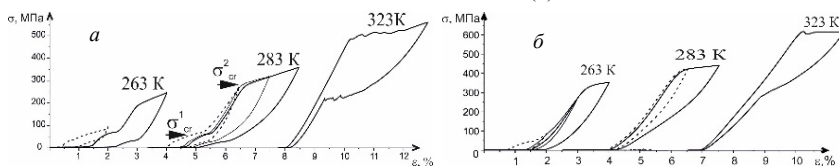


Рис. 3. Кривые $\sigma(\epsilon)$ в зависимости от температуры испытания T при растяжении $\langle 111 \rangle$ -кристаллов $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$, состаренных при 673 К/1,5 ч под сжимающей нагрузкой (а) и без нагрузки (б)

Таким образом, в $\langle 111 \rangle$ -монокристаллах $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ старение при 673 К, 1,5 ч под действием внешней сжимающей нагрузки 150 МПа приводит к появлению ДЭПФ, обратной деформации, связанной с упругим двойникованием кристаллов R-мартенсита ($\epsilon \sim 1\%$), и более высоким значением ЭПФ при развитии МП при охлаждении / нагреве под действием внешней нагрузки 150 МПа.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 16.1346.

Литература

1. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of TiNi-based shape memory alloys // Prog in Mater Sci. 2005. V. 50. P. 511–678.
2. Osipovich K.S., Vetoshkina N.G., Panchenko E.Yu., Chumlyakov Yu.I. Effect of one variant of Ti_3Ni_4 particles on stress-induced martensitic transformations in $\langle 111 \rangle$ -oriented $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ single crystals // Materials Science and Engineering. 2015. V. 93. P. 204–210.
3. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Караман И. и др. Ориентационная зависимость эффектов памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах CoNiGa, NiMnGa, CoNiAl, FeNiCoTi, TiNi // Известия вузов. Физика. 2004. Т. 47, № 9. С. 4–21.

Ориентационная зависимость осевых напряжений и сверхэластичности в монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNbB

М.Ю. Панченко, О.А. Куц

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

Orientation dependence of the critical stress and superelasticity in single crystals of iron-based FeNiCoAlNbB alloy

M.Yu. Panchenko, O.A. Kuts

National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050
E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

В данной работе представлены результаты исследования влияния ориентации оси кристалла при деформации растяжением на температурную зависимость осевых напряжений $\sigma_{0,1}$, величину сверхэластичности (СЭ) при термоупругом γ - α' -мартенситном превращении (МП) в монокристаллах сплава Fe-28%Ni-17%Co-11,5%Al-2,5%Nb-0,05%B (ат. %), состаренных при 973 К в течение 5 часов. Для исследований $\sigma_{0,1}$ и СЭ были выбраны монокристаллы двух ориентаций: [001] и [011], которые имеют равные значения величины деформации решетки $\varepsilon_0 = 8,7\%$ при растяжении для γ - α' МП. В [001]-кристаллах ε_0 определяется деформацией CVP (CVP – сдвойникованная структура мартенсита) $\varepsilon_0^{[001]} = \varepsilon_{CVP} = 8,7\%$, а в [011]-кристаллах ε_0 определяется как сумма деформаций: ε_{CVP} и деформации раздвойникованием α' -мартенсита ε_{detw} по плоскостям $\{112\}$, которая в отличие от [001]-кристаллов не равна нулю и $\varepsilon_0^{[011]} = \varepsilon_{CVP} + \varepsilon_{detw} = 4,1\% + 4,6\% = 8,7\%$ [1]. Такой выбор ориентаций позволяет исследовать влияние ε_{detw} на величину СЭ и механического гистерезиса $\Delta\sigma$ под нагрузкой при γ - α' МП.

На рис. 1 представлены результаты исследований температурной зависимости осевых $\sigma_{0,1}(T)$ и критических скалывающих напряжений $\tau_{кр}(T) = m \cdot \sigma_{0,1}$ (m – фактор Шмида) для [001]- и [011]-кристаллов FeNiCoAlNbB в однофазном состоянии и после старения при 973 К, 5 ч в температурном интервале $T = 77$ –523 К при растяжении. Видно, что в однофазном состоянии после закалки, во-первых, кривые $\sigma_{0,1}(T)$ и $\tau_{кр}(T)$ имеют вид, характерный для ГЦК-сплавов, – с увеличением температуры испытания $\sigma_{0,1}$ и $\tau_{кр}$ уменьшаются (рис. 1, кривые 1–4). Это является качественным подтверждением того, что γ - α' МП под нагрузкой в однофазных кристаллах с начала деформации не развивается. Во-вторых, наблюдается

ориентационная зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ и $\tau_{кр}(T)$: монокристаллы, ориентированные вдоль [001]-направления, характеризуются более высокими напряжениями $\sigma_{0,1}$ и $\tau_{кр}$, по сравнению с [011]-кристаллами. Следовательно, в однофазном состоянии наблюдается отклонение от закона Боаса – Шмида, что является нетипичным для ГЦК-сплавов с высокой и средней энергией дефекта упаковки. При старении 973 К, 5 ч в монокристаллах FeNiCoAlNbV выделяются частицы γ' -фазы размером $d = 3-5$ нм, и зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ (рис. 1, кривые 5, 6) имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой. На зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ наблюдаются две стадии. Первая стадия от $77 \text{ K} < T < M_d$ (M_d – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжениям, необходимым для образования мартенсита под нагрузкой), где напряжения $\sigma_{0,1}$ линейно возрастают с ростом температуры испытания, описывается соотношением Клапейрона – Клаузиуса [2]:

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

здесь ΔH – изменение энтальпии при $\gamma-\alpha'$ МП; ε_0 – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия γ - и α' -фаз. Вторая стадия при $T > M_d$ сопровождается уменьшением $\sigma_{0,1}(T)$ и связана с пластической деформацией высокотемпературной фазы.

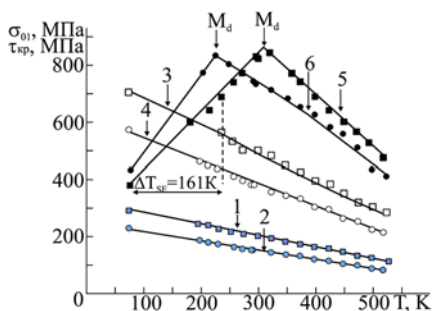


Рис. 1. Температурная и ориентационная зависимость критических скалывающих $\tau_{кр}$ и осевых $\sigma_{0,1}$ напряжений для монокристаллов сплава FeNiCoAlNbV в однофазном состоянии после закалки (кривые 1–4) и состаренных при $T = 973 \text{ K}$, 5 ч (кривые 5, 6) при деформации растяжением; кривые 1, 3, 5 – [001]-кристаллы; кривые 2, 4, 6 – [011]-кристаллы

Анализ представленных данных на рис. 1, кривые 5, 6, показывает, что температура M_d , величины $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ и напряжения высокотемпературной фазы при T выше M_d зависят от ориентации: в [001]-кристаллах $M_d = 310 \text{ K}$, $\alpha^{[001]} = 2,05 \text{ МПа/К}$; в [011]-кристаллах $M_d = 225 \text{ K}$, $\alpha^{[011]} = 2,67 \text{ МПа/К}$.

Ориентационная зависимость α и, соответственно, температуры M_d определяется зависимостью от ориентации величины деформации ϵ_{CVP} . Уровень напряжений высокотемпературной фазы в чистом виде можно определить при температуре выше M_d , например, при 400 К и в [001]-кристаллах $\sigma_{0,1}$ оказываются выше, чем в [011]-кристаллах, как и в однофазных кристаллах без частиц. В однофазных кристаллах при $T = 400$ К различие в $\sigma_{0,1}$ составляет $\Delta\sigma_{0,1} = 82$ К, а при старении 973 К, 5 ч $\Delta\sigma_{0,1} = 94$ К.

Экспериментально установлено, что при старении при $T = 973$ К, 5 ч в [001]-кристаллах СЭ наблюдается в температурном интервале $\Delta T_{CЭ} = 161$ К, а в [011]-кристаллах СЭ не обнаружена. На рис. 2 представлены результаты исследования СЭ при $T = 77$ К при деформации растяжением в [001]- и [011]-кристаллах, состаренных при 973К, 5 ч. В [001]-кристаллах в экспериментах по циклированию максимальная величина СЭ составляет $\epsilon_{CЭ} = 4,5\%$ и величина $\Delta\sigma = 186$ МПа, а в [011]-кристаллах совершенной петли СЭ не наблюдается и $\Delta\sigma > 450$ МПа. Следовательно, причина отсутствия СЭ в [011]-кристаллах связана с большими значениями $\Delta\sigma$, которые определяются вкладом деформации ϵ_{detw} . В [001]-кристаллах, где $\epsilon_{detw} = 0$ механический гистерезис под нагрузкой узкий и СЭ наблюдается.

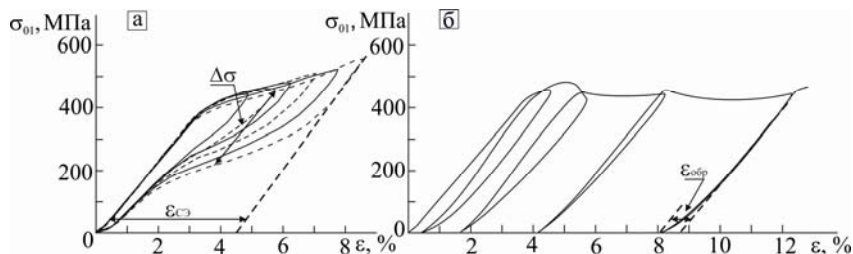


Рис. 2. « σ - ϵ » кривые при температуре испытания 77 К монокристаллов сплава FeNiCoAlNbV, состаренных при $T = 973$ К, 5 ч при деформации растяжением: а – [001]-кристаллы; б – [011]-кристаллы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00012).

Литература

1. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity // Science. 2010. V. 327, No. 3. P. 1488–1490.
2. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. Cambridge University Press, 1998. 284 p.

Теоретическое исследование электронной структуры и влияния внешнего давления на электронные свойства соединения $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$

Е.К. Петров

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск

E-mail: eg901petrov@gmail.com

Theoretical investigation of electronic band structure and external pressure effect on electronic properties of compound $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$

E.K. Petrov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: eg901petrov@gmail.com

За последнее десятилетие в физике конденсированного состояния вещества было проведено огромное количество исследований, направленных на обнаружение материалов, обладающих принципиально новыми, необычными свойствами, наиболее известные примеры которых – графен и топологические изоляторы [1]. Примечательным свойством графена является линейная зависимость энергии электронов от волнового вектора. Это справедливо и для поверхностных состояний электронов в топологических изоляторах.

Несколько лет назад были открыты материалы, являющиеся трехмерным аналогом графена – топологические дираковские полуметаллы [2], в которых электроны обладают линейной дисперсией во всех направлениях в обратном пространстве. Ожидается, что эти материалы обладают экзотическими магнито-электрическими свойствами. Примечательным фактом является также то, что поведение носителей заряда в таких материалах описывается при помощи уравнения Дирака, т.е. они являются дираковскими фермионами.

Отдельный интерес представляет изучение эффектов, вызываемых внешним воздействием, а именно всесторонним сжатием и одноосным растяжением / сжатием. Подобное воздействие может принципиально менять электронную структуру и свойства материала, позволяя осуществлять переходы в различные квантовые состояния вещества, такие как металл, полуметалл, топологический или тривиальный изолятор, а также дираковский полуметалл. Экспериментальное исследование подобных материалов – трудоемкий процесс, что делает актуальным теоретическое исследование при помощи методов электронной теории твердого тела, таких как DFT.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование электронной структуры объемного соединения $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$, а также влияния всестороннего сжатия и одноосного сжатия / растяжения на его электронные свойства. Данное соединение характеризуется гексагональной структурой с элементарной ячейкой, содержащей 5 моноатомных слоев (рис. 1). Исследование проводилось с помощью программного пакета VASP с гибридным DFT-псевдопотенциалом [3]. Последнее обусловлено известной проблемой занижения величины запрещенной щели при использовании локальных приближений для обменно-корреляционного функционала [4].

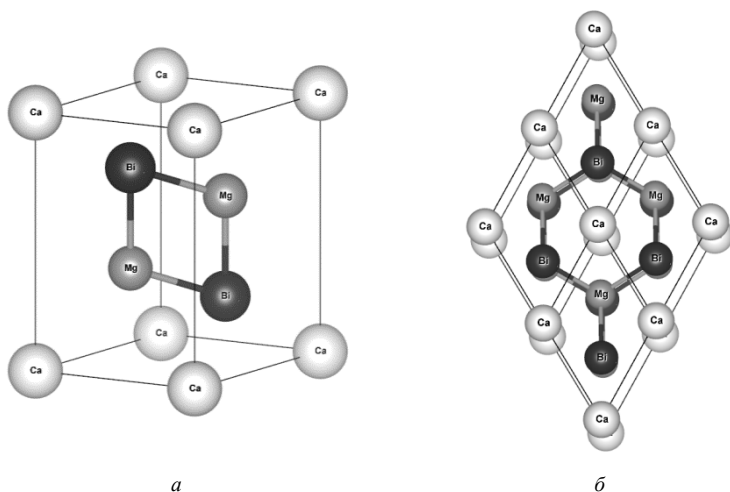


Рис. 1. Элементарная ячейка соединения $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$, представляющая собой 1/3 гексагональной ячейки (а); структура из нескольких элементарных ячеек, демонстрирующая гексагональную структуру $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$ (б)

По результатам работы были сделаны следующие выводы:

- В состоянии, соответствующем отсутствию какого-либо воздействия, объемное соединение $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$ является тривиальным изолятором, имеющим запрещенную щель порядка 300 мЭв, при этом полученный энергетический спектр качественно согласуется с ранее проведенными исследованиями других авторов [5].

- При одноосном растяжении до 6% вдоль гексагональной оси с $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$ остается тривиальным изолятором. При величине растяжения, равной 6,043%, материал становится дираковским полуметаллом, т.е. характеризуется дираковским конусом в точке Γ (рис. 2). При дальнейшем растяжении конус Дирака смещается вдоль направления ΓA .

- При всестороннем сжатии величина запрещенной щели изменяется, однако материал остается тривиальным изолятором.
- При одноосном сжатии величина запрещенной щели уменьшается, после чего материал становится типичным полуметаллом.

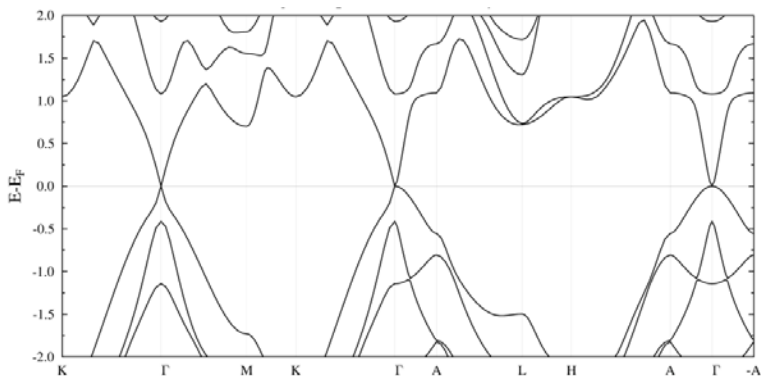


Рис. 2. Энергетический спектр объемного соединения $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$ при величине растяжения вдоль оси c , равной 6,043%

Таким образом, объемное соединение $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Ca}$ демонстрирует свойства тривиального изолятора, полуметалла и дираковского полуметалла при различном характере и величине внешнего воздействия. Полученные результаты могут быть интересны для дальнейших теоретических и практических исследований.

Работа выполнена под руководством И.В. Силкина и Е.В. Чулкова. Расчеты проведены с помощью вычислительных кластеров «Кристалл» и СКИФ Сибиря (ТГУ).

Литература

1. Hasan M.Z., Kane C.L. *et al.* Colloquium: Topological Insulators // *Rev. Mod. Phys.* 2010. Vol. 82. P. 3045–3066.
2. Borisenko S., Gibson Q., Evtushinsky D. *et al.* Experimental Realization of a Three-Dimensional Dirac Semimetal // *Phys. Rev. Lett.* 2014. Vol. 113. P. 27603–27608.
3. Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // *Journal of Chemical Physics.* 2003. Vol. 118, № 18. P. 8207–8215.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
5. May A.F., McGuire M.A., Singh D.J. *et al.* Structure and Properties of Single Crystalline CaMg_2Bi_2 , EuMg_2Bi_2 and YbMg_2Bi_2 // *Inorganic Chemistry.* 2011. Vol. 50, № 21. P. 11127–11133.

Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах NiMnGa

М.В. Пичкалёва, Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: mariska_713@mail.ru

The shape memory effect and superelasticity in single crystals NiMnGa

M.V. Pichkaleva, E.E. Timofeeva, E.Yu. Panchenko, Yu.I. Chumlyakov
National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: mariska_713@mail.ru

В настоящее время большой интерес представляют материалы с такими уникальными свойствами, как эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ). Особое место среди них занимают сплавы NiMnGa, испытывающие мартенситные превращения (МП) в ферромагнитном состоянии и проявляющие магнитный ЭПФ с обратимой деформацией до 6% [1, 2]. Для широкого практического применения данных материалов необходимы систематические исследования их функциональных свойств. Магнитные характеристики сплавов NiMnGa, в отличие от механических, изучены достаточно подробно. Поскольку поликристаллы NiMnGa очень хрупкие вследствие высоких значений параметра анизотропии [3], исследования данных материалов сводятся в основном к изучению монокристаллов. Таким образом, целью работы является исследование ЭПФ и СЭ в монокристаллах Ni₅₃Mn₂₅Ga₂₂ (ат. %) при деформации сжатием.

Монокристаллы Ni₅₃Mn₂₅Ga₂₂ (ат. %) выращены методом Бриджмена. Для исследования была выбрана ориентация <011>. МП под нагрузкой исследованы с использованием электромеханической машины Instron 5569 с записью кривых $\sigma(\epsilon)$. Температуры МП определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра DSC 404 F3.

На рис. 1 представлены ДСК кривые при охлаждении / нагреве. Исследования показали, что в <011>-монокристаллах наблюдается одностадийное МП. Характеристические температуры начала и конца прямого МП $M_s = 398$ К и $M_f = 356$ К и начала и конца обратного МП $A_s = 367$ К и $A_f = 416$ К намного выше $T_{комн}$, что может иметь большое практическое значение и сплавы могут быть использованы при высоких температурах, например в авиакосмической промышленности.

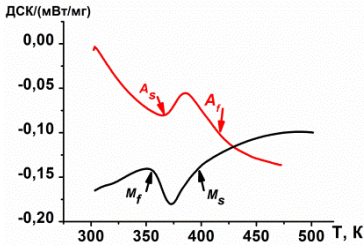


Рис. 1. ДСК кривые, полученные при охлаждении/нагреве, для монокристаллов $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$

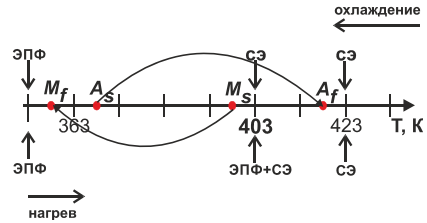


Рис. 2. Схема реализации ЭПФ или СЭ в зависимости от способа достижения температуры испытания

Известно [1], что температуры МП в сплавах NiMnGa сильно зависят от химического состава и электронной концентрации e/a . Экспериментальные значения температур МП в исследуемых монокристаллах $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ близки к значениям для NiMnGa с таким же $e/a = 7,71$ из работы [1]. При охлаждении / нагреве МП характеризуются большими интервалами прямого $\Delta_1 = 42$ К и обратного МП $\Delta_2 = 49$ К и узким термическим гистерезисом $\Delta T = 18$ К. В других сплавах Гейслера Δ_1 и Δ_2 значительно меньше, например в монокристаллах $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ составляют 1–5 К [4]. Из [5] следует, что обратимая составляющая нехимической свободной энергии ΔG_{rev} пропорциональна величинам Δ_1 и Δ_2 , а необратимая составляющая $\Delta G_{\text{irr}} \sim \Delta T$. Отношение $\Delta G_{\text{rev}}/2\Delta G_{\text{irr}} = 2,5 > 1$ и обратное МП начинается при температурах ниже, чем прямое, т.е. $A_s < M_s$. Следовательно, реализуется термоупругое МП 2-го типа по классификации Тонга–Веймана [Там же]. Значит, в ходе прямого МП происходит накопление обратимой энергии, которая не релаксирует и способствует обратному МП.

МП под нагрузкой исследованы в трех температурных интервалах (рис. 2). Независимо от способа достижения температуры испытания (охлаждение до $T_{\text{исп}}$ или нагрев до $T_{\text{исп}}$) при $T_{\text{исп}} < M_f$ наблюдается ЭПФ, и заданная деформация является обратимой только после нагрева (рис. 3, а). Аналогично при $T > A_f$ наблюдается эффект СЭ, и деформация полностью обратима после снятия нагрузки (рис. 3, б). Поскольку интервалы Δ_1 , Δ_2 – широкие, а $A_s < M_s$, то в температурном интервале $M_s < T_{\text{исп}} < A_f$ возможно наблюдать ЭПФ либо СЭ в зависимости от того, как была достигнута температура испытания. При охлаждении до $M_s < T_{\text{исп}} < A_f$ начальное состояние монокристаллов представляет собой аустенит, поскольку не достигнута температура M_s и под нагрузкой реализуется эффект СЭ с величиной критических напряжений $\sigma_{\text{cr}} = 120$ МПа при 403 К. При нагреве до $M_s < T_{\text{исп}} < A_f$ обратное МП еще не закончилось и наблюдается смесь двух фаз – аустенит и мартенсит. Поэтому под нагрузкой происходит переориентация вариантов мартенсита и частично превращение из аустенита в ориентированный

мартенсит, т.е. одновременно развивается СЭ и ЭПФ (рис. 3, в). Заданная деформация обратима полностью после разгрузки и последующего нагрева. Переориентация мартенситных вариантов требует меньших затрат энергии по сравнению с МП под нагрузкой (рис. 3, а, б), поэтому критические напряжения ниже $\sigma_{cr} = 45$ МПа при 403 К, чем при развитии СЭ.

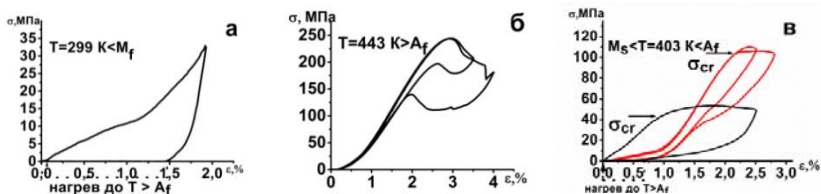


Рис. 3. Кривые $\sigma(\epsilon)$, демонстрирующие развитие ЭПФ и СЭ

Таким образом, при практическом использовании монокристаллов $Ni_{53}Mn_{25}Ga_{22}$ (ат. %) при деформации сжатием необходимо учитывать способ достижения рабочей температуры, в зависимости от которого наблюдается ЭПФ или СЭ с различной величиной критических напряжений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-8884.2016.8) и гранта РФФИ (14-08-00946).

Литература

1. Pons J., Chernenko V.A., Santamarta R., Cesari E. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys // Acta mater. 2000. P. 3027–3038.
2. Karaca H.E., Karaman I., Basaran B. et al. On the stress-assisted magnetic-field-induced phase transformation in Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloys // Acta Materialia. 2006. № 54. P. 233–245.
3. Карпук М.М., Костюк Д.А., Кузавко Ю.А. и др. Отражение и преломление акустических волн на границе диэлектрик – ферромагнитный сплав Гейслера // Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 110, № 2. С. 138–150.
4. Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю. и др. Закономерности развития термоупругих мартенситных превращений под сжимающей нагрузкой в [011]-монокристаллах ферромагнитного сплава NiFeGa // Известия вузов. Физика. 2011. № 12. С. 116–118.
5. Daroczi L., Palanki Z., Szabo S., Beke D.L. Stress dependence of non-chemical free energy contributions in Cu–Al–Ni shape memory alloy // Materials Science and Engineering. 2004. V. 378. P. 274–277.

Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах сплава на основе железа

М.Е. Подгорный, И.В. Кукусгаузен

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: pdgmaksim@yandex.ru

Shape memory effect and superelasticity in single crystals of iron-based alloys

M.E. Podgorniy, I.V. Kuksgauzen

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: pdgmaksim@yandex.ru

Известно, что сплавы на основе железа обладают обратимыми деформациями превращения до 4–13% [1–3] и, следовательно, представляют большой интерес с точки зрения их практического применения. В настоящей работе на состаренных при $T = 973$ К, 5 ч [001]-монокристаллах сложного легированного сплава FeNiCoAl(Ti+Nb+Ta), испытывающего термоупругие γ - α' -мартенситные превращения (МП), исследованы эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) при деформации растяжением. Выбор кристаллов, ориентированных вдоль [001]-направления для исследований, определялся максимальной теоретической величиной деформации решетки при деформации растяжением в данной ориентации $\epsilon_0 = 8,7\%$ при γ - α' -МП [1].

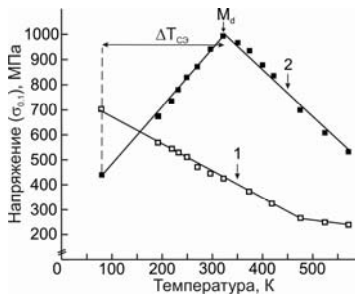


Рис. 1. Температурная зависимость критических напряжений $\sigma_{0,1}$ для закаленных при $T = 1553$ К, 1,5 ч (кривая 1) и состаренных при $T = 973$ К, 5 ч (кривая 2) [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAl(Ti+ Nb+Ta) при растяжении

На рис. 1 представлены результаты исследований температурной зависимости критических напряжений $\sigma_{0,1}$ в широком температурном интервале $T = 77$ – 573 К для закаленных (отжиг при $T = 1553$ К, 1,5 ч с последующей закалкой в воду) и состаренных при $T = 973$ К, 5 ч [001]-монокристаллов сплава

FeNiCoAl(Ti+Nb+Ta) при деформации растяжением. Видно, что в закаленном состоянии зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ имеет характерную для ГЦК-материалов нормальную температурную зависимость – с повышением температуры напряжения $\sigma_{0,1}$ уменьшаются (рис. 1, кривая 1). При старении при $T = 973$ К, 5 ч зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ имеет вид характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой, и состоит из двух стадий (рис. 1, кривая 2). На первой стадии $77 \text{ К} < T < M_d = 323 \text{ К}$ (M_d – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжению, необходимому для образования мартенсита под нагрузкой) напряжения $\sigma_{0,1}$ растут с увеличением температуры испытания. Такая зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса [4]:

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

где ΔH – изменение энтальпии; T_0 – температура химического равновесия γ - и α' -фаз. При $T > M_d$ наблюдается вторая стадия, которая характеризуется нормальной зависимостью $\sigma_{0,1}(T)$, и падение $\sigma_{0,1}$ с ростом температуры происходит, как в закаленных кристаллах.

На рис. 2, 3 представлены результаты исследований ЭПФ в эксперименте при охлаждении / нагреве при различном уровне внешних растягивающих напряжениях $\sigma_{\text{внеш}} = 575\text{--}650$ МПа для состаренных [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAl(Ti+Nb+Ta).

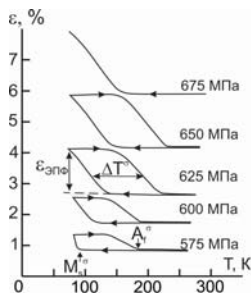


Рис. 2. $\varepsilon(T)$ кривые для состаренных при $T = 973$ К, 5 ч [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAl(Ti+Nb+Ta), полученные в эксперименте при охлаждении / нагреве под нагрузкой

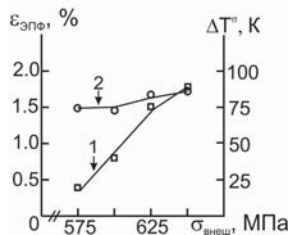


Рис. 3. Зависимость величины ЭПФ (1) и температурного гистерезиса (2) от уровня внешних растягивающих напряжений для состаренных при $T = 973$ К, 5 ч [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAl(Ti+Nb+Ta)

Такие эксперименты позволяют определить не только величину ЭПФ $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ в зависимости от внешних приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$, но и температуры γ - α' -МП и величину термического гистерезиса $\Delta T^\sigma = A_f - M_s$, характеризующего рассеяние энергии. Из рис. 2 видно, что температура

начала прямого МП под нагрузкой M_s^σ с ростом уровня приложенных напряжений увеличивается и величина $\alpha = d\sigma_{\text{внеш}}/dT(M_s^\sigma) = 1,74$ МПа/К оказывается близкой к величине $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT = 2,03$ МПа/К, определенной на первой стадии зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ (рис. 1, кривая 2). Первая петля ЭПФ, величина которого равна 0,4 %, наблюдается при $\sigma_{\text{внеш}} = 575$ МПа. При увеличении напряжений $\sigma_{\text{внеш}}$ величина $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ увеличивается, достигая 1,7% при $\sigma_{\text{внеш}} = 650$ МПа (рис. 3, кривая 1). При $\sigma_{\text{внеш}} = 675$ МПа образец разрушается. Величина термического гистерезиса ΔT^σ при $\sigma_{\text{внеш}} = 575$ МПа равна 75 К и с ростом $\sigma_{\text{внеш}}$ практически не изменяется (рис. 3, кривая 2).

Экспериментально установлено, что старение приводит к появлению не только ЭПФ, но и СЭ. Первая совершенная петля СЭ наблюдается при $T_{\text{СЭ}1} = 77$ К и последняя имеет место при $T_{\text{СЭ}2} = 323$ К. Таким образом, СЭ в исследуемых сплавах реализуется в широком температурном интервале $\Delta T_{\text{СЭ}} = T_{\text{СЭ}2} - T_{\text{СЭ}1} = 246$ К. Из экспериментов по циклированию при $T = 77$ К установлено, что максимальная величина СЭ равна 3,2% (рис. 4).

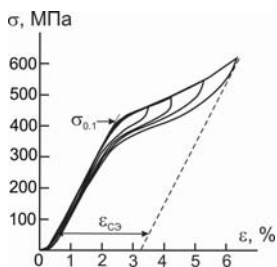


Рис. 4. $\sigma(\varepsilon)$ кривые при $T = 77$ К для состаренных при $T = 973$ К, 5 ч [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAl(Ti+Nb+Ta)

Величина СЭ в 2 раза больше величины ЭПФ. Экспериментально полученные величины ЭПФ и СЭ оказываются меньше теоретически рассчитанного значения деформации решетки $\varepsilon_0 = 8,7\%$. Это связано с уменьшением объема матрицы, испытывающей МП при выделении частиц γ' -фазы, которые сами не испытывают МП, а деформируются только упруго.

Итак, на состаренных при $T = 973$ К, 5 ч [001]-монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAl(Ti+Nb+Ta) при деформации растяжением экспериментально обнаружен ЭПФ и СЭ. Установлено, что СЭ реализуется в широком температурном интервале, равном 246 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-29-00012.

Литература

1. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. et al. Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity // Science. 2010. Vol. 327. P. 1488–1490.
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Поклонов В.В. и др. Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах ферромагнитного сплава FeNiCoAlTi // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 17. С. 47–53.
3. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Крестинина И.В. и др. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с γ - α' -термоупругими мартенситными превращениями // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 8. С. 66–74.
4. Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 284 p.

Влияние времени старения на сверхэластичность в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi

В.В. Поклонов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: poklonov_vyacheslav@mail.ru

Influence of the ageing time on the superelasticity in single crystals of FeNiCoAlTi alloy

V.V. Poklonov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: poklonov_vyacheslav@mail.ru

Известно, что в сплавах на основе железа условия для термоупругих γ - α' мартенситных превращений (МП) создаются за счет выделения наноразмерных дисперсных частиц γ' -фазы, атомно-упорядоченной по типу L1₂. Варьированием размера и объемной доли дисперсных частиц можно изменить не только тип структуры мартенсита, но и управлять температурами МП, уровнем напряжений аустенитной и мартенситной фаз и температурным интервалом сверхэластичности (СЭ) [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния времени старения при температуре 973 К на развитие термоупругого γ - α' -МП под нагрузкой в [001]-монокристаллах сплава на основе железа Fe-28%Ni-17%Co-11,5%Al-2,5%Ti (ат. %). Выбор ориентации [001] обусловлен максимальным теоретическим значением величины деформации решетки $\varepsilon_0 = 8,7\%$ при деформации растяжением. Исследования проводились после старения в атмосфере гелия при температуре 973 К в течение 3 (кристаллы А) и 5 ч (кристаллы В). В кристаллах А размер частиц 5–7 нм, а в кристаллах В – размер 7,5–9,5 нм.

На рис. 1 представлены результаты исследования температурной зависимости осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ для монокристаллов сплава FeNiCoAlTi в однофазном состоянии и после старения при $T = 973$ К в течение 3 и 5 часов при деформации растяжением. Видно, что в однофазном состоянии кривая $\sigma_{0,1}(T)$ имеет характерную для ГЦК-сплавов температурную зависимость – с увеличением температуры испытания $\sigma_{0,1}$ уменьшаются. При старении при $T = 973$ К в течении 3 и 5 часов наблюдается изменение температурной зависимости $\sigma_{0,1}(T)$, и температурная зависимость имеет вид, который наблюдается в сплавах, испытывающих МП под нагрузкой. На кривых $\sigma_{0,1}(T)$ в температурном интервале $T = 77$ –550 К наблюдаются две стадии. На первой стадии при $77 \text{ К} < T < M_d$ (M_d – температура, при которой напряжения образования мартенсита под нагрузкой равны напряжениям течения высокотемпературной фазы) происходит линейное увеличение

$\sigma_{0,1}$ с ростом температуры испытания, которое описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса

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

Здесь ΔH – изменение энтальпии при γ - α' -МП; ε_0 – деформация превращения при γ - α' -МП; T_0 – температура химического равновесия γ - и α' -фаз.

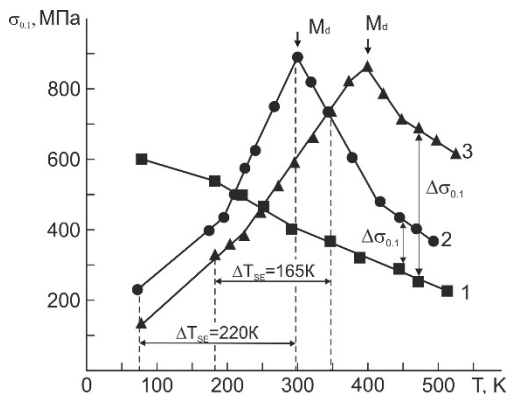


Рис. 1. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ и температурный интервал сверхэластичности для [001]-монокристаллов сплава FeNiCoAlTi в однофазном состоянии после закалки (кривая 1) и старения при 973 К в течение 3 (кривая 2) и 5 ч (кривая 3) при деформации растяжением

Вторая стадия, связанная с деформацией высокотемпературной фазы, характеризуется нормальной зависимостью $\sigma_{0,1}(T)$, свойственной для материалов с ГЦК решеткой при деформации скольжением. Анализ данных, представленных на зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ показывает, что, во-первых, увеличение размера частиц γ' -фазы приводит к увеличению прочностных свойств высокотемпературной фазы. Упрочнение высокотемпературной фазы в чистом виде можно определить как разницу напряжений $\Delta\sigma_{0,1}$ в кристаллах в состаренном и однофазном состоянии при температуре испытания, находящейся выше $T(M_d)$: в кристаллах А $\Delta\sigma_{0,1} = 140$ МПа, а в кристаллах В $\Delta\sigma_{0,1} = 415$ МПа. Во-вторых, увеличение размера частиц γ' -фазы сопровождается повышением температуры начала прямого МП M_S и $T(M_d)$: в кристаллах А $M_S < 77$ К, $T(M_d) = 300$ К, а в кристаллах В $M_S < 77$ К и $T(M_d) = 400$ К. Это качественно подтверждается разным уровнем напряжений при 77 К: в кристаллах А $\sigma_{0,1}(77 \text{ К}) = 230$ МПа, а в кристаллах В $\sigma_{0,1}(77 \text{ К}) = 130$ МПа. В-третьих, с увеличением размера частиц γ' -фазы изменяется величина $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$: в кристаллах А $\alpha_1 = 3,3$ МПа/К, а в кристаллах В $\alpha_2 = 2,7$ МПа/К.

Установлено, что в кристаллах А и В СЭ наблюдается в широком температурном интервале: в кристаллах А ΔT_{SE} равен = 220 К, а в кристаллах В $\Delta T_{SE} = 165$ К (рис. 1). На рис. 2 представлены кривые СЭ, полученные в экспериментах по циклированию для кристалла А при $T = 77$ К (рис. 2, а) и для кристалла В при $T = 223$ К (рис. 2, б). Эксперименты по циклированию позволяют определить максимальную величину СЭ.

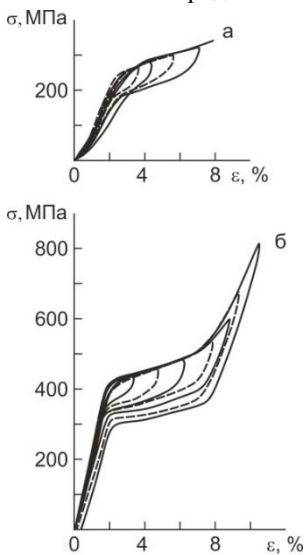


Рис. 2. Кривые «напряжение – деформация» при растяжении в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlTi: а – кристалл А при температуре испытания 77 К; б – кристалл В при температуре испытания 223 К

В кристаллах В максимальная величина СЭ равна $\varepsilon_{SE} = 6,4\%$, в кристаллах А $\varepsilon_{SE} = 4\%$. Значения ε_{SE} для всех времен старения не достигают теоретической величины деформации решетки ε_0 при γ - α' -МП. Это связано, во-первых, с уменьшением объема матрицы, испытывающей γ - α' -МП при выделении частиц γ' -фазы, которые сами не испытывают МП, а деформируются только упруго, и, во-вторых, из-за наличия крупных частиц карбида титана TiC, которые возникают в процессе выплавки и роста монокристаллов и приводят к уменьшению пластичности кристаллов.

Итак, экспериментально на монокристаллах сплава FeNiCoAlTi при деформации растяжением установлено, что изменением времени старения при одной температуре старения можно управлять температурами МП, уровнем напряжений высокотемпературной фазы, величиной обратимой деформации и интервалом проявления СЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00092а. Автор выражает благодарность научным руководителям И.В. Киреевой и Ю.И. Чумлякову за помощь в эксперименте и обсуждении результатов.

Литература

1. Кокорин В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. Киев : Наукова думка, 1987. 168 с.
2. Sehitoglu H., Zhang X.Y., Kotil T., Canadinc D. et al. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals // Metallurgical and Materials Transactions A. 2002. V. 33A. P. 3661–3672.

Влияние температуры на параметры микроструктуры и микротвердость дисперсно-упрочненного сплава V–Cr–Zr–W после деформации кручением под давлением

В.Л. Радишевский, И.В. Смирнов, К.В. Гриняев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, 634050, Томск
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Томск
E-mail: rvl@myttk.ru

Effect of temperature on parameters of microstructure and microhardness of dispersion-strengthened V–Cr–Zr–W-alloy after deformation by torsion under pressure

V.L. Radishevsky, I.V. Smirnov, K.V. Grinyaev

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

Siberian Physical-Technical Institute, 634050, Tomsk

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634055, Tomsk

E-mail: rvl@myttk.ru

Металлы с ОЦК кристаллической решеткой традиционно являются основой для создания конструкционных материалов, используемых в экстремальных условиях эксплуатации, таких как высокие температуры и давления, агрессивные среды, радиационное излучение и т.д. Изучение взаимосвязи микроструктуры и комплекса физико-механических свойств таких материалов при реализации больших пластических деформаций является актуальной фундаментальной задачей, необходимой для разработки новых способов обработки металлов и сплавов.

В настоящей работе проведено изучение термической стабильности микроструктуры и микротвердости сплава системы V–Cr–Zr–W после большой пластической деформации кручением под давлением.

Для исследования использован сплав V–8,75Cr–1,17Zr–0,14W–0,01C–0,02O–0,01N (вес. %) (далее V–Cr–Zr–W) после термомеханической и последующей химико-термической обработки [1]. Перед деформацией образцы подверглись часовому отжигу при 1 400°C. Образцы-диски толщиной 0,2 мм (0,15 мм после кручения) и диаметром 8 мм были деформированы кручением под давлением ~7 ГПа при комнатной температуре с числом оборотов наковальни N = 1. После деформации проведены часовые отжиги в вакуумной печи СШВЛ при температурах 800, 900, 950, 1 000, 1 050, 1 200°C.

Исследование структуры проведено на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM30 (300 кВ). Тонкие фольги препарированы из сечений, перпендикулярных плоскости наковален (ПН), по методике [2].

Измерение микротвердости проведено по методу Виккерса на приборе Neophot 21, при нагрузке 0,5 Н и выдержке 15 с в сечении, перпендикулярном плоскости наковален.

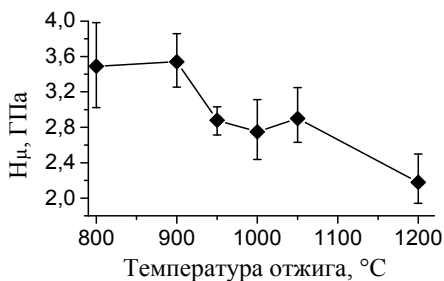


Рис. 1. Микротвердость сплава V–Cr–Zr–W в зависимости от температуры отжига

После отжига при 1 400°C микротвердость (H_{μ}) составляла 1,5 ГПа. Деформация кручением под давлением приводит к ее 2,3-кратному повышению до 3,5 ГПа.

Установлено, что отжиги при температурах 800 и 900°C не оказывают влияния на значения H_{μ} (рис. 1). Повышение температуры до 950°C приводит к снижению микротвердости до 2,9 ГПа. В интервале 950–1 050°C значения H_{μ} находятся в диапазоне 2,8–2,9 ГПа (рис. 1). После отжига при 1 200°C наблюдается уменьшение значений H_{μ} до 2,2 ГПа.

Ранее в работе [1] было показано, что после деформации кручением под давлением изучаемый сплав характеризуется анизотропной субмикроструктурой (рис. 2, а). Размеры зерен в направлениях, параллельных ПН, находятся в пределах 70–700 нм, в то время как в направлении оси кручения (ОК) они составляют 50–200 нм.

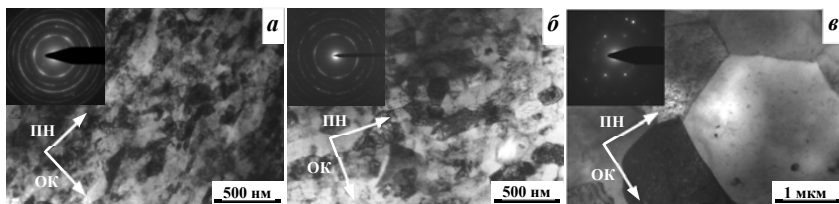


Рис. 2. Микроструктура сплава V–Cr–Zr–W после ИПД кручением ($N = 1$) (а); после отжигов при $T = 800^{\circ}\text{C}$ (б); $T = 950^{\circ}\text{C}$ (в)

После отжига при температуре 800°C на фоне анизотропного субмикроструктурного состояния появляются зерна размерами 50–250 нм почти равноосной формы (рис. 2, б).

Увеличение температуры отжига до 900°C приводит к заметному росту и изменению формы кристаллитов: основной объем материала представлен почти равноосными зернами размерами 0,7–1,7 мкм на фоне которых встречаются мелкие зерна с характерными размерами 0,4–0,6 мкм. Большая часть зерен имеет искаженную форму границ.

Отжиги при 950 и 1000°C приводят к формированию структурного состояния, характеризуемого равноосными зернами размерами от 1,2 до 2,6 мкм (рис. 2, в) и от 1,7 до 2,8 мкм соответственно. Помимо того, встречаются большие зерна размерами около 5 мкм. Существенным отличием от структуры после отжига при 900°C является преобладание ровных межкристаллитных границ.

После отжига при температуре 1 200°C основной объем материала представлен зернами размерами 2–5 мкм, на фоне которых встречаются крупные зерна размерами более 10 мкм, что свидетельствует об интенсивном протекании процессов собирательной рекристаллизации.

Проведено исследование влияния температуры отжига на микроструктуру и микротвердость сплава V–Cr–Zr–W после ИПД кручением. Установлено, что при 800°C начинается первичная рекристаллизация: происходят зарождение и рост зерен, форма которых близка к равноосной. При температуре отжига 900°C наблюдается быстрый рост зерен при неизменных значениях $H_{\text{ц}}$, что свидетельствует о сохранении субструктурного упрочнения за счет закрепления дефектной структуры мелкодисперсными частицами вторых фаз. Дальнейшее увеличение температуры до 950–1 050°C приводит к активизации процессов возврата, релаксации внутренних напряжений и снижению микротвёрдости. При температуре 1 200°C активизируется собирательная рекристаллизация, в результате которой значительно увеличиваются размеры зерен и существенно уменьшаются значения микротвердости.

Исследования проведены с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ.

Авторы выражают благодарность доценту И.А. Дитенбергу и профессору А.Н. Тюменцеву за организацию исследовательской работы и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Smirnov I.V., Ditenberg I.A., Grinayev K.V., Radishevsky V.L. Features of formation of nanocrystalline state in internal-oxidized V–Cr–Zr–W and V–Mo–Zr system alloys during deformation by torsion under pressure // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 116, № 1. I. 012037. P. 1–5.
2. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Гриняев К.В. и др. Эволюция дефектной субструктуры при больших пластических деформациях сплава V–4Ti–4Cr // Журнал технической физики. 2011. Т. 81, № 6. С. 68–74.

Механические и функциональные свойства монокристаллов ферромагнитного сплава FeNiCoAlTa

К.А. Реунова, Ю.Н. Платонова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: Reunova.ksenya@mail.ru

Mechanical and functional properties in single crystals of FeNiCoAlTa ferromagnetic alloy

K.A. Reunova, Yu.N. Platonova

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: Reunova.ksenya@mail.ru

Известно, что сплавы на основе железа при выделении наноразмерных дисперсных частиц γ' -фазы, атомно-упорядоченной по типу $L1_2$, могут проявлять обратимые деформации превращения до 4–13% при термоупругом γ - α' -мартенситном превращении (МП) [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния термической обработки на механические и функциональные свойства при термоупругом γ - α' МП монокристаллов сплава Fe–28%Ni–17%Co–11,5%Al–2,5%Ta (ат. %) при деформации растяжением. Эксперименты на монокристаллах позволяют получить максимальную величину сверхэластичности (СЭ) путем выбора ориентации оси кристалла. Для исследования были выбраны кристаллы с осью растяжения вдоль [001]-направления с максимальной величиной деформации решетки $\epsilon_0 = 8,7\%$ при растяжении для γ - α' МП. Старение монокристаллов сплава Fe–28%Ni–17%Co–11,5%Al–2,5%Ta (ат. %) проводили при $T = 973$ К в течение 30 мин и 3 ч в атмосфере He с последующей закалкой в воду. При таком времени старения температуры МП не определяются, поскольку лежат ниже температуры жидкого азота. Механические испытания проводили на испытательной машине Instron 5969.

На рис. 1 представлена температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001]-монокристаллов FeNiCoAlTa, состаренных при 973 К в течение 30 мин и 3 ч, при деформации растяжением в температурном интервале $T = 77$ –523 К. Температурная зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой. На зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ наблюдаются две стадии. На первой стадии в температурном интервале $77 \text{ К} < T < M_d$ напряжения $\sigma_{0,1}$ увеличиваются с ростом температуры испытания, и эта зависимость описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\epsilon_0 T_0},$$

где ΔH – изменение энтальпии при γ - α' МП; ε_0 – деформация решетки, зависящая от ориентации кристалла; T_0 – температура химического равновесия фаз. Вторая стадия, при $T > M_d$ связана с пластической деформацией высокотемпературной фазы, на которой с ростом температуры испытания наблюдается падение напряжений $\sigma_{0,1}$.

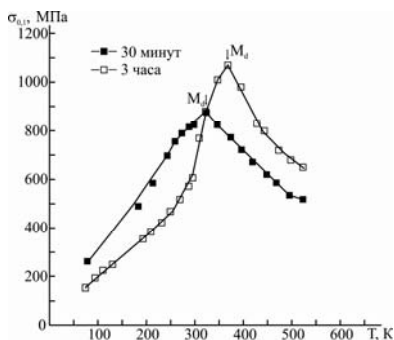


Рис. 1. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0,1}$ для [001]-монокристаллов сплава Fe–28%Ni–17%Co–11,5%Al–2,5%Ta (ат. %), состаренных при $T = 973$ К в течение 30 мин и 3 ч

Анализ представленных на рис. 1 данных показывает, во-первых, что увеличение времени старения приводит к повышению температуры M_s и M_d . Это коррелирует с различием в напряжениях при $T = 77$ К: при старении в течение 3 ч $\sigma_{0,1}$ для МП под нагрузкой при 77 К оказываются меньше, чем для старения в течение 30 мин. Во-вторых, величина $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ для двух режимов старения оказывается близкой (таблица).

Функциональные и механические свойства кристаллов Fe–28%Ni–17%Co–11,5%Al–2,5%Ta (ат. %), состаренных при $T = 973$ К в течение 30 мин и 3 ч, при деформации растяжением

Время старения	$T(M_d)$, К	$\sigma_{0,1}(M_d)$, МПа	$A = d\sigma_{0,1}/dT$, МПа/К	$\varepsilon_{теор}$, % [2]	$\varepsilon_{сэ}$, %
30 мин	325	875	2,4	8,7	10,
3 ч	370	1 070	2,1	8,7	2,8

В-третьих, $\sigma_{0,1}(M_d)$ и напряжения высокотемпературной фазы возрастают с увеличением времени старения: $\Delta\sigma_{0,1}(M_d) = 200$ МПа, что связано с увеличением размера и объемной доли частиц γ' -фазы с ростом времени старения при одной температуре старения [1].

Экспериментально установлено, что при старении в течение 30 мин и 3 ч при 973 К в [001]-кристаллах FeNiCoAlTa наблюдается СЭ, величина которой зависит от времени старения. На рис. 2 представлены $\sigma(\varepsilon)$ кривые для [001]-кристаллов при растяжении (77 К). Во время старения в течение

30 мин величина СЭ $\varepsilon_{СЭ} = 10,8\%$ (рис. 2, а) и оказывается больше теоретического значения деформации решетки $\varepsilon_0 = 8,7\%$ для [001]-ориентации при растяжении для γ - α' МП [2]. Петля СЭ характеризуется широким механическим гистерезисом $\Delta\sigma = 290$ МПа.

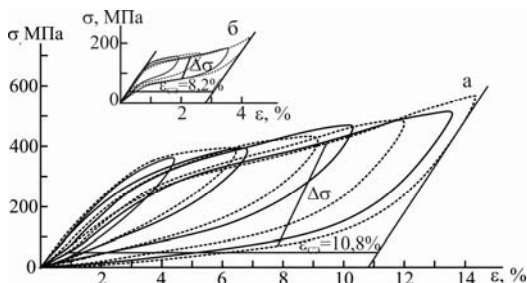


Рис. 2. Сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава Fe–28%Ni–17%Co–11,5%Al–2,5%Ta (ат. %) после старения при $T = 973$ К в течение: а – 30 мин; б – 3 ч

При увеличении времени старения до 3 ч $\varepsilon_{СЭ} = 2,8\%$ и оказывается меньше $\varepsilon_0 = 8,7\%$ для [001]-ориентации при растяжении для γ - α' МП [2], а $\Delta\sigma = 70$ МПа (рис. 2, б). Различие в величине $\varepsilon_{СЭ}$ и $\Delta\sigma$ при увеличении времени старения связано, во-первых, с тем, что при старении в течение 30 мин частицы γ' -фазы не стабильны и сами могут испытывать МП, в отличие от старения в течение 3 ч, когда частицы оказываются стабильными, не испытывают МП и деформируются только упруго. В результате этого при старении в течение 3 ч происходит уменьшение объема исходной фазы, которая испытывает МП, и величина СЭ оказывается меньше, чем ε_0 в отличие от старения в течение 30 мин. Во-вторых, при развитии МП под нагрузкой может появиться дополнительный механизм деформации α' -мартенсита – упругое двойникование по (110) плоскостям, отличный от двойникования α' -мартенсита по плоскостям (112). С (110) двойникованием α' -мартенсита может быть связано превышение величины обратимой деформации $\varepsilon_{СЭ}$ величины ε_0 и большое значение $\Delta\sigma$ при старении в течение 30 мин по сравнению со старением в течение 3 ч при 973 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00012).

Литература

1. Чумляков Ю.И., Киреева И.В. и др. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с γ - α' -термоупругими мартенситными превращениями // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 8. С. 66–74.
2. Tanaka Y., Himuro Y. et al. Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity // Science. 2010. V. 327, Is. 3. P. 1488–1490.

Модифицирование приповерхностного слоя заэвтектического силумина электронно-пучковым методом

М.Е. Рыгина, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634034, г. Томск

Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, г. Томск

E-mail: L-7755me@mail.ru

Modification of the surface layer of hypereutectic silumin by electron pulse method

M.E. Rygina, E.A. Petrikova, A.D. Terecov

National Research Tomsk Polytechnic University, 634034, Tomsk

Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk

E-mail: L-7755me@mail.ru

Силумины (сплавы Al–Si) – одни из наиболее широко используемых материалов в судо- и авиастроении из-за их механических характеристик, малого веса и хорошей коррозионной стойкости. Сужает сферы применения этого материала неоднородное распределение крупных включений кремния [1]. Обработка материала электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия позволяет диспергировать включения кремния в приповерхностном объеме за счет высоких скоростей нагрева и охлаждения [2].

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании структуры заэвтектического силумина с различным процентным содержанием кремния, модифицированного интенсивным электронным пучком.

В качестве материала исследования выбран силумин, концентрация кремния в котором составляла 18–20, 20–22, 22–24 вес. %. Модификацию поверхности образцов проводили высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке «СОЛЮ» [3]. Режимы облучения: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 40 Дж/см², частота следования импульсов 0,3 с⁻¹, длительность воздействия пучка электронов 200 мкс, число импульсов воздействия для сплавов Al– (18–20%) Si и Al– (20–22%) Si – 20; для сплава Al– (22–24%) Si – 20 и 30. Облучение образцов литого силумина осуществляли, как показали выполненные ранее расчеты температурного поля [4–6], при условии плавления всех присутствующих в поверхностном слое образца фаз. Образцы были исследованы методами оптической (μ Vizo –MET-221) и электронной сканирующей (SEM-515 Philips) микроскопии. Испытания на твердость проводились на установке ПМТ-3.

В результате выполненных исследований установлено, что в исходном состоянии образцы заэвтектического силумина характеризуются присутствием крупных включений кремния и частиц интерметаллидов (рис. 1, *а*, *б*). Облучение силуминов интенсивным электронным пучком в указанном выше диапазоне параметров пучка электронов привело к скоростному плавлению поверхностного слоя. Последующая скоростная кристаллизация сопровождается диспергированием структуры поверхностного слоя силумина (рис. 1, *в*, *з*).

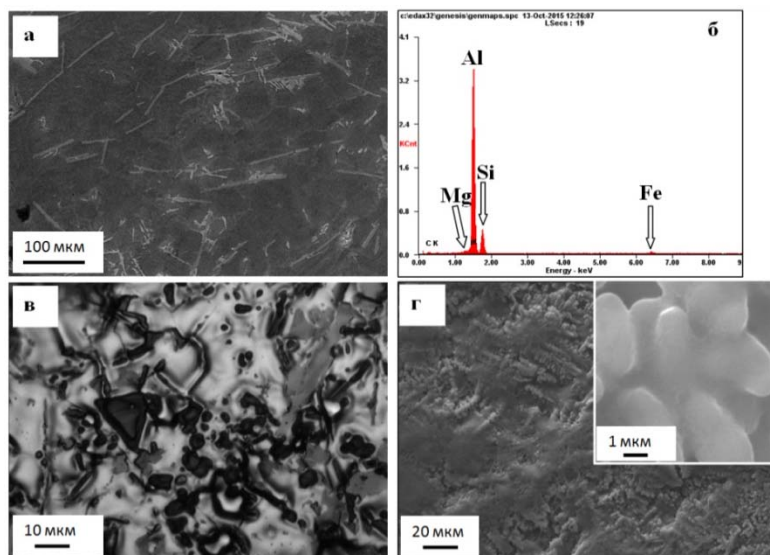


Рис. 1. Структура поверхности силумина заэвтектического состава в исходном состоянии (*а*) и после облучения интенсивным импульсным электронным пучком (*в*, *з*); *б* – результаты микроанализа силумина исходного состояния; *а*, *з* – изображения структуры, полученные методами сканирующей электронной микроскопии, *в* – методами оптической микроскопии

Размеры кристаллитов лежат в микронном и субмикронном диапазоне. Очевидно, что столь существенное измельчение структуры поверхностного слоя силумина должно привести к повышению прочностных характеристик модифицированного слоя. Действительно, испытания образцов на твердость выявили ее увеличение в 4–5 раз (таблица).

Полученные в работе результаты позволяют рекомендовать обработку поверхности материалов интенсивным импульсным электронным пучком в качестве метода повышения прочностных характеристик силумина заэвтектического состава.

Твердость образцов до и после обработки интенсивным импульсным электронным пучком

Образец силумина	Твердость, МПа	
	до обработки	после обработки
Al– (18–20%)Si	890	4 310
Al– (20–22%)Si	970	4 414
Al– (22–24%)Si	1 090	5 875

Однородное распределение частиц кремния может свидетельствовать о высоких эксплуатационных характеристиках. В дальнейшем планируется провести испытания модифицированного слоя материала на износостойкость по методу «шарик-диск».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 14-29-00091).

Авторы выражают благодарность профессору В.В. Углову (БГУ, г. Минск) за предоставленные образцы заэвтектического силумина, профессору Ю.Ф. Иванову (ТПУ, г. Томск) за общее руководство работой.

Литература

1. *Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гериман Г.Б.* Сплавы алюминия с кремнием. М. : Металлургия, 1977. 271 с.
2. *Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А.П. Ласковнев, Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова и др.* Минск : Беларуская навука, 2013. 287 с.
3. *Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф.* // Известия вузов. Физика. 2008. № 5. С. 60–70.
4. *Ivanov Yu.F., Koval N.N., Vlasov V.I., Teresov A.D., Petrikova E.A., Shugurov V.V., Ivanova O.V., Ikonnikova I.A., Klopotov A.A.* // High Temperature Material Processes. 2013. V. 17(4). P. 241–256.
5. *Ivanov Yu.F., Petrikova E.A., Ivanova O.V., Ikonnikova I.A., Tereso A.D., Shugurov V.V., Krygina O.V.* // Russian Physics Journal. 2015. V. 58, Is. 3. P. 373–379.
6. *Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Иванова О.В., Иконникова И.А., Ткаченко А.В.* // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58, № 4. С. 46–51.

Изменение структуры и кратерообразование в сплаве TiNi, вызванные воздействием импульсного электронного пучка

*В.О. Сёмин, С.Н. Мейснер, С.Л. Гирсова,
Е.Ю. Гудимова, Е.В. Яковлев*

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г. Томск
Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, г. Томск
E-mail: werder1@sibmail.com

Structure and crater formation in the TiNi alloy induced by pulsed electron beam treatment

V.O. Semin, S. N. Meisner, S.L. Girsova, E.Y. Gudimova, E.V. Yakovlev

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 634055, Tomsk

Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk

E-mail: werder1@sibmail.com

Сплавы на основе никелида титана (TiNi), обладающие эффектом памяти формы широко применяются для изготовления медицинских имплантатов. Одним из эффективных способов улучшения поверхностных свойств имплантатов является обработка поверхности низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками (НСЭП). Основным недостатком обработки НСЭП является кратерообразование на поверхности образца, повышающее ее шероховатость, создающее зоны с неоднородным распределением упругих напряжений. Это повышает риск коррозионных повреждений и образования микротрещин при знакопеременных нагрузках. Поэтому целью работы является изучение процессов кратерообразования на поверхности и микроструктуры поверхностного слоя TiNi при различных параметрах обработки НСЭП.

Материалом исследования является сплав TiNi марки ТН1 (ЗАО «МАТЭК»). Образцы TiNi в виде пластинок 10×15×1 мм вырезаны электроэрозионным методом. Химический состав сплава: Ti–55,08Ni–0,051C–0,03O–0,002N (вес. %), температура начала обратного мартенситного превращения $A_s = 303$ К. Проводили последовательно химическую очистку, электролитическую полировку поверхности образцов. Обработка НСЭП образцов TiNi проводилась на электронно-пучковой установке «РИТМ-СП» (ООО «Микросплав») при режимах: давление в камере $P_{Ar} \sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па, ускоряющее напряжение $U = 12\text{--}25$ кВ, плотность энергии $E_S = 1,3\text{--}3,4$ Дж/см²,

количество импульсов $n = 1, 2, 32$. Исследования структуры поверхностного слоя проводили на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Сплав TiNi в исходном состоянии характеризовался зеренной структурой матричной B2-фазы с включениями частиц (окси)карбидов TiC и TiC(O) размером 1–10 мкм. После обработки НСЭП при $n = 1$ и $E_S = 1,3$ Дж/см², близкой к порогу плавления TiNi ($E_S = 1,5$ Дж/см²), обнаруживались микрократеры, что свидетельствует о локальном плавлении на поверхности. Топографические исследования показали, что микрократеры имеют диаметр ~ 20–30 мкм при глубине ~ 0,5–1 мкм, их форма близка к равноосной. Часть из них содержала в центре остатки включений, другая имела округлое дно без признаков включений. Было сделано заключение, что причина появления кратеров обусловлена локальным плавлением материала в местах расположения включений / частиц TiC и TiC(O). Увеличение плотности энергии НСЭП до $E_S = 2,5$ Дж/см² при $n = 2$ приводит к росту температуры, увеличению толщины и времени жизни расплава на поверхности образца. Наблюдаются следы интенсивного оплавления поверхности с многочисленными микрократерами, размеры которых достигали ~ 60–90 мкм в диаметре и ~ 3,5–5 мкм в глубину. Эти эффекты можно связать с объединением мелких микрократеров, формирующихся на мелких включениях, в более крупные микрократеры с созданием общей поверхности с минимумом свободной энергии. Все кратеры имеют одинаковую форму, близкую к округлой, с более пологим дном и ровными краями. Следов включений на поверхности облучения обнаружено не было. Увеличение шероховатости поверхности более чем в два раза по сравнению с исходным материалом и заметное увеличение плотности (размеров) кратеров свидетельствуют об интенсивном жидкофазном растворении частиц TiC(O), ответственных за кратерообразование. Рост числа импульсов приводит к снижению плотности микрократеров. В сплаве, подвергнутом импульсному плавлению при плотности энергии $E_S = 3,4$ Дж/см² при $n = 32$, реализуется безкратерный режим обработки НСЭП. Микрорельеф поверхности имеет квазипериодическую структуру с меньшей шероховатостью, чем при двух импульсах воздействия.

Результаты исследования микроструктуры модифицированных облучением слоев показали, что уже при однократном облучении формируется многослойная система, включающая слой со столбчатой структурой, ориентированной перпендикулярно поверхности, зону термического влияния (ЗТВ) и слой, подвергнутый воздействию термических напряжений. Фазовый состав представлен в основном фазой B2 с небольшим содержанием (окси)карбидных частиц и мартенсита.

Толщина переплавленного слоя менее 1 мкм, что соответствует толщине слоя со столбчатой структурой. В ЗТВ на глубине 1–2 мкм имеет место дефектная структура с признаками двойникования и следами мартенситных превращений, в более глубоких слоях присутствуют отдельные ламели мартенсита. Выявлены границы залегания двух встречных фронтов кристаллизации: верхний расположен на глубине 100–200 нм, а нижний – на глубине ~ 6 мкм от поверхности (рис. 1, а, б).

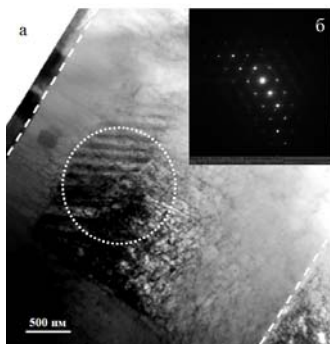


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя TiNi (обработка НСЭП: $E_s = 3,4 \text{ Дж/см}^2$, $n = 32$): а – пунктирные линии – границы фронтов кристаллизации, область с кристаллами R-мартенсита выделена кругом; б – микродифракция от R-фазы

Под облученной поверхностью на глубине ~0,3 мкм располагается слой с кристаллами R-мартенсита (рис. 1). На глубине 2–6 мкм располагается слой со столбчатой структурой, в котором наблюдается развитая дислокационная структура. Имеет место ориентированный рост столбчатых кристаллов фазы В2 с текстурой роста $\langle 110 \rangle$, перпендикулярной поверхности. Между отдельными столбцами обнаружена большеугловая ($>15^\circ$) разориентация.

Таким образом, в результате импульсных воздействий НСЭП на поверхность образца TiNi в его приповерхностных слоях формируется градиентная микроструктура. Экспериментально установлено, что неметаллические включения (частицы оксикарибидов TiC(O)) являются центрами зарождения кратеров на поверхности. Удаление этих включений приводит к выглаживанию поверхности и изменению химического состава в приповерхностной области.

Авторы выражают благодарность за активное участие и помощь в работе профессорам Л.Л. Мейснер, В.П. Ротштейну, Г.Е. Озуру, Т.М. Полетике и А.Б. Маркову.

Работа выполнена по проекту РНФ № 15-13-00023 (от 18.05.2015).

Генерация третьей гармоники в сверхпроводниках Bi–Sr–Ca–Cu–O в области температур сверхпроводящего перехода

A.V. Sergeev, A.A. Velikoselskaya, S.M. Ukolova

Воронежский государственный технический университет, 394026, г. Воронеж

E-mail: sergeev-av@bk.ru

Third-harmonic generation in superconductors Bi–Sr–Ca–Cu–O in the superconducting transition temperature

A.V. Sergeev, A.A. Velikoselskaya, S.M. Ukolova

Voronezh State Technical University, 394026, Voronezh

E-mail: sergeev-av@bk.ru

В работе представлены результаты исследования нелинейных свойств висмутовых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Проводились измерения напряжения третьей гармоники U_3 сигнала отклика с измерительной катушки, в которой размещался цилиндрический образец сверхпроводника, подвергающийся воздействию переменного магнитного поля B_z , направленного вдоль главной оси симметрии, с амплитудой $10^{-4} \div 10^{-2}$ Тл и частотой $f = 10^2 \div 10^4$ Гц. Особенностью изучаемых сверхпроводников являлось наличие в них двух сверхпроводящих фаз (Bi–2223 (~80%) и Bi–2212 (~15%)). В результате экспериментов на температурных зависимостях напряжения третьей гармоники $U_3(T)$ обнаружены два максимума (см. рис. 1). Низкотемпературный пик напряжений третьей гармоники при температурах < 95 К, когда $\rho \rightarrow 0$, в достаточной степени изучен и описывается с использованием модели джозефсоновской среды, модели критического состояния Бина, или модели скин-слоя [1, 2]. Особый интерес представляет малоизученный пик при $\rho > 0$. При температурах $105 \div 95$ К сверхпроводник находится в резистивном состоянии (рис. 1, кривые 1–3). Это означает, что в объеме сверхпроводника существуют сверхпроводящие области (кластеры) фазы Bi–2223, не соединенные между собой электрическими контактами и помещенные в несверхпроводящую при данной температуре матрицу из фазы Bi–2212. Вихревой ток протекает как через объем матрицы, так и через сверхпроводящие кластеры. Его плотность определяется удельным эффективным сопротивлением матрицы по переменному току ρ_M и $j_k = \frac{\varepsilon_i}{\rho_M}$, где ε_i – э.д.с. индукции, возникающая в рассматриваемом элементе образца при воздействии переменного магнитного поля B_z . В случае превышения j_k величины критического тока кластера в объеме образца возникает генерация третьей гармоники. С понижением

температуры сопротивление матрицы уменьшается, величина тока, протекающего через кластеры, возрастает и, как следствие, напряжение третьей гармоники достигает максимума. При максимальном значении U_3 эффективное сопротивление матрицы по переменному току сравнимо с эффективным сопротивлением кластера. В дальнейшем фаза Bi-2212 переходит в сверхпроводящее состояние, что приводит к уменьшению тока j_k и напряжения гармоники. Таким образом, за счет перераспределения плотности вихревого тока между областями ВТСП с фазой Bi-2223 и областями с фазой Bi-2212 реализуется максимум на зависимости $U_3(T)$.

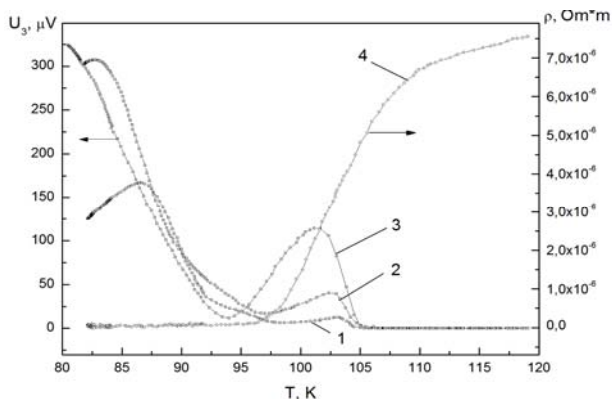


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления образца ρ (кривая 4) и напряжений третьей гармоники U_3 для разных значений переменного поля B_2 частотой $f = 10^3$ Гц (кривые 1–3 при 0,5, 1,0 и 2,0 мТл соответственно)

Обнаруженные эффекты могут быть использованы для исследования многофазных сверхпроводников и для обнаружения сверхпроводящих включений в образцах из несверхпроводящих материалов.

Литература

1. Головашкин А.И., Кузьмичев Н.Д., Славкин В.В. Управление формированием гармоник на основе $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // ЖТФ. 2008. Т. 78, № 10. С. 65–69.
2. Голев И.М., Сергеев А.В., Кадменский В.Г., Калядин О.В. Нелинейные свойства гранул и межгранульной среды высокотемпературных сверхпроводников системы Bi-Sr-Ca-Cu-O // Вестник ВГТУ. 2015. Т. 11, № 5. С. 129–135.

Влияние приповерхностного слоя монокристалла ниобата лития на стабильность характеристик оптических модуляторов

А.В. Сосунов, Р.С. Пономарев, А.Б. Волынцев

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
641990, г. Пермь

E-mail: alexeisosunov@gmail.com

Influence of sublayer of single crystal of lithium niobate on the stability characteristics of optical modulators

A. V. Sosunov, R. S. Ponomarev, A. B. Volyntsev

Perm State National Research University, 614990, Perm

E-mail: alexeisosunov@gmail.com

Оптические амплитудные модуляторы на основе протонообменных канальных волноводов, создаваемых на поверхности монокристалла ниобата лития (НЛ), находят широкое применение в волоконно-оптических линиях связи, системах передачи данных, а также навигации.

Растущие требования по скорости передачи данных обуславливают рост требований к надежности и стабильности работы оптических модуляторов. Оптические модуляторы на основе НЛ подвержены дрейфу показателя преломления волноводов, что может приводить к возникновению систематической ошибки в передаваемом оптическом сигнале, причем причины этого явления до конца не ясны [1].

В серии работ Х. Нагаты (см. например, [2]) показано, что дрейфу показателя преломления подвержены модуляторы, отличающиеся производителем исходного кристалла НЛ и технологией производства волноводов, конструкцией и технологией производства электродов, наличием и составом буферных слоев, методами корпусирования. Единственным общим фактором для всех образцов является использование кристалла НЛ и создание волноводов в его приповерхностном слое, глубина которого не превышает 10 мкм.

В нашей работе исследовались образцы монокристаллов ниобата лития X-среза конгруэнтного состава производства Sipat. Для исследования использовались методы оптической и электронной микроскопии, нанотвердомер, прецизионная рентгеновская спектроскопия. Методом оптической микроскопии на поверхности пластин НЛ выявлено множество разнонаправленных царапин и точечных дефектов. Методом электронной микроскопии на изломе образца обнаружен дефектный приповерхностный слой глубиной 15–20 мкм. Прецизионный рентгеновский анализ подтверждает

результаты оптической и электронной микроскопии. Результаты механических испытаний также показывают значительную разницу между поверхностным слоем глубиной до 20 мкм от границы пластины и объемными свойствами исследуемого образца.

Полученные данные указывают на то, что приповерхностные слои монокристалла НЛ обладают несовершенной структурой и множеством запорированных дефектов, достигающих глубины до 20 мкм от поверхности кристалла. Эти слои образуются в ходе механической обработки кристалла – резки монокристаллической булы, шлифовки и полировки пластин, в той или иной мере характерных для кристаллов любого производителя. Наличие дефектного приповерхностного слоя обуславливает высокую по сравнению с объемом кристалла плотность дефектов структуры – дислокаций и вакансий, а также изменение состава кристалла в данном слое [3].

Таким образом, канальные волноводы создаются в дефектном приповерхностном слое, свойства которого значительно отличаются от свойств объемного кристалла, указанных в справочниках и статьях. В данном слое подвижность заряженных дефектов увеличивается многократно, что приводит к перераспределению заряженных дефектов при действии внешнего электрического поля или поля, обусловленного пироэлектрическим эффектом. Перемещение же заряженных дефектов приводит к изменению локального электрического поля в волноводе, что выражается в дрейфе показателя преломления под действием электрооптического эффекта.

Подавление указанного явления дрейфа возможно путем повышения совершенства структуры кристалла, т.е. с помощью отжига заготовок перед формированием волноводов или химическим травлением. Кроме того, температурная стабилизация модуляторов и подавление пироэлектрического эффекта также должны положительно сказываться на стабильности их оптических характеристиках. Особо следует отметить роль входного контроля пластин НЛ различных производителей, которые могут давать кристаллы с одинаковыми свойствами поверхности, но разным состоянием приповерхностных дефектных слоев.

Литература

1. *Chen E., Murphy A.* Broadband Optical Modulators: Science, Technology and Application. London : CRC Press, 2011. 517 p.
2. *Nagata H., Finch A., Voisine K.R.* Bias point thermal shift growth in Z-cut LiNbO₃ modulators // IEEE Photonics Technology Letters. 2005. Vol. 17(6). P. 1184–1186.
3. *Кострицкий С.М., Новомлинцев А.В.* Композиционная неоднородность приповерхностных нарушенных слоев в монокристаллах LiNbO₃ // Физика твердого тела. 1996. Т. 38, № 5. С. 1614–1616.

Эффект памяти формы и сверхэластичность в высокопрочных состаренных кристаллах

Ni_{50,2}Ti_{37,3}Hf_{12,5}

Н.Ю. Суриков, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Сибирский физико-технический институт

Томского государственного университета, 634050, г. Томск

E-mail: Jet_n@mail.ru

Shape memory effect and superelasticity in high-strength aged crystals Ni_{50,2}Ti_{37,3}Hf_{12,5}

N.Yu. Surikov, E.Yu. Panchenko, Yu.I. Chumlyakov

Siberian Physical Technical Institute of Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: Jet_n@mail.ru

Создание и разработка перспективных функциональных материалов с гарантированными свойствами – одно из важнейших направлений развития науки и техники. Поэтому исследования структуры, механических характеристик и функциональных свойств сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) является актуальной задачей.

В рамках данной работы исследуется влияние старения на функциональные свойства легированного атомами Hf сплава никелида титана, испытывающего термоупругие B2–B19' мартенситные превращения (МП). Сплавы NiTiHf с содержанием Hf свыше 10% испытывают МП при высоких температурах и высоких внешних напряжениях свыше 1000 МПа и являются кандидатами для широкого применения в авиакосмической промышленности в качестве высокотемпературных сплавов с ЭПФ [1, 2]. В настоящее время интенсивно изучается возможность управления характеристическими параметрами функциональных свойств этих сплавов и создания условий для получения высокотемпературной сверхэластичности (СЭ) за счет различных режимов термообработки, при которых выделяются дисперсные частицы, не испытывающие B2-B19' МП [1–3]. Однако гетерофазные сплавы TiNiHf недостаточно изучены для их полноценного использования.

Поэтому задачей данного исследования является изучение зависимости функциональных свойств – эффекта памяти формы и сверхэластичности, прочностных характеристик фаз от микроструктуры состаренных монокристаллов, ориентированных вдоль [011]-направления, и поликристаллов сплава Ni_{50,2}Ti_{37,3}Hf_{12,5}.

В настоящей работе исследовали монокристаллы и поликристаллы после следующих термообработок: для монокристаллов – отжиг при температуре T = 1323 К, 8 ч с последующим медленным охлаждением (M1); M1

+ старение при 773 К, 3 ч (M2); для поликристаллов – исходное состояние (П1) и старение при 773 К, 3 ч (П2).

Как показали электронно-микроскопические исследования, в монокристаллах $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$ во всех исследуемых состояниях обнаружены частицы Н-фазы $\text{Ni}_{0,52}\text{Ti}_{0,19}\text{Hf}_{0,29}$ с гранецентрированной орторомбической решеткой с параметрами $a = 1,264$ нм, $b = 0,882$ нм, $c = 2,608$ нм. Размеры частиц составляют ~ 100 нм (M1) и ~ 15 нм (M2).

ЭПФ был исследован в экспериментах при охлаждении / нагреве под действием внешних постоянных сжимающих нагрузок с записью зависимости $\varepsilon(T)$ (рис. 1, а). В монокристаллах $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$ в обоих состояниях наблюдается ЭПФ при внешних напряжениях свыше 75 МПа с обратимой деформацией до $\varepsilon_{\max} = 1,0\%$ в состоянии M1 и $\varepsilon_{\max} = 2,6\%$ в состоянии M2. Для поликристаллов ЭПФ с обратимой деформацией до $\varepsilon_{\max} = 1,8\%$ (П1) и $\varepsilon_{\max} = 1,7\%$ (П2) наблюдается с наличием необратимой деформации $\varepsilon_{\text{необр}} = 0,2\%$.

Явление СЭ исследовано путем нагрузки-разгрузки при постоянной температуре в интервале от A_f до 523 К. Примеры кривых $\sigma(\varepsilon)$, полученных в ходе эксперимента, приведены на рис. 1, б. Монокристаллы $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$ обладают СЭ в температурных интервалах 198–348 К в состоянии M1 и 283–373 К в состоянии M2. В поликристаллах СЭ отсутствует во всем исследуемом интервале температур (рис. 1, б, кривая 2).

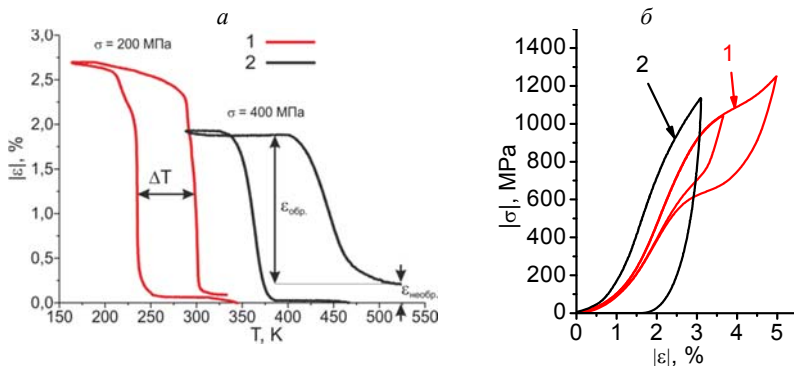


Рис. 1. Проявление функциональных свойств в состаренных монокристаллах и поликристаллах сплава $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$: а – кривые, характеризующие эффект памяти формы; б – кривые зависимости напряжения от деформации (1 – состояние M2; 2 – состояние П2)

На рис. 2 представлены экспериментальные данные зависимости критических напряжений образования мартенсита от температуры для исследуемых состояний. Вне зависимости от микроструктуры монокристаллы $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$ характеризуются высокими прочностными свойствами

обеих фаз, развитием обратимых термоупругих МП под нагрузкой при высоких внешних осевых напряжениях до 1 200 МПа (М2) и до 1100 МПа (М1). Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ достигает 300÷400 МПа.

Показано, что для монокристаллов сплава $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$ термообработкой можно варьировать в широких пределах критические напряжения образования мартенсита σ_{cr} , а также коэффициент температурного роста критических напряжений образования мартенсита $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$ (рис. 2).

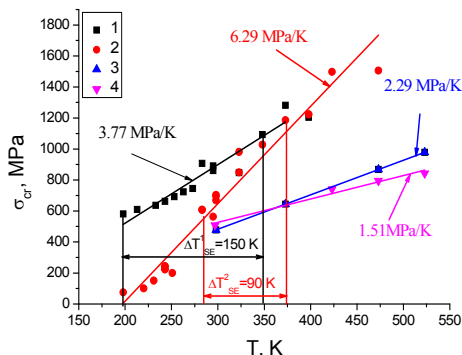


Рис. 2. Температурная зависимость критических напряжений образования мартенсита кристаллов $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$: 1 – отожженные монокристаллы М1; 2 – состаренные монокристаллы М2; 3 – исходные поликристаллы П1; 4 – состаренные поликристаллы П2

Старение при 773 К, 3 ч (М2) приводит в случае монокристаллов к значительному изменению коэффициента α с 3,77 до 6,29 МПа/К, уменьшению и смещению в сторону высоких температур температурного интервала СЭ по сравнению с М1. В случае поликристаллов старение не приводит к значительным изменениям характера и параметров функциональных свойств (например, обратимая деформация при ЭПФ в состояниях П1 и П2 практически одинакова и может составлять до $\epsilon_{max} = 1,8\%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 14-29-00012.

Литература

1. Karaca H.E., Saghaian S.M. et al. Compressive response of nickel-rich NiTiHf high-temperature shape memory single crystals along the [1 1 1] orientation // ScriptaMaterialia. 2011. № 65. P. 577–580.
2. Karaca H.E., Ded G. et al. Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy // ActaMaterialia. 2013. № 61. P. 7422–7431.
3. Firstov G.S., Van Humbeeck J. et al. Comparison of high temperature shape memory behavior for ZrCu-based, Ti–Ni–Zr and Ti–Ni–Hf alloys // ScriptaMaterialia. 2004. № 50. P. 243–248.

Мультипольные конфигурации частичных дисклинаций в области упругих дисторсий

И.И. Суханов, А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: suhanii@mail.ru

Multipole configurations of partial disclinations in the field of elastic distortions

I.I. Suhanov, A.N. Tyumentsev, I.A. Ditenberg

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: suhanii@mail.ru

Одним из интенсивно развивающихся направлений физики прочности и пластичности является создание и исследование наноструктурных металлических материалов. К настоящему времени накоплены экспериментальные результаты, которые демонстрируют, что важными факторами, отвечающими за формирование в таких материалах уникальных физических и механических свойств, являются особенности их неравновесной структуры. В работах [1, 2] были обнаружены следующие интересные особенности формирования такой структуры:

– явление локализации ротационной моды деформации в области упругих дисторсий, приводящее к образованию нанополос переориентации с высокой упругой кривизной кристаллической решетки;

– образование нанодиполей частичных дисклинаций или дислокаций некристаллографического сдвига, являющихся носителем указанной выше моды деформации.

Результаты, представленные в работах [1, 2], свидетельствуют также о том, что в зонах локализации упругих дисторсий помимо диполей частичных дисклинаций наблюдаются более сложные дисклинационные конфигурации мультипольного типа, одна из которых схематически представлена на рис. 1, б.

В настоящей работе с использованием дисклинационных моделей проведен сравнительный анализ полей локальных внутренних напряжений и энергии дипольной и мультипольной конфигураций.

Вычислительный эксперимент проводился в программной среде Maple 15. Анализ полей напряжений проведен с использованием явного вида компонент тензора напряжений [3]. Рассматривались только клиновые компоненты дисклинаций. Расчет энергии проведен с использованием численного интегрирования по методу Гаусса в адаптивной 30-точечной

вариации, при оценках значений интегрирования применялось правило Кронрода по 61 точке.

На основе результатов проведенного электронно-микроскопического исследования в работах [1, 2] на схеме (рис. 1, б) показаны выявленные конфигурации частичных дисклинаций. В частности, представлены дипольная (на рис. 1, б, область 1) и мультипольная (на рис. 1, б, область 2) конфигурации.

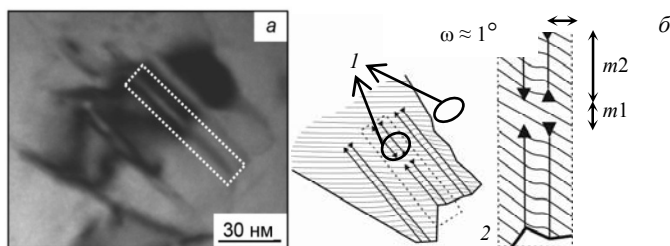


Рис. 1. Нанополосы переориентации никеля в СМК состоянии после интенсивной пластической деформации: а – светлопольное электронно-микроскопическое изображение [1, 2]; б – схема разориентировок

Расчеты проведены для дисклинаций с векторами Франка $\omega = 1^\circ$ в случае дипольных конфигураций в интервале значений плеча диполя $l \equiv (4 \div 10)$ нм, в случае мультипольных конфигураций, исходя из экспериментальных данных, расстояние между квадруполом и диполем было выбрано $m1 = 6$ нм, а размер второго плеча квадруполя $m2 = 12$ нм.

Расчеты показали, что пространственное распределение локальных внутренних напряжений дисклинационных конфигураций характеризуется сложной формой с локализацией этих напряжений в области расположения частичных дисклинаций. Их максимальные значения достигают величин $P \approx E/50$. Значения градиентов внутренних напряжений для диполя могут составлять величину $\partial P/\partial x \approx 0,02 E \text{ нм}^{-1}$, в то время как аналогичные значения для мультипольной конфигурации достигают больших значений порядка $\partial P/\partial x = 0,03 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 2, а). Этот факт свидетельствует о присутствии дополнительного экранирующего взаимодействия между отдельными дисклинационными диполями в мультиполе.

Показано, что энергия мультипольной конфигурации более чем в 2 раза меньше энергии дипольной для любого значения плеча l (рис. 2, б). Это свидетельствует о том, что в свободном упругом континууме (без наличия внутренних и внешних источников напряжений) энергетически более предпочтительна мультипольная конфигурация. С другой стороны, обра-

зование обсуждаемой здесь мультипольной конфигурации свидетельствует о возможности специфического механизма продвижения нанодиполя, включающего формирование перед продвигающимся дефектом квадрупольных частичных дисклинаций с его последующим слиянием с нанодиполем. В этом случае при движении нанодиполя имеет место уменьшение энергии дефекта в процессе его продвижения (превращения диполя в мультиполь). Такая неустойчивость – хороший стимул локализации деформации в зоне нанодиполя, служащего своеобразным концентратором локализованного сдвига.

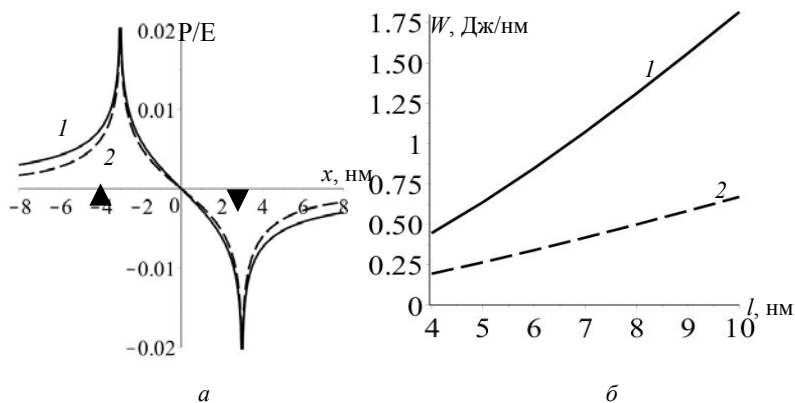


Рис. 2. Поля напряжений (а): 1 – дипольной ($l = 6$ нм) конфигурации, 2 – мультипольной конфигурации ($m_1 = 6, m_2 = 12$ нм); энергии дисклинационных конфигураций (б): 1 – дипольной, 2 – мультипольной ($m_1 = 6, m_2 = 12$ нм)

Литература

1. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. Нанодиполи частичных дисклинаций как носители квазивязкой моды деформации и формирования нанокристаллических структур при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов // Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14, № 3. С. 55–68.
2. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. Структурные состояния с высокой кривизной кристаллической решетки в субмикроструктурных и нанокристаллических металлических материалах // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54, № 9. С. 26–36.
3. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986. 223 с.

Ориентационная зависимость сверхэластичности в $[\bar{1}17]$ - и $[011]$ -монокристаллах сплава $\text{Ni}_{45,3}\text{Ti}_{29,7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$ при деформации сжатием

А.И. Тагильцев, Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050, г. Томск

E-mail: antontgl@gmail.com

Orientation dependence of superelasticity in oriented along $[\bar{1}17]$ and $[011]$ $\text{Ni}_{45,3}\text{Ti}_{29,7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$ single crystals in compression

A.I. Tagiltsev, E.E. Timofeeva, E.Yu. Panchenko, Yu.I. Chumlyakov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: antontgl@gmail.com

Проявление функциональных свойств (эффект памяти формы и сверхэластичность) в широком температурном интервале позволит использовать сплавы, способные испытывать термоупругие мартенситные превращения, во многих сферах деятельности, будь то медицина, авиастроение, космическая индустрия или другие. Сплавы на основе NiTiHfPd обладают высокими критическими напряжениями образования мартенсита (~1,5 ГПа) и большой демпфирующей способностью (механический гистерезис ~400 МПа) [1]. В работе [2] ранее показано, что отжиг $[011]$ -монокристаллов сплава $\text{Ni}_{45,3}\text{Ti}_{29,7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$ (ат. %) при 1173К, 3ч приводит к низким значениям коэффициента $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 6$ МПа/К, по сравнению с другими термическими обработками в работе [3]. Коэффициент характеризует рост критических напряжений с увеличением температуры и в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса обратно пропорционален деформации превращения $\alpha \sim 1/\varepsilon_{tr}$. Согласно критерию развития СЭ [4] одним из основных факторов, определяющих ширину интервала развития СЭ, являются низкие значения коэффициента α . Выбором ориентации монокристалла возможно изменять ε_{tr} , а значит, и коэффициент α , и таким образом влиять на интервал СЭ. Целью работы является исследование ориентационной зависимости величины обратимой деформации и интервала развития сверхэластичности в $[\bar{1}17]$ - и $[011]$ -монокристаллах сплава $\text{Ni}_{45,3}\text{Ti}_{29,7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$ (ат. %).

Для исследования были выбраны ориентации $[011]$ и $[\bar{1}17]$ как обладающие максимальной (8,2%) и минимальной (1,9%) теоретическими деформациями превращения при развитии B2-B19' МП [5]. Все монокристаллы исследовались в состоянии после отжига 1173 К, 3 ч с последующей закалкой.

Электронно-микроскопически показано, что в закаленных от 1173 К, 3 ч монокристаллах сплава $\text{Ni}_{45,3}\text{Ti}_{29,7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$ (ат. %) высокотемпературная фаза имеет В2 кристаллическую структуру и в ней не содержится дисперсных частиц от Н-фазы или Н'-фазы, которые могут выделяться при более низкотемпературных отжигах (823–973 К, 3 ч [6]).

На рис. 1 представлены зависимости σ - ϵ для двух ориентаций, демонстрирующих развитие СЭ в монокристаллах сплава NiTiHfPd при $T = 348$ К. Вид кривых сильно зависит от ориентации. Во-первых, в [011]-монокристаллах критические напряжения под нагрузкой составляют 417 МПа при $T = 348$ К, а в $[\bar{1}17]$ -монокристаллах для начала прямого МП необходимы в 2,4 раза более высокие напряжения (1026 МПа) при этой же температуре. Во-вторых, значительно отличаются коэффициенты деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\epsilon$, а именно, в [011]-кристаллах θ равен 0,5 ГПа, тогда как в $[\bar{1}17]$ -кристаллах прямое МП проходит со значительным упрочнением и $\theta = 37,8$ ГПа. В-третьих, механический гистерезис $\Delta\sigma$ в $[\bar{1}17]$ -ориентации равен 769 МПа, что в 1,8 раза больше, чем в [011]-кристаллах, где $\Delta\sigma = 424$ МПа.

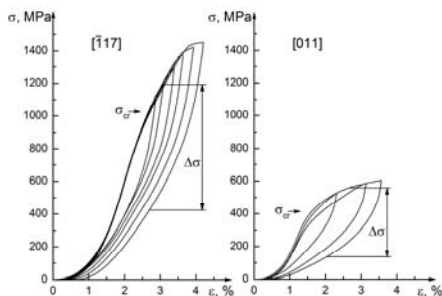


Рис. 1. Кривые $\sigma(\epsilon)$ для $[\bar{1}17]$ - и $[011]$ -монокристаллов сплава $\text{Ni}_{45,3}\text{Ti}_{29,7}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$ (ат. %) при деформации сжатием при $T = 348$ К

Обнаружено сильное различие теоретических и экспериментальных значений деформации превращения. Экспериментальная обратимая деформация для $[\bar{1}17]$ - и $[011]$ -монокристаллов составляет $1,1 \pm 0,3\%$ и $2,0 \pm 0,3\%$, что соответственно в 1,7 и 3,5 раза меньше теоретической деформации превращения (1,9 и 8,2%). Аналогичная ситуация наблюдалась в работах [5, 7] на монокристаллах сплавов NiTiHfPd и NiTiHf . Это может быть связано, во-первых, с большой плотностью составных двойников $(001)_{\text{B}19'}$, которые наблюдаются электронно-микроскопически. Двойники $(001)_{\text{B}19'}$ не являются решением кристаллографической теории В2-В19' МП

и поэтому не учитываются в расчете деформации превращения [5]. Во-вторых, МП может развиваться неоднородно, как показано в работе [8], где наблюдались области с различной величиной локальной деформации превращения, что в итоге приводит к уменьшению макроскопической величины деформации превращения.

Критические напряжения для образования мартенсита увеличиваются с ростом температуры испытания согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса. Значения коэффициентов $\alpha = 5,0\text{--}5,9$ МПа/К близки для обеих ориентаций. Причиной низких значений α может быть изменение микроструктуры (образование антифазной границы, изменение степени порядка) после проведенной термической обработки – отжиг 1 173 К, 3 ч с последующей закалкой. Следует, однако, отметить, что отношение значений коэффициентов α не соответствует отношению соответствующих величин обратимой деформации. Подобная ситуация наблюдалась в [5] на монокристаллах TiNiHf, где $\alpha^{001} / \alpha^{011} = 1,7$ при $\epsilon^{011} / \epsilon^{001} = 3,7$. Это требует дополнительных исследований.

Низкие значения коэффициента α создают условия для проявления высокотемпературной СЭ в широком интервале температур. В [117] ориентации температурный интервал развития СЭ начинается при 298К, заканчивается при 423 К и равен 125 К, а в [011]-кристаллах интервал СЭ составляет 100 К (от 348 до 448 К).

Таким образом, получено, что в монокристаллах сплава Ni_{45,3}Ti_{29,7}Hf₂₀Pd₅ (ат. %) наблюдается сильная ориентационная зависимость критических напряжений образования мартенсита и механического гистерезиса. Низкие значения коэффициента α в [117]- и [011]-кристаллах приводят к высокотемпературной СЭ с интервалами 100 и 125 К соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-29-00012.

Литература

1. Karaca H.E., Acar E., Basaran B. et al. // Scripta materialia. 2012. V. 67. P. 447–450.
2. Tagiltsev A.I., Timofeeva E.E., Panchenko E.Yu., Chumlyakov Yu.I. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 93. P. 012048.
3. Karaca H.E., Acar E., Basaran B. et al. // Scripta Materialia. 2012. V. 67. P. 728–731.
4. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Yu. et al. // Russian Physics Journal. 2008. V. 51, № 10. P. 1016–1036.
5. Saghayan S.M., Karaca H.E., Tobe H. et al. // Acta Materialia. 2015. V. 87. P. 128–141.
6. Acar E., Karaca H.E., Tobe H. et al. // Intermetallics. 2014. V. 54. P. 60–68.
7. Stebner A.P., Bigelow G.S., Yang J. et al. // Acta Materialia. 2014. V. 76. P. 40–53.
8. Patriarca L., Sehitoğlu H., Panchenko E.Yu., Chumlyakov Y.I. // Acta Materialia. 2016. V.106. P. 333–343.

Влияние интеркаляции хрома на формирование гидридов на основе диселенида ниобия

Н.М. Топорова, Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов

Институт естественных наук, Уральский федеральный университет,
620083, г. Екатеринбург

E-mail: toporova.natalia1402@mail.ru

Effect of chromium intercalation on the formation of hydrides based on niobium diselenide

N.M. Toporova, E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, N.V. Baranov

Institute of Natural Science, Ural Federal University, 620083, Ekaterinburg

E-mail: toporova.natalia1402@mail.ru

Значительное внимание в настоящее время уделяется изучению физических свойств квазидвумерных дихалькогенидов переходных металлов, интеркалированных атомами разного сорта M_xTX_2 , где $T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$; $X = S, Se, Te$; M – внедряемый элемент, структурный фрагмент или органическая молекула. Интерес к таким соединениям связан с возможностью создания новых перспективных материалов с заданными свойствами и управляемыми параметрами.

Соединение $NbSe_2$ кристаллизуется в трех модификациях: $2H-TaS_2$, $4H-NbSe_2$ и $3R-MoS_2$. При небольшом отклонении от стехиометрии $Nb_{1.05}Se_2$ существует четвертая модификация с двухслойной гексагональной решеткой, $2H_b-Nb_{1+x}Se_2$. $2H-NbSe_2$ обладает металлическим типом проводимости, имеет сверхпроводящий переход при температуре $T_c = 7,2$ К. В $4H$ модификации соединение $NbSe_2$ имеет сверхпроводящий переход при более низкой температуре $T_c = 6$ К [1]. При отклонении от стехиометрии температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для $4H-Nb_{1.05}Se_2$ уменьшается до 5,9 К. Для $2H-NbSe_2$ это уменьшение гораздо существеннее – до 2,2 К. Интеркаляция диселенида ниобия атомами 3d-металлов приводит к подавлению перехода в сверхпроводящее состояние, смене типа проводимости, структурным и магнитным переходам. Например, внедрение атомов железа приводит к возникновению состояния типа спинового стекла при концентрации атомов Fe $x \leq 0,15$ ниже $T_f \leq 25$ К и антиферромагнитного упорядочения при $0,23 \leq x \leq 0,33$ с $T_N \sim 120-140$ К [2].

Наряду с интеркаляцией 3d-элементов, атомы которых занимают позиции между трехслойными блоками X–T–X, большой интерес представляет внедрение в такие структуры атомов водорода, который преимущественно занимает позиции в окружении T-металла внутри блока [3].

В настоящей работе впервые осуществлена интеркаляция водорода и 3d-элемента (Cr) в матрицу $NbSe_2$. Исследованы стабильность соединений

$\text{Cr}_x\text{H}_y\text{NbSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.33$), а также их кристаллическая структура, электрические и магнитные свойства. Синтез образцов осуществлялся методом твердофазных реакций. Гидрирование проводили на аппарате типа «Сиверта» при давлениях водорода до 16,5 МПа в течение 7 ч при температуре $T = 360^\circ\text{C}$. Структурные исследования проводилась на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α излучении. Магнитные измерения проведены с помощью СКВИД магнитометра MPMS (Quantum Design) в интервале температур от 2 до 350 К. Измерения электросопротивления проводились стандартным четырёхзондовым методом на поликристаллических образцах в интервале температур 6–300 К.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы H_xNbSe_2 , гидрированные как при минимальном, так и при максимальном давлении, являются однофазными соединениями с гексагональной структурой (пространственная группа $P6_3/mmc$), кристаллографическими параметрами $a = 3,446 \text{ \AA}$, $c = 12,712 \text{ \AA}$ при давлении $p_1 = 0,2 \text{ МПа}$ и $a = 3,434 \text{ \AA}$, $c = 12,984 \text{ \AA}$ при $p_2 = 16,5 \text{ МПа}$. Установлено, что при максимальном давлении изменение объема ячейки составляет $\Delta V \approx 3\%$. Кроме того, в результате гидрирования выявлено значительное изменение величины магнитной восприимчивости. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ в соответствии с законом Кюри–Вейсса было установлено, что в гидрированном соединении H_xNbSe_2 ($p_2 = 16,5 \text{ МПа}$) величина эффективного магнитного момента в расчете на ион ниобия возрастает более чем в два раза, а температурно-независимый вклад, учитывающий диамагнетизм заполненных электронных оболочек и парамагнетизм свободных носителей заряда, уменьшается на два порядка в сравнении со значениями для исходного соединения 2H-NbSe_2 . Аномалии на температурных зависимостях электросопротивления и магнитной восприимчивости, наблюдаемые для соединения 2H-NbSe_2 и связанные с наличием состояния с волной зарядовой плотности и сверхпроводящего состояния, отсутствуют в гидрированных соединениях H_xNbSe_2 .

Интеркаляция малых концентраций хрома ($x = 0,05$ и $x = 0,1$) приводит к сжатию решетки вдоль направления c , однако при этом соединения $\text{Cr}_{0,05}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0,1}\text{NbSe}_2$ остаются изоструктурными матрице. Установлено, что в гидрированных соединениях $\text{H}_y\text{Cr}_{0,05}\text{NbSe}_2$ и $\text{H}_y\text{Cr}_{0,1}\text{NbSe}_2$ кристаллическая структура претерпевает существенные изменения. Изменение объема элементарной ячейки после гидрирования составляет 1%, что меньше, чем у исходного соединения, не содержащего атомы хрома. Обнаружено, что гидрирование в два раза повышает температуру замерзания спинового стекла (от $T_f \approx 3 \text{ К}$ для $\text{Cr}_{0,1}\text{NbSe}_2$ до $T_f = 6 \text{ К}$ в гидрированном соединении).

В соединении $\text{Cr}_{0,33}\text{NbSe}_2$ наблюдается упорядочение атомов хрома в плоскости ab с образованием сверхструктуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. После гидрирования соединения $\text{Cr}_{0,33}\text{NbSe}_2$ параметры кристаллической решетки в пределах ошибки не изменяются, наблюдается лишь уменьшение интенсивности рефлексов с индексами $(00l)$. Полученные данные показывают, что увеличение концентрации интеркалированных атомов препятствует образованию стабильного гидрида. Поскольку согласно имеющимся в литературе данным [3] атомы водорода занимают позиции в трехслойном блоке (сэндвиче) Se-Nb-Se в окрестности атомов ниобия, то внедрение атомов хрома и образование связей Cr-Se и Cr-Nb , по-видимому, приводит к значительным изменениям в распределении электронной плотности внутри сэндвича. Тот факт, что интеркалированный хромом диселенид ниобия при $x = 0,33$ не образует стабильный гидрид, подтверждается результатами исследования магнитных свойств. Обработка ферромагнитного соединения $\text{Cr}_{0,33}\text{NbSe}_2$ в среде водорода не привела к изменению температуры Кюри ($T_C = 100$ К), что согласуется с результатами исследования структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-32-00278 мол_а) и Минобрнауки (проект № 1362).

Литература

1. *Калихман В.Л., Уманский Я.С.* Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновской зоны // Успехи физических наук. 1972. Т. 108, вып. 3. С. 503–528.
2. *Hillenius S.J., Coleman R.V.* Magnetic susceptibility of iron-doped $2H\text{-NbSe}_2$ // Physical Review B. 1979. V. 20, № 11. P. 4569–4576.
3. *Obolensky M.A., Chashka Kh.B., Beletsky V.I., Basteev A.V. and Solovey V.V.* Hydrogen in layer structures // J. Hydrogen Energy. 1993. V. 18, № 3. P. 217–222.

Фазовый состав и магнитные свойства кальциевых и стронциевых перовскитов, легированных железом

М.С. Филинкова, А.Л. Надольский, И.Е. Стулов

УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, г. Екатеринбург

E-mail: filinkova-ms@yandex.ru

The phase composition and magnetic properties of calcium and strontium perovskite, doped with iron

M.S. Filinkova, A.L. Nadolsky, I.E. Stoolov

Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg

E-mail: filinkova-ms@yandex.ru

В настоящее время всё больше внимания уделяется электрохимическим устройствам, работающим в различных интервалах температур и активностей кислорода, – твердотельным топливным элементам, кислородным датчикам, электролизерам. Оксидные топливные элементы (ТОТЭ, по международной терминологии – SOFC) имеют достаточно широкий диапазон применений.

Наиболее часто используемым материалом для ТОТЭ является диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ). В качестве электродов в основном используют слой губчатой платины, нанесенный на поверхность электролита. В качестве альтернативы губчатой платине могут выступать сложные окислы металлов или композиты, обладающие высокими электронной и ионной проводимостями. Такими свойствами обладают кальциевые и стронциевые перовскиты, легированные железом ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$). В ряде публикаций, конкретно в работе [1] утверждается, что в процессе их синтеза в решетке перовскита ионы железа замещают ионы титана, и по этой причине в полученном твердом растворе замещения возникают высокие электронная и ионная проводимости. Такая трактовка фазового состава продукта синтеза, с точки зрения термодинамики, представляется недостаточно обоснованной.

С использованием программы HSC 5.1.0 нами были определены свободные энергии образования оксидов титана, кальция, железа и кальциевого перовскита. Результаты представлены в таблице.

Видно, что основной вклад в энергию образования сложных окислов вносят энергии образования исходных простых окислов. Вклад в энергию связи сложного окисла, процесс соединения исходных простых окислов, составляет для CaTiO_3 около 5%. Отсюда следует, что металлы, находясь в соединении (перовскит), сохраняют со «своим» кислородом практически такую же связь, как и в их оксидах. Таким образом, оценивая энергию

связи металла с кислородом в сложном окисле, можно использовать величины, полученные для простых окислов. Например, $E_{cb}(Ti-O)$ в $Ca-iO_3 \approx E_{cb}(Ti-O)$ в TiO_2 . Замещение титана железом приведет к повышению энергии системы на $-88 - (-213) = +125$ (ккал/г·атом Ме). Такое замещение энергетически не выгодно, и такой процесс самопроизвольно идти не может.

**Энергии образования простых окислов из элементов и сложных окислов
из элементов и простых окислов**

Фаза	$-\Delta G^0_{298}$, ккал/г*атом Ме из элементов	$-\Delta G^0_{298}$, ккал/г*атом Ме из окислов
TiO_2	213 ($Ti+O_2$)	
CaO	145 ($Ca+O_2$)	
$\frac{1}{2} Fe_2O_3$	88 ($Fe+O_2$)	
$CaTiO_3$	376 ($Ca+Ti+O_2$)	18 (TiO_2+CaO)

Однако термодинамика указывает на то, что при достижении равновесия в системах с определенной вероятностью (активностью) образуются соединения с положительной величиной ΔG^0 . На практике $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ синтезируют при температуре около 1700К, тогда максимальная активность искомой фазы будет равна $a = \exp(-125000/(2 \cdot 1700)) \approx 8,5 \cdot 10^{-17}$. Из-за малой активности этой фазы в матрице $CaTiO_3$ будем считать, что она находится в виде идеального твердого раствора. В этом случае, активность равна концентрации ($a = c$). Таким образом, при $T = 1700$ К железо может заместить в $CaTiO_3$ только $8,5 \cdot 10^{-150}\%$ атомов титана. Расчеты для фазы $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ дают аналогичные результаты. На основании полученных результатов можно представить механизм синтеза в следующем виде. Часть кальция $(1-x)$ и весь титан образуют фазу $CaTiO_3$, а оставшийся кальций (x) и железо выделяются в виде отдельной фазы, возможно, $CaFeO_{2,5}$. Тем более что ее образование термодинамически выгодно ($\Delta G^0_{298} = -242$ ккал/г·атом Ме). Вероятно по такому же механизму, осуществляется синтез в системе $Sr-Ti-Fe-O$. Вероятно, о практическом отсутствии процесса замещения титана железом говорит тот факт, что полуширина рентгеновских рефлексов как у $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ так и у $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ не изменяется с увеличением содержания железа в исходной шихте. Эти исследования проведены нами в интервале x от 0,02 до 0,5.

В системе $CaTiO_3$ и $CaFeO_{2,5}$ возможно образование твердых растворов типа $Ca_3Fe_2TiO_8$ и $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$ [2]. Взаиморасположение этих фаз в полученном образце, с учетом [2], возможно следующее: $CaTiO_3$ и $CaFeO_{2,5}$ присутствуют в виде отдельных зерен, а на месте их контакта образуются твердые растворы типа $Ca_3Fe_2TiO_8$ и (или) $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$.

По нашим данным [3], образцы $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ в диапазоне температур от 80 до 300 К являются парамагнетиками. Исходя из приведенных выше данных, предположим, что парамагнитные свойства могут проявлять только фазы, содержащие железо, а не чистые CaTiO_3 и SrTiO_3 .

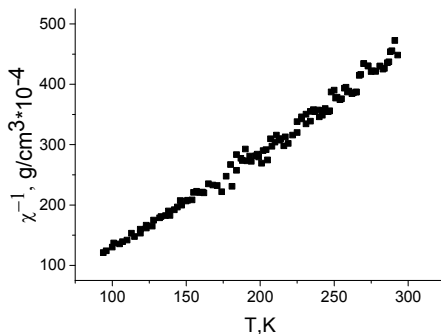


Рис. 1. График зависимости обратной восприимчивости от температуры CaTiO_3

Измерения магнитной восприимчивости показали, что SrTiO_3 является диамагнетиком (χ порядка 10^{-6}). CaTiO_3 проявляет парамагнитные свойства (рис. 1). Известно, что магнитным моментом ($\mu = 1,72 \mu_B$) обладает Ti^{+3} . Опираясь на этот факт, по углу наклона прямой (постоянная Кюри) оценили концентрацию Ti^{+3} в CaTiO_3 . Получили величину порядка 1%. На данном этапе исследований можно предположить, что Ti^{+3} располагается на границах зерен. Более однозначные выводы возможны только после дополнительных исследований.

Литература

1. Дуношкина Л.А., Горбунов В.А. Влияние кристаллической структуры на электрические свойства $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ // Неорганические минералы. 2001. Т. 37. С. 1364–1369.
2. Canales-Varquez J., Figueiredo F.M., Waerenborgh J.C., Zhou W., Frade J.R., Irvine J.S. Microdomain texture and microstructures of Fe^{4+} -containing $\text{CaTi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ // J. Solid State Chem. 2004. № 177. P. 3105–3113.
3. Надольский А.Л., Дуношкина Л.А. Влияние легирования железом на электрические и магнитные свойства титаната кальция и стронция // Сборник тезисов VII Молодежного семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. 27.11–03.12 2006 г. Екатеринбург, 2006. С. 33.

Изменение топографии поверхности образцов сплава TiNi после обработки пучками ионов кремния и тантала

О.И. Шабалина, Е.Ю. Гудимова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Томск

E-mail: ShabalinaO@vtomske.ru

Change of topography of NiTi surface after treatment by silicon and tantalum ions beams

O.I. Shabalina, E.Yu. Gudimova

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, 634055, Tomsk

E-mail: ShabalinaO@vtomske.ru

Использование сплавов на основе никелида титана в качестве материала медицинского назначения обусловлено их уникальными физико-механическими свойствами (эффект памяти формы, сверхэластичность) [1]. Однако, при взаимодействии имплантата с агрессивной средой живого организма особое внимание необходимо уделять поверхности изделия, от состояния которой зависят такие свойства, как коррозионная стойкость, износостойкость, биосовместимость и др. Известно [2], что на отклик клетки при контакте с металлической поверхностью имплантата помимо химического состава и микроструктуры поверхности большое влияние оказывает её топография. Эффективным способом улучшения биосовместимости сплавов на основе никелида титана является ионно-пучковая модификация их поверхности. В связи с этим цель данной работы – исследование топографии поверхности сплавов на основе никелида титана до и после обработки пучками ионов кремния и тантала.

В работе исследовались плоские образцы 10x10x1 мм из промышленного сплава на основе никелида титана марки TN1 (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ») (далее – TiNi). Финишная обработка исходной поверхности включала в себя химическое травление в растворе кислот (3 ч $\text{HNO}_3 + 1$ ч HF), механическую шлифовку на шлифовальном станке Saphir 550 (ATM GMBH, Германия) до «зеркального блеска» и электролитическую полировку в охлажденном до $T = 273$ К растворе кислот (3 ч $\text{CH}_3\text{COOH} + 1$ ч HClO_4). Ионную модификацию поверхностей образцов проводили на установке «ДИАНА-3» (ИФПМ СО РАН, Томск) с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов кремния с дозой $D = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (далее – TiNi-Si⁺) и тантала $D = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (далее – TiNi-Ta⁺) в условиях безмасляной откачки и высокого вакуума ($\sim 10^{-4}$ Па) в режиме высокодозной ионной имплантации.

Исследование топографии поверхности образцов до и после ионной обработки проводили на оборудовании ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, Томск: на оптическом микроскопе «AXIOVERT-200MAT» (Zeiss, Германия) и оптическом интерферометре – профилометре New View 6200 (Zygo, США).

На рис. 1 представлены оптические, цифровые 2D- и 3D- изображения поверхности образцов TiNi, TiNi-Si⁺ и TiNi-Ta⁺. Как видно, поверхность исходного образца TiNi однородна и содержит дисперсно-распределенные частицы. В результате ионной модификации образцов, независимо от типа ионов, поверхность приобретает развитый рельеф. Обнаружено, что модификация поверхности ионами тантала привела к формированию более однородной поверхности, чем обработка ионами кремния.

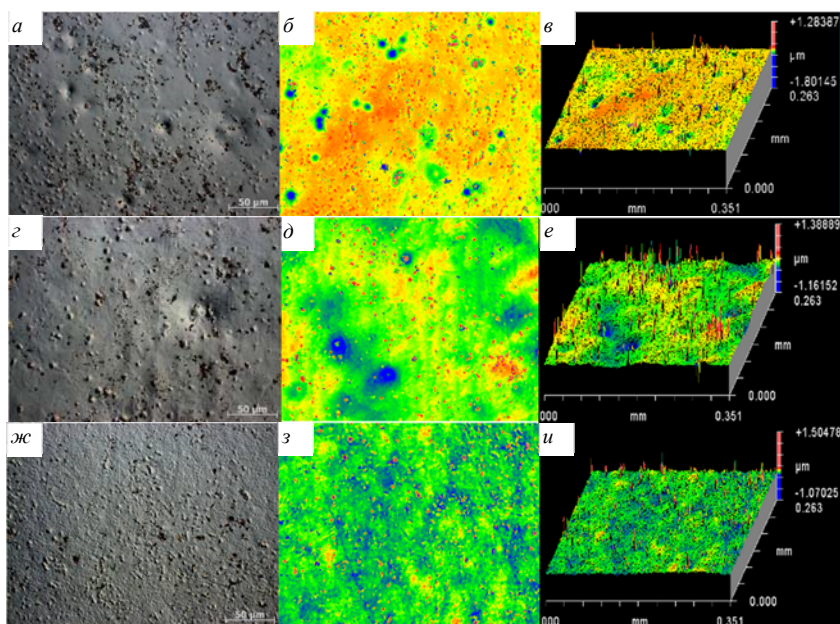


Рис. 1. Оптические (*a, z, ж*), цифровые 2D- (*б, д, з*) и 3D- (*в, е, и*) изображения поверхности исходного образца TiNi (*a–в*) и образцов после обработки ионными пучками TiNi-Si⁺ (*z–e*) и TiNi-Ta⁺ (*ж–и*)

В работе был проведен анализ интегральных параметров шероховатости, позволяющих количественно описать топографию поверхности: наибольшей высоты профиля поверхности (R_{max}), средней шероховатости

(R_a), среднеквадратичной шероховатости (R_q), высоты неровностей профиля по 10 точкам (R_z), параметра асимметрии (R_{sk}) и среднего периода (S_m). Установлено, что средняя шероховатость поверхности после её обработки пучками ионов Si^+ и Ta^+ увеличилась относительно значения $R_a(TiNi) = 0,03 \pm 0,01$ мкм в исходном образце $TiNi$ и равна $R_a(TiNi-Si^+) = 0,08 \pm 0,01$ мкм и $R_a(TiNi-Ta^+) = 0,05 \pm 0,01$ мкм соответственно (таблица). Обращает на себя внимание то, что в результате ионно-пучковой обработки величина среднего периода S_m увеличилась почти в два раза по сравнению с её величиной в необлученных образцах $TiNi$ (с электрополированной поверхностью). Величина $S_m(TiNi)$ в исходных образцах составляет ~ 6 мкм, что, как известно, является недостаточным для хорошей адгезии, жизнеспособности и пролиферативной активности клеток. Следует отметить, что средние размеры живых клеток лежат в диапазоне значений от ~ 10 до ~ 100 мкм, что превышает значение среднего периода $S_m(TiNi)$.

Параметры шероховатости поверхности образцов $TiNi$ до и после обработки ионными пучками

Образец	R_{max} , мкм	R_q , мкм	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{sk}	S_m , мкм
$TiNi$	2,24	0,06	0,03	1,86	0,77	~ 6
$TiNi-Si^+$	2,70	0,111	0,08	2,31	0,37	~ 12
$TiNi-Ta^+$	2,28	0,05	0,05	1,94	1,13	~ 10

Таким образом, поверхность образцов $TiNi$ после обработки ионными пучками характеризуется развитым рельефом с большими значениями топографических параметров (R_a , S_m) относительно исходного состояния. Это является благоприятным фактором с точки зрения контакта модифицированной поверхности с биосредой на клеточном уровне.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00023 от 18.05.2015).

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

Литература

1. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine* / ed. by Buddy D. Ratner [et al.]. 2nd ed. San Diego : Elsevier, 2004. 851 p.
2. *Bauer S., Schmuki P., Mark K., Park J. Engineering biocompatible implant surfaces. Part I: Materials and surfaces // Progress in Materials Science. 2013. Vol. 58. P. 261–326.*

**Структура нитрида алюминия, синтезированного
на поверхности алюминия при азотировании в плазме
газового разряда низкого давления**

*А.Р. Шамиева¹, О.С. Толкачев¹, Е.А. Петрикова²,
И.В. Лопатин², Ю.Ф. Иванов^{1,2}*

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск

²Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, г. Томск
E-mail: shamieva_nastya@mail.ru

**Structure of aluminium nitride of the synthesized
on the surface of aluminium at nitriding in plasma
of the gas category of low pressure**

*A.R. Shamieva¹, O.S. Tolkachev¹, E.A. Petrikova²,
I.V. Lopatin², Yu.F. Ivanov^{1,2}*

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk

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

Механизмы взаимодействия азота с поверхностью алюминия и структура формирующихся при этом фаз представляют большой интерес при изучении атмосферной коррозии алюминия, получении покрытий на основе нитрида алюминия, обладающего высокой теплопроводностью и электроизоляционными свойствами [1], при насыщении поверхности алюминия азотом [2], а также анализе и выборе условий синтеза и горения наноразмерных порошков алюминия [3, 4].

Цель работы – анализ структуры нитрида алюминия, формирующегося на поверхности технически чистого алюминия марки А7, подвергнутого насыщению азотом из плазмы газового разряда низкого давления. Обработку поверхности алюминия плазмой азота осуществляли на установке ННВ-6.6-И1, дооснащенной плазмогенератором ПИНК [5]. На образцы подавалось импульсное отрицательное смещение с частотой 50 кГц и регулируемой амплитудой и коэффициентом заполнения импульса. Температура процесса 540°C, длительность – 8 часов. Дефектную структуру, фазовый и элементный состав формирующегося материала изучали методами оптической (микроскоп «Микровизор металлографический μVizo-MET-221»), сканирующей (сканирующий электронный микроскоп «SEM-515 Philips») и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100F JEOL) электронной микроскопии.

Выполнены исследования поверхности насыщения алюминия азотом и выявлено формирование структуры островкового типа (рис. 1, а). Размеры

островков изменяются в пределах до 5 мкм; размеры субструктуры островков – в пределах от 100 до 500 нм. Анализ шероховатости (использовали интерференционный микроскоп-напрофилومتر МНП-1) показал, что средняя высота островков составляет 1,75 мкм.

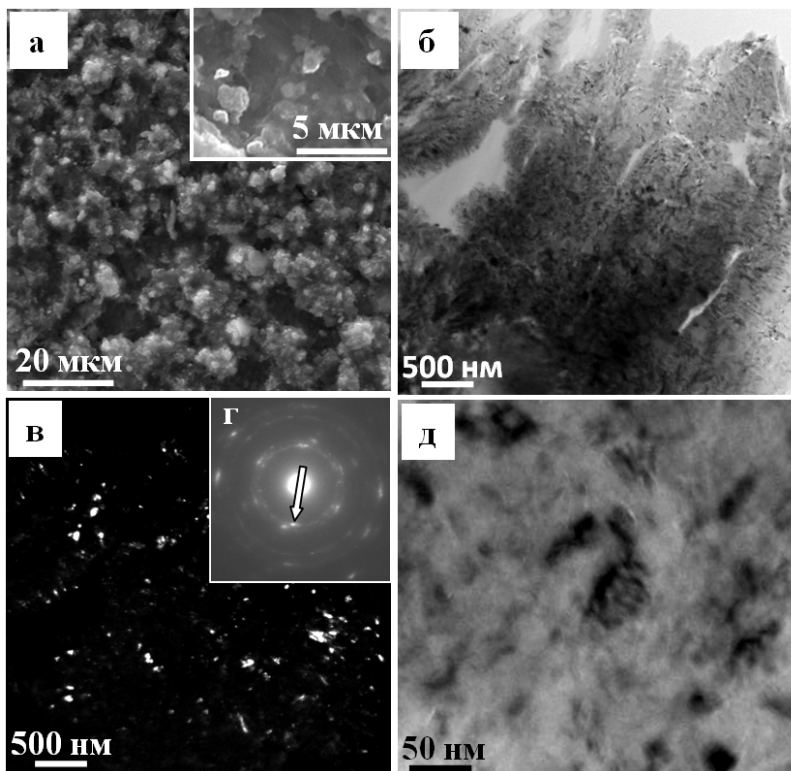


Рис. 1. Структура, формирующаяся при насыщении поверхности образца технического чистого алюминия азотом из плазмы газового разряда: *а* – сканирующая электронная микроскопия; *б–д* – просвечивающая дифракционная электронная микроскопия (*б, д* – светлые поля; *в* – темное поле, полученное в рефлексе [111]AlN; *е* – микроэлектронграмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)

Методами рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD-7000s) установлено, что на поверхности образцов алюминия формируется преимущественно нитрид алюминия состава AlN (пространственная группа $R\bar{3}m$) с параметрами кристаллической решетки $a = 0,31284$ нм, $c = 0,49987$ нм; размер областей когерентного рассеяния 21,9 нм; величина микроискажений кристаллической решетки нитрида алюминия $7,7 \cdot 10^{-3}$.

Исследования дефектной субструктуры нитрида алюминия, формирующегося на поверхности образца алюминия, осуществляли методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг. Установлено, что формирующиеся островки нитрида алюминия имеют столбчатую структуру. Поперечные размеры столбиков изменяются в пределах (0,4–0,5) мкм (рис. 1, б). Столбики имеют нанокристаллическую структуру (рис. 1, в, д); размер кристаллитов (15–25) нм. Индексирование микроэлектроннограмм выявило две структурные модификации нитрида алюминия – гексагональную (кристаллографическая группа $R\bar{3}m$) и кубическую ($Fm\bar{3}m$) (рис. 1, з). Сопоставляя результаты, полученные методами рентгенофазового анализа и дифракционной электронной микроскопии, можно отметить, что размеры областей когерентного рассеяния хорошо согласуются с размерами кристаллитов, выявленных методами микроскопии.

Таким образом, выполненные исследования показали, что насыщение технически чистого алюминия азотом в плазме газового разряда низкого давления приводит к формированию на поверхности слоя нитрида алюминия, имеющего нанокристаллическую структуру.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00091).

Литература

1. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев : Наукова думка, 1969. 380 с.
2. Будилов В.В., Коваль Н.Н., Киреев Р.М., Рамазанов К.Н. Интегрированные методы обработки конструкционных и инструментальных материалов с использованием тлеющих и вакуумно-дуговых разрядов. М. : Машиностроение, 2013. 320 с.
3. Фёдоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 9–10. С. 27–39.
4. Акашев Л.А., Попов Н.А., Кочедыков В.А., Шевченко В.Г. Синтез наноразмерных слоев нитрида алюминия // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, вып. 3. С. 26–32.
5. Shugurov V.V., Kalushevich A.A., Koval N.N., Denisov V.V., Yakovlev V.V. Automated vacuum ion-plasma installation // Известия вузов. Физика. 2012. № 12/3. С. 118–122.

Теоретическое исследование травления поверхности BiTeCl атомарным водородом

И.А. Швец, С.В. Еремеев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: shvets_ia@mail.ru

Theoretical investigation of BiTeCl surface during atomic hydrogen etching

I.A. Shvets, S.V. Eremeev

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: shvets_ia@mail.ru

Теоретически было предсказано, что тонкие пленки висмута являются двумерными топологическими изоляторами, проявляющими квантовый спиновый эффект Холла. Однако позднее было показано, что среди них в действительности только два типа проявляют свойства изолятора: $\{111\}$ бислои [1] и $\{012\}$ 2 монослоя [2].

Для практического применения такие пленки должны быть помещены или выращены на подложке, что в свою очередь оказывает воздействие на кристаллическую и электронную структуру пленки. Одним из критериев поиска подходящих материалов подложки является соответствие параметров решетки, чтобы уменьшить механическое напряжение в пленке. На данный момент экспериментальные и теоретические исследования сфокусированы на получении пленок из бислоев висмута, используя различные методы и материалы подложки.

Ранее бислои висмута был выращен методом эпитаксии на трехмерных топологических изоляторах (3D ТИ) Bi_2Te_3 [3, 4], Bi_2Se_3 [4], $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [5]. Теоретические исследования показали, что взаимодействие тонкой пленки висмута с 3D ТИ приводит к расщеплению валентных зон пленки и гибридизации электронных состояний пленки и подложки. Недавно показано [6], что травление поверхности 3D ТИ Bi_2Se_3 атомарным водородом позволяет получить двухслойные пленки висмута на подложке Bi_2Se_3 существенно лучшего качества, практически без дефектов кристаллической структуры, по сравнению с эпитаксиальным методом.

С другой стороны, семейство полупроводников BiTeX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в настоящее время является предметом пристального изучения ввиду их уникальной электронной структуры, характеризующейся гигантским расщеплением Рашибы объемных и поверхностных электронных состояний.

В настоящей работе теоретически изучены механизмы адсорбции атомарного водорода на хлорном и теллуриновом окончаниях поверхности соеди-

нения BiTeCl , исследованы механизмы удаления верхних слоев с поверхности за счет молекулярной десорбции HCl и H_2Te , приводящие к образованию тонкой пленки бислоя висмута на подложке BiTeCl . Также обсуждается электронная структура и спиновая текстура полученных систем.

Расчеты были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета VASP. В качестве модели поверхности использовалась суперячейка размерностью $3 \times 3 \times 1$ (27 атомов) с вакуумным промежутком величиной 12 \AA вдоль оси z . Для изучения механизмов адсорбции атомарного водорода на обеих поверхностях BiTeCl были рассмотрены неэквивалентные положения адсорбата в приповерхностном слое. Равновесные положения атомов водорода и поверхности были рассчитаны посредством минимизации полной энергии. Начальные позиции водорода относительно поверхности определялись как сумма радиусов Вигнера–Зейтца соответствующих атомов. Для изучения электронной структуры и спиновой текстуры поверхностей BiTeCl с бислоем висмута была рассмотрена пленка толщиной в 8 трехслойных блоков с Bi_2 на верхней стороне пленки и пассивированной противоположной поверхностью.

Обнаружено, что в случае хлорной поверхности вне зависимости от начального положения водорода в приповерхностном слое, что, по нашему мнению, связано с высоким значением электроотрицательности атома хлора, происходят формирование молекулы HCl и ее последующая десорбция в вакуум.

В случае поверхности с теллуровым окончанием энергетически более выгодным для атома водорода является положение над атомом теллура со стороны вакуума. При этом направление образованной связи H-Te лежит вдоль одной из трех связей Te-Bi , что составляет угол 30° с поверхностью. Однако наличие одного атома водорода недостаточно для разрыва связи теллура с близлежащими атомами висмута. При адсорбции двух атомов водорода второй атом стремится занять позицию над атомом висмута второго слоя вблизи теллура, связанного с первым атомом водорода. Наконец, при добавлении третьего атома H на поверхность образуется молекула H_2Te , которая не взаимодействует с поверхностью.

Таким образом, осаждение водорода на поверхность BiTeCl приводит к удалению верхнего слоя посредством безактивационной десорбции молекул HCl (H_2Te) и образованию энергетически нестабильной поверхности из атомов висмута. Дальнейшее рассмотрение, основанное на расчете полной энергии, показало, что слой висмута на поверхности стремится поменяться местами с нижележащими атомами теллура (хлора), которые в свою очередь также могут быть удалены с помощью адсорбции атомарного водорода. В результате последовательного повторения таких механизмов

возможно получение тонкой пленки бислоя висмута на подложке BiTeCl как с хлорным, так и с теллуровым окончаниями.

Изучение электронных свойств полученных систем выявило сильную гибридизацию между спин-расщепленными зонами пленки висмута и состояниями подложки BiTeCl наряду со сложной спиновой текстурой, что отличает данные гетероструктуры от рассмотренных ранее систем с бислоем висмута на подложках TI, где топологическое дираковское состояние и спин-расщепленное состояние бислоя слабо взаимодействуют в области объемной щели.

Литература

1. Koroteev Yu.M., Bihlmayer G., Chulkov E.V., Blügel S. First-principles investigation of structural and electronic properties of ultrathin Bi films // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 045428.
2. Yaginuma S. et al. Electronic structure of ultrathin bismuth films with A7 and black-phosphorus-like structures // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. Vol. 77, № 1. P. 014701.
3. Toru Hirahara et al. Interfacing 2D and 3D topological insulators: Bi(111) bilayer on Bi₂Te₃ // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 107. P. 166801.
4. Gao Chun-Lei, Qian Dong, Liu Can-Hua, Jia Jin-Feng, and Liu Feng Topological edge states and electronic structures of a 2D topological insulator: single-bilayer Bi (111) // Chin. Phys. B. 2013. Vol. 22. P. 067304.
5. Sung Hwan Kim, Kyung-Hwan Jin, Joonbum Park, Jun Sung Kim, Seung-Hoon Jhi, Tae-Hwan Kim, and Han Woong Yeom. Edge and interfacial states in a two-dimensional topological insulator: Bi(111) bilayer on Bi₂Te₂Se // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89. P. 155436.
6. Roozbeh Shokri et al. Atomic and electronic structure of bismuth-bilayer-terminated Bi₂Se₃(0001) prepared by atomic hydrogen etching // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91. P. 205430.

Определение контролирующей стадии процесса фазового распада сплава Y_2Fe_{17}

Р.М. Шестаков, С.Б. Рыбалка

Брянский государственный технический университет, 241035, г. Брянск
E-mail: kineticx@bk.ru

Controlling stage determination of the phase decomposition process of the Y_2Fe_{17} alloy

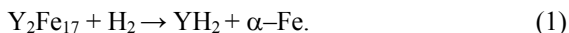
R.M. Shestakov, S.B. Rybalka

Bryansk state technical university, 241035, Bryansk
E-mail: kineticx@bk.ru

С целью повышения коэрцитивной силы постоянных магнитов из магнитотвердых сплавов типа Y_2Fe_{17} , Sm_2Fe_{17} , $Nd_2Fe_{14}B$ и др. используют так называемый HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) [1], основанный на индуцированных водородом обратимых фазовых и структурных превращениях в этих сплавах [2].

Установлено, что взаимодействие сплава Y_2Fe_{17} с водородом (~ 300 – $850^\circ C$) приводит к развитию прямого фазового превращения, т.е. фазовому распаду исходного сплава Y_2Fe_{17} на фазы α -Fe и YH_2 . Ранее, например, было показано [2], что кинетика подобного превращения в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ контролируется диффузией больших атомов замещения (атомов Fe и Nd). Поэтому для выяснения контролирующей стадии вышеозначенного фазового распада сплава Y_2Fe_{17} нами было проведено исследование процесса диффузии атомов водорода как атомов внедрения в сплав Y_2Fe_{17} .

Итак, на первом этапе при температуре выше ~ 300 – $400^\circ C$ в сплаве Y_2Fe_{17} развивается фазовый распад исходного сплава Y_2Fe_{17} по следующей схеме:



Результаты исследования развития фазового распада сплава Y_2Fe_{17} [3] показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, при температуре превращения $750^\circ C$ для полного завершения распада потребовалось 9120 с.

Важно отметить, что, как правило, HDDR-процесс используется для обработки порошков из сплавов Y_2Fe_{17} , Sm_2Fe_{17} и других, имеющих форму сферы, с последующим изготовлением из обработанных порошков этих сплавов либо прессованных, либо связанных на полимерной основе постоянных магнитов [1]. Таким образом можно рассматривать начальный этап процесса фазового распада как диффузию атомов водорода из газовой фазы в частицу сплава Y_2Fe_{17} , имеющую сферическую форму. С учетом этого нестационарное уравнение диффузии для атомов водорода в сплав Y_2Fe_{17} было записано в сферических координатах:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_H \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (2)$$

где c – концентрация атомов водорода в сплаве Y_2Fe_{17} , r – расстояние от центра образца сферической формы Y_2Fe_{17} , D_H – коэффициент диффузии атомов водорода в сплаве Y_2Fe_{17} .

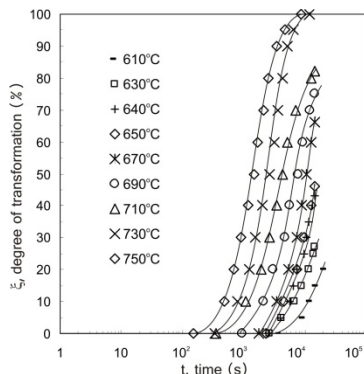


Рис. 1. Кинетика фазового распада сплава Y_2Fe_{17} в атмосфере водорода при $P_{H_2}=0.1$ МПа.

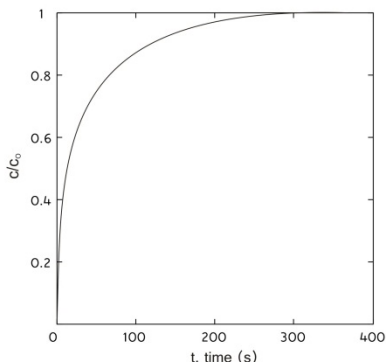


Рис. 2. Расчет относительной концентрации c/c_0 атомов Н при диффузии водорода в сплав Y_2Fe_{17} .

Расчет диффузии атомов водорода производили для частиц сплава Y_2Fe_{17} , имеющих форму сферы радиусом $R = 1$ мм. Начальные и граничные условия для уравнения (2): концентрация водорода внутри частицы Y_2Fe_{17} в начальный момент времени $c(r,0) = 0$; на поверхности частицы в любой момент времени поддерживается концентрация водорода $c(1,t) = 1$. Коэффициент диффузии атомов водорода в сплаве Y_2Fe_{17} при расчетах принимался $D_H = 5,025 \times 10^{-3}$ мм²/с² при $T = 750^\circ\text{C}$, согласно данным Дж.М.Д. Койя, Р. Скомски и др. [4]. Уравнение диффузии атомов водорода (2) в сплаве Y_2Fe_{17} при заданных выше начальных и граничных условиях решалось численными методами в среде Mathcad.

На рис. 2 показаны расчеты относительной концентрации атомов водорода c/c_0 в сплаве Y_2Fe_{17} . Как следует из рис. 2, при 750°C относительная концентрация атомов водорода c/c_0 в сплаве Y_2Fe_{17} достигает значения ~ 1 уже через 360 с после начала диффузии в частицу сплава Y_2Fe_{17} радиусом 1 мм. Однако, согласно данным из работы [3], приведенным на рис. 1, для завершения индуцированного водородом прямого фазового распада сплава Y_2Fe_{17} при температуре 750°C требуется $9,12 \times 10^3$ с, т.е. приблизительно на три порядка величин больше, чем необходимо для диффузии

атомов водорода в сплав Y_2Fe_{17} , как видно из рис. 2, в соответствии с проведенными расчетами.

Таким образом, проведенные нами расчеты однозначно свидетельствуют о том что диффузия атомов водорода в сплаве Y_2Fe_{17} является наиболее быстрой стадией, и процесс дальнейшего развития индуцированного водородом прямого фазового распада в сплаве Y_2Fe_{17} контролируется наиболее медленной стадией превращения, т.е. диффузией больших атомов замещения (Y, Fe) аналогично тому, как это было обнаружено нами ранее в магнитотвердом сплаве $Nd_2Fe_{14}B$.

Литература

1. *Okada M., Saito K., Nakamura H. et al.* Microstructural evolutions during HDDR phenomena in Sm_2Fe_{17} compounds // *J. Alloys Comps.* 1995. Vol. 231. P. 60–65.
2. *Rybalka S.B., Goltsov V.A., Didus V.A., Fruchart D.* Fundamentals of the HDDR treatment of $Nd_2Fe_{14}B$ type alloys // *J. Alloys Comps.* 2003. Vol. 356–357. P. 390–394.
3. *Dodonova E.V., Rybalka S.B.* Kinetics of hydrogen-induced direct phase transformation in Y_2Fe_{17} hard magnetic alloy // *Letters on Materials.* 2013. Vol. 3, No. 3. P. 209–211.
4. *Coe J.M.D., Skomski, Wirth S.* Gas phase interstitial modification of rare-earth intermetallics // *IEEE Trans. Magn.* 1992. Vol. 28, No. 5. P. 2332–2337.

Исследование градиентной структуры поверхностных слоев NiTi, формирующейся при ионной имплантации

Е.Ю. Шмидт¹, С.Л. Гирсова²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Томск
E-mail: shmidt.rin@yandex.ru

Investigation of the gradient structure of NiTi surface layers formed by ion implantation

E.Yu. Shmidt¹, S.L. Girsova²

¹National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS, 634055, Tomsk
E-mail: shmidt.rin@yandex.ru

Никелид титана является материалом, широко используемым в медицине. С целью сохранения уникальных механических свойств и повышения функциональных свойств на поверхности NiTi создают защитные слои, которые обладают улучшенными эксплуатационными свойствами и минимизируют высвобождение токсичного для организма Ni [1, 2]. Одним из способов модификации поверхности NiTi является ионная имплантация, позволяющая создавать ионно-легированные слои с высокой биосовместимостью, коррозионной и усталостной стойкостью [1].

Цель настоящей работы – исследование структуры поверхностных слоёв NiTi после ионного легирования Ta, которое обеспечивает создание покрытий с хорошими свойствами биосовместимости и рентгеноконтрастности [3].

Исследовали сплав $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ со структурой B2 и средним размером зерна 20 мкм. Ионную модификацию поверхности проводили на ионном имплантере «ДИАНА-3» с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов Ta с флюенсом $D = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при среднем значении ускоряющего напряжения 80 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц. Исследование дефектной структуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 с приставкой энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) INCA Energy. Использовали тонкие фольги, приготовленные в геометрии «cross-section» ионным утонением на установке EM 09100 ion slicer.

ПЭМ исследования показали, что на поверхности образцов NiTi после ионно-пучковой обработки Ta формируется ионно-модифицированный слой, в котором можно выделить: 1) наружный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой. Светлопольные ПЭМ изображения поверхностных слоев образцов после ионно-пучковой обработки и соответствующие дифрактограммы можно видеть на рис. 1.

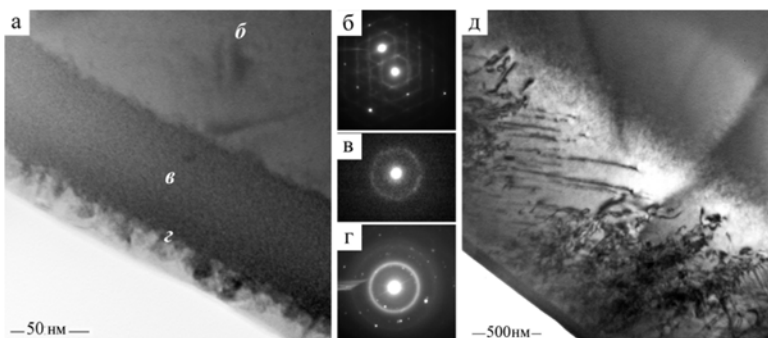


Рис. 1. Поверхностные слои NiTi после имплантации Ta: а – светлопольное изображение поверхностных слоев; б – микродифракция приповерхностного слоя (область б); в – нанодифракция аморфного ионно-модифицированного слоя (область в); з – микродифракция оксидного слоя и частично аморфного слоя (область г); д – приповерхностный дефектный слой

Поверхностный оксидный слой имеет толщину до 30 нм. Установлено, что он содержит смесь наноксидов TiO_2 и Ta_2O_5 . Микродифракция с области «г», наряду с диффузным гало, демонстрирует серию колец отдельных рефлексов (рис. 1, з), что свидетельствует о выделения нанокристаллитов размером до 20 нм. Дифракционный анализ показал, что это преимущественно оксиды TiO_2 .

Нанодифракция (рис. 1, в) демонстрирует диффузное гало, свойственное аморфному слою. Особенностью аморфизации NiTi при высокодозной ионно-пучковой обработке является сохранение порядка, близкого к ближнему порядку B2, о чем свидетельствует присутствие на микро- и нанодифракционных картинах отражения $\{110\}_{B2}$, т.е. имеет место аморфизация с искажениями исходного кристалла в масштабах элементарной ячейки NiTi. Следует отметить неоднородность сорбционного контраста внутри аморфного слоя, которая позволяет разделить его по глубине на две зоны: ближе к поверхности находится темный слой толщиной около 40 нм и светлый слой толщиной до 50 нм. Согласно сорбционному Z-контрасту в первом слое локализован наиболее тяжелый элемент Ta. Это подтверждается данными энергодисперсионного анализа по характеру изменения отношения концентрации атомов Ta, Ti и Ni (рис. 2).

Важным параметром, характеризующим состояние поверхностных слоев, является содержание в них Ni. Данные ЭДС (см. рис. 2) свидетельствуют о значительной потере Ni (до 30 ат. %), главным образом в оксидном слое. К факторам, определяющим данный эффект, относят: а) процесс предпочтительного распыления атомов Ni, для которых скорость распыления в три раза выше, чем для Ti; б) более сильные связи Ti–O, Ta–O по сравнению с Ni–O [1]. Благодаря диффузии Ni от поверхности его

атомы аккумулируются в областях с меньшим содержанием кислорода, что сопровождается появлением характерной петли на кривых изменения относительного содержания Ti и Ni по глубине по данным ЭДС (рис. 2).

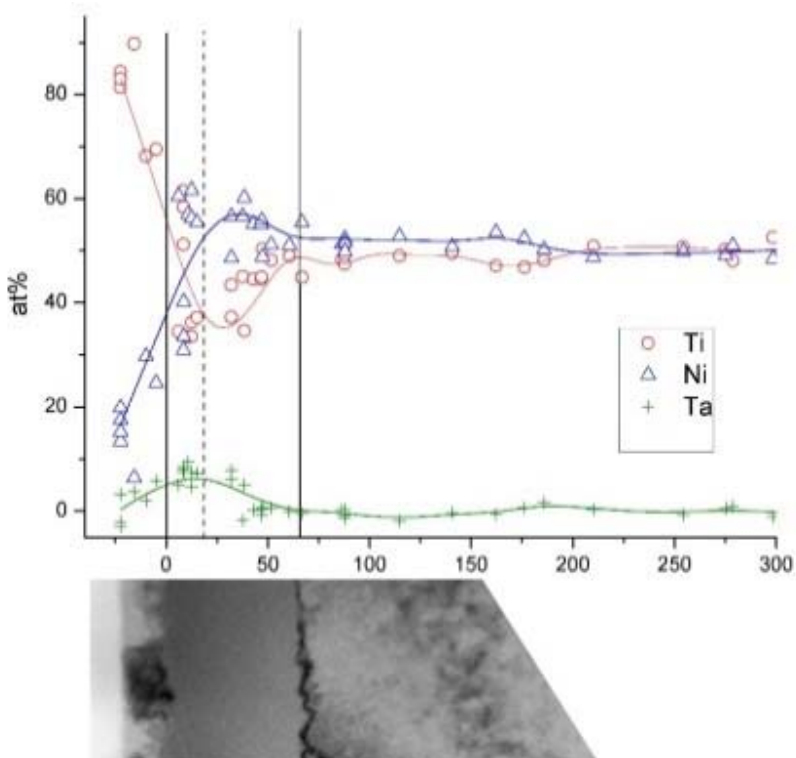


Рис. 2. Зависимость относительного содержания Ti, Ni, Ta по глубине. Приведены результаты ЭДС, совмещенные со светлопольным ПЭМ-изображением, демонстрирующие слой локализации атомов Ta

Между ионно-модифицированным аморфным слоем и основным материалом присутствует пограничный дефектный подслой (глубина $2 \div 5$ мкм) (рис. 1, δ). Известно, что переходный слой характеризуется более высоким уровнем внутренних напряжений и служит местом локализации различных дефектов [1], образующихся в ходе имплантации.

Таким образом, после ионного легирования Ta поверхностных слоев NiTi происходит формирование модифицированного слоя, в котором можно выделить: 1) поверхностный оксидный слой; 2) аморфный ионно-

модифицированный слой. К особенностям строения аморфного слоя следует отнести неоднородность распределения Ti и Ni, локализацию Ta. Перераспределение атомов сопровождается уменьшением в 2,5 раза содержания Ni в наружном слое.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (проект 23.2.1).

Литература

1. *Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N.* Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // Russian Chemical Reviews. 2013. V. 82, No. 12. P. 1135–1159.
2. *Rautray R., Narayanan R., Kim K.-H.* Ion implantation of titanium based biomaterials // Prog. Mater. Sci. 2011. № 56. P. 1137–1177.
3. *Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F.* Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 4961–4964.

**СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКА
ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y

A.V. Almaev, N.K. Maksimova, R.D. Minnikееva

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: almaev_alex@mail.ru

Characteristics of hydrogen sensors based on thin films Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y

A.V. Almaev, N.K. Maksimova, R.D. Minnikееva

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: almaev_alex@mail.ru

Сенсоры на основе тонких пленок диоксида олова с нанесенными на поверхность мелкодисперсными слоями платины и палладия (Pt/Pd/SnO₂:Sb) отличаются высокой чувствительностью к низким концентрациям водорода [1], но характеризуются слабой стабильностью при долговременных испытаниях. Специальная тренировка сенсоров в течение 50 суток позволяет стабилизировать их параметры [2]. Необходимость проведения данной операции значительно снижает потребительские качества датчиков. Стабильность параметров сенсоров можно достичь введением добавок металлов в объем пленок диоксида олова [3].

В настоящей работе объектом исследования являются сенсоры H₂ на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb,Ag,Y. Пленки были получены методом магнетронного распыления мишени, состоящей из сплава Sn и Sb (Sb – 0,49 ат. %) на постоянном токе. Для введения добавок в объем пленок на поверхности мишени размещали кусочки соответствующего металла. На основе специальных исследований определено оптимальное отношение S_m/S_{Sn} , где S_m – площадь кусочков металла, S_{Sn} – площадь распыляемой части мишени, которое позволяет направленно влиять на свойства сенсоров. Для исследуемых образцов $S_{Ag}/S_{Sn} = 3 \times 10^{-3}$ и $S_Y/S_{Sn} = 3 \times 10^{-3}$. На поверхность пленок тем же методом магнетронного напыления на постоянном токе напыляли дисперсные слои Pt и Pd. Сначала наносили Pd, затем Pt.

Проведено сравнение характеристик сенсоров (таблица) двух серий на основе пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb и Pt/Pd/SnO₂:Sb,Ag,Y, обозначим первую серию (i), а вторую – (ii). В таблице введены следующие обозначения: R_0 – сопротивление пленок в атмосфере чистого воздуха при температуре 300 K; ΔE_1 и ΔE_2 – энергии активации проводимости, вычисленные по двум характерным линейным участкам температурной зависимости сопротивления пленок в атмосфере чистого воздуха в диапазоне 300–363 K для ΔE_1 и 363–473 K для ΔE_2 ; T_{max} – рабочая температура сенсоров, соответствующая

щая максимальному отклику на воздействие водорода; G_1/G_0 – отклик сенсоров на воздействие 100 ppm H_2 ; G_1 – проводимость сенсора при воздействии газа; G_0 – проводимость в атмосфере чистого воздуха; $e\varphi_s$ – изгиб энергетических зон на границе раздела микрокристаллов диоксида олова в поликристаллической пленке SnO_2 ; e – заряд электрона; φ_s – поверхностный потенциал. Величины G_1/G_0 и $e\varphi_s$ определялись из измерений в режиме термоциклирования, температура нагрева сенсоров соответствовала T_{max} , температура охлаждения – 473 К. Длительность цикла охлаждения для двух партий составляла 6 с, длительность цикла нагрева сенсоров серии (i) – 8 с, сенсоров серии (ii) – 12 с. Методика определения $e\varphi_s$, а также условия, по которым должны выбираться температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения в режиме термоциклирования, изложены в работе [4]. Уровень относительной влажности при всех измерениях составлял 30%.

Сравнение характеристик сенсоров из партий (i) и (ii)

Серия	R_0 , МОм	ΔE_1 , эВ	ΔE_2 , эВ	T_{max} , К	G_1/G_0	$e\varphi_s$, эВ
(i)	4,14 [1]	0,11 [1]	0,17 [1]	673 [1]	15,0	0,550
(ii)	26,4	0,23	0,69	673	37,5	0,759

При анализе концентрационной зависимости отклика сенсоров на воздействие H_2 установлено, что в пленках серии (ii), так же как и серии (i) [1], преобладает надбарьерный механизм проводимости. Кроме того, дальнейшие измерения характеристик сенсоров показали, что серия (ii) отличается высокой стабильностью при долговременных испытаниях. Повышенное сопротивление пленок (ii) в атмосфере чистого воздуха обусловлено введением в объем добавки Y, которая способствует образованию глубоких уровней в запрещенной зоне полупроводника с энергиями активации 0,23 и 0,69 эВ. Нанесенные на поверхность пленок мелкодисперсные слои Pt и Pd способствуют хемосорбции кислорода [1]. Известно [4], что величина $e\varphi_s \sim N_i^2$, где N_i – поверхностная плотность хемосорбированного кислорода. Отклик сенсоров $G_1/G_0 \sim \exp[e\varphi_s]$ [Там же], поэтому при больших значениях $e\varphi_s$ сенсоры обладают высокой чувствительностью. Вероятно, что добавка Y может выделяться в виде оксидов на поверхности, как это имеет место при введении добавок других металлов. По аналогии с добавками платины и палладия Y способствует увеличению N_i .

Электронно-микроскопический анализ [5] показал, что в пленках легированных Y присутствует развитая мелкозернистая структура с размером зерна 10–30 нм. Помимо каталитического действия, Y является элементом, обеспечивающим формирование нанопористой структуры, атомы которого являются центрами кристаллизации. Развитый рельеф поверхности

ведет к увеличению центров адсорбции для кислорода, в результате чего растёт $\epsilon\phi_s$ и отклик сенсоров.

Влияние добавок Ag в объеме пленок на характеристики сенсоров трактуется по-разному. Большинство авторов склоняются к электронной модели влияния добавок на характеристики сенсоров. Механизм, которой основан на том, что введенные добавки на границе с металлооксидным полупроводником образуют гетеропереход, величина энергетического барьера которого чувствительна к изменению состава атмосферы. Данная модель не может описать влияние Ag на характеристики сенсоров по ряду причин. По мнению авторов работы [6], влияние Ag объясняется его каталитическими свойствами, а именно добавка серебра приводит к росту скорости десорбции продуктов реакций и бимолекулярного взаимодействия водорода и хемосорбированного кислорода на поверхности SnO₂. Исследования, проведенные в настоящей работе, не позволяют однозначно трактовать влияние добавок серебра на характеристики сенсоров. Для установления роли добавок Ag при детектировании водорода сенсорами на основе тонких пленок SnO₂ необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена в рамках Программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «УМНИК» (договор № 8039 ГУ2015).

Литература

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // ФТП. 2012. Т. 46, № 6. С. 820–828.
2. Almaev A.V., Gaman V.I., Sevastianov E.Yu., Maksimova N.K. Effect of long-term operation on energy band bending at the SnO₂ microcrystals interfaces in thin tin dioxide films with various catalysts // Известия вузов. Физика. 2015. V. 58, № 10/3. P. 273–275.
3. Vahdatifar S., Khodadadi A.A., Mortazavi Y. Effects of nanoadditives on stability of Pt/SnO₂ as a sensing material for detection of CO // Sensors and Actuators B. 2014. V. 191. P. 421–430.
4. 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.
5. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Самохина О.И., Ситников А.В. Влияние водорода на электропроводность оксида олова, легированного иттрием // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 11. С. 78–84.
6. Setkus A, Baratto C., Comini E. et al. Influence of catalytic metals on the surface reaction rates and response kinetics in SnO₂ thin film gas sensors // Lithuanian Journal of Physics. 2004. V. 44, № 4. P. 295–301.

**Атомная структура и механизм формирования
нанокристаллов сульфидов металлов
в плёнках Ленгмюра–Блоджетт**

С.А. Бацанов, А.К. Гутаковский

Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, г. Новосибирск

E-mail: night.watch@mail.ru

**Atomic structure and formation mechanism
of the metal sulfide nanocrystals in Langmuir–Blodgett films**

S.A. Batsanov, A.K. Gutakovskii

Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk

E-mail: night.watch@mail.ru

Полупроводниковые нанокристаллы, внедрённые в широкозонную диэлектрическую матрицу, интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и их практического применения. Нанокристаллы сульфидов металлов являются перспективным материалом для создания приборов оптоэлектроники и фотовольтаики. Частота люминесцентного излучения зависит от атомной структуры и размера частиц, которые, в свою очередь, определяются условиями формирования нанокристаллов. В связи с этим актуальным является исследование структурно-морфологических свойств и механизма формирования нанокристаллов сульфидов металлов в зависимости от условий их синтеза. Наиболее адекватным методом исследования структурных особенностей нанокристаллов является высоко-разрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРЭМ).

В ИФП СО РАН разработана оригинальная методика получения полупроводниковых нанокристаллов сульфидов металлов при взаимодействии газообразного сероводорода с пленками Ленгмюра–Блоджетт бегенатов соответствующих металлов. В работе представлены результаты электронно-микроскопических исследований нанокристаллов CdS, CdZnS, CuS, ZnS и PbS сформированных в плёнках бегенатов соответствующих металлов, нанесённых на углеродные аморфные подложки методом Ленгмюра–Блоджетт непосредственно после сульфидирования и термического отжига. Исследования проведены на электронных микроскопах JEM-4000EX и TITAN 80-300.

Из анализа межплоскостных расстояний установлено, что нанокристаллы CdS формируются с гексагональной кристаллической решеткой типа $R\bar{6}_3/mmc$ с параметрами ячейки $a = 0,41$ нм и $c = 0,67$ нм или с кубической кристаллической решеткой типа $F43m$ с параметром ячейки $a = 0,58$ нм. Нанокристаллы твёрдых растворов CdZnS с различными составами также формируются со структурой типа сфалерита или вюрцита. Средний размер

нанокристаллов CdS после сульфидирования изменяется в диапазоне от 3 до 6 нм на разных участках образцов различных толщин. Средний размер нанокристаллов CdZnS и CuS после сульфидирования, а также нанокристаллов ZnS после отжига составляет 3 нм. Отжиг нанокристаллов в вакууме при давлении остаточных газов 10^{-3} торр при температуре 200°C приводит к увеличению их среднего размера в 1,3 раза в случае CdS, и в 18 раз в случае нанокристаллов твёрдого раствора CdZnS без изменения типа кристаллической структуры. Отжиг нанокристаллов CuS в атмосфере аргона при температурах 150–300°C приводит к увеличению среднего размера нанокристаллов в 2,2 раза. Из анализа межплоскостных расстояний установлено, что в диапазоне температур отжига 150–200°C нанокристаллы CuS имеют гексагональную кристаллическую решетку типа $P6_3/mmc$ с параметрами ячейки $a = 0,38$ нм и $c = 1,64$ нм. При температурах отжига 250°C и выше помимо нанокристаллов CuS начинается формирование кристаллической фазы Cu_2S . Нанокристаллы Cu_2S имеют гексагональный тип кристаллической решетки с пространственной группой $P6_3/mmc$ и параметрами ячейки $a = 0,39$ нм и $c = 0,68$ нм. Отжиг при температуре 200°C приводит к формированию нанокристаллов ZnS с гексагональной кристаллической решеткой типа $P6_3/mmc$ с параметрами ячейки $a = 0,38$ нм и $c = 0,63$ нм или с кубической кристаллической решеткой типа $F\bar{4}3m$ с параметром ячейки $a = 0,54$ нм, а после отжига при 300°C нанокристаллы окисляются, формируя ZnO с гексагональной кристаллической решеткой типа $P6_3/mmc$ с параметрами ячейки $a = 0,32$ нм и $c = 0,52$ нм. Обсуждается возможность формирования композитных наноматериалов ZnS (ядро) – ZnO (оболочка) с уникальными оптическими и электронными свойствами. Диаметр нанокристаллов PbS при идеальных условиях роста не зависит от толщины исходной плёнки бегената и составляет 4 нм. Отжиг при температуре 125°C приводит к увеличению среднего диаметра кристаллов в 1,5 раза. Нанокристаллы PbS формируются с кубической кристаллической решеткой типа $Fm\bar{3}m$. Обсуждается возможный механизм формирования нанокристаллов на основе экспериментальных ВРЭМ-изображений, моделирования ВРЭМ-изображений и ранее проведённых в ИФП СО РАН исследований подобных структур.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноструктуры» при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-22-00143).

Поточечное формирование волноводных элементов в фоторефрактивной поверхностной области ниобата лития оптическим методом

А.Д. Безпальный, А.О. Верхотуров, В.М. Шандаров

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634045, г. Томск

E-mail: id_alex@list.ru, verhoturov.ao@gmail.com, shandarov@hotmail.com

Point-by-point formation of waveguide elements in photorefractive surface area of lithium niobate by optical method

A.D. Bezpaly, A.O. Verkhoturov, V.M. Shandarov

Tomsk State University Of Control System And Radioelectronics, 634045, Tomsk

E-mail: id_alex@list.ru, verhoturov.ao@gmail.com, shandarov@hotmail.com

За почти 40 лет развития квантовой оптики в качестве сред для генерации и управления характеристиками оптического излучения опробованы сотни кристаллов [1]. Ниобат лития (LiNbO_3) является одним из наиболее применяемых на практике кристаллов благодаря уникальному набору физических свойств [2]. Значительный интерес представляет фоторефрактивный эффект, заключающийся в изменении показателя преломления под действием света, вследствие которого оптические волноводы могут формироваться в промежутке между экспонированными областями [3, 4].

Целью данной работы является исследование поточечного формирования волноводно-оптических структур в образцах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ лазерным излучением с длинами волн, соответствующими синей и зеленой областям спектра.

Оптический волновод формировался путем экспонирования поверхности образца LiNbO_3 Y-среза с размерами $30 \times 3 \times 15$ мм³ по осям X×Y×Z при его смещении в направлении оси X относительно светового пучка. Экспонированные области представляли собой две параллельные полоски, сформированные из 25 последовательных точек каждая. Источниками излучения служили YAG:Nd³⁺ и полупроводниковый лазеры, работающие в непрерывном режиме на длинах волн $\lambda = 532$ нм и $\lambda = 450$ нм соответственно при интенсивности $I = 35$ кВт/см². Время экспонирования каждой точки в разных экспериментах изменялось от 4 до 10 с при диаметре экспонирующего пучка по уровню половинной интенсивности в 60 мкм (при $\lambda = 532$ нм) и 50 мкм (при $\lambda = 450$ нм).

Результаты оптического зондирования области полученной структуры в направлении оси Y световым пучком с длиной волны $\lambda = 633$ нм и диа-

метром 0,7 мм представлены на рис. 1, *a* (структура, сформированная излучением с $\lambda = 532$ нм) и 1, *б* (структура, сформированная излучением с $\lambda = 450$ нм).

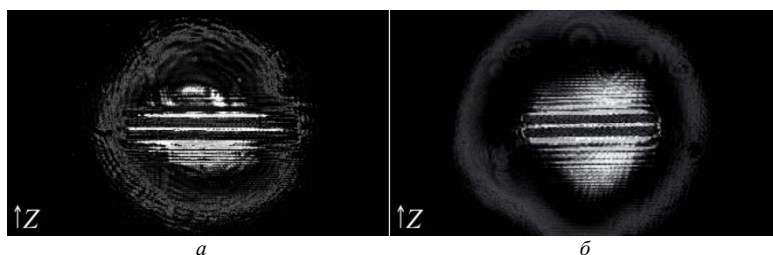


Рис. 1. Световые картины, полученные при оптическом зондировании экспонированных областей: *a* – излучением с $\lambda = 532$ нм; *б* – излучением с $\lambda = 450$ нм

Картины светового поля при зондировании образца в направлении оси *X* световым пучком с диаметром 70 мкм в оптически однородной области (2, *a*), в области полосы с пониженным показателем преломления (2, *б*) и в области волновода (2, *в*) иллюстрируют значительное изменение показателя преломления в экспонированных областях.

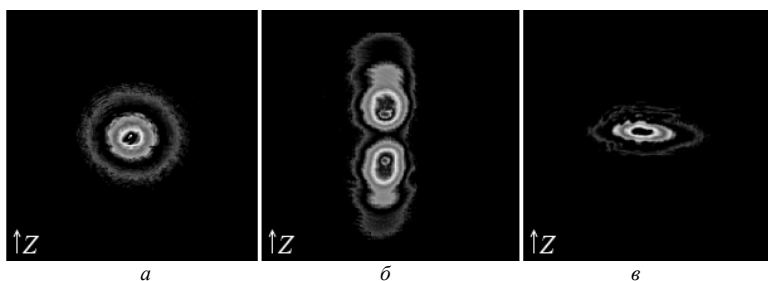


Рис. 2. Световые картины, полученные при оптическом зондировании экспонированной области: *a* – сфокусированный пучок в оптически однородной области; *б* – пучок зондирует экспонированную область; *в* – пучок между экспонированными полосками

Как видно из рис. 2, *a–в*, в оптически однородной области световая картина имеет круговую симметрию, но эта симметрия не сохраняется при зондировании образца в оптически неоднородных областях.

Таким образом, эксперименты показали возможность формирования волноводно-оптических структур в LiNbO_3 путем поточечного экспонирования на длинах волн $\lambda = 532$ нм и $\lambda = 450$ нм. Топология таких структур

определяется изменением пути светового пятна на поверхности образца и может быть достаточно сложной.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ (проект № 3.878.2014/К).

Литература

1. *Блистанов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики : учеб. пособие для вузов. М. : МИСИС, 2000. 432 с.
2. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб. : Наука, 1992. 320 с.
3. *Тренихин П.А., Козорезов Д.А., Хаунхорст К., Кип Д., Шандарова К.В., Шандаров В.М.* Линейная и нелинейная дифракция световых пучков в фоторефрактивных фотонных решетках и сверхрешетках в ниобате лития // Доклады ТУСУРа. 2010. Вып. 2 (22). С. 84–87
4. *Ярив А., Юх П.* Оптические волны в кристаллах / пер. с англ. С.Г. Кривошлыкова, Н.И. Петрова ; под ред. И.Н. Сисакяна. М. : Мир, 1987. 616 с.

Распределение поверхностного потенциала на гетерогранице $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

П.А. Брудный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634045, г. Томск

E-mail: Paul702600@gmail.com

Research of superficial electronic properties $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

P.A. Brudnyy

National Research Tomsk state university, 634045, Tomsk

E-mail: Paul702600@gmail.com

Современное развитие методов исследования материалов позволяет получать распределение электронных свойств по поверхности с нанометровым разрешением не хуже 50 нм [1,2]. Применение метода зонда Кельвина (МЗК) позволяет получать распределение контактной разности потенциалов (КРП) ($\Delta\phi$) между острием иглы кантилевера и поверхностью исследуемой структуры [3–5].

В работе исследуются поперечные сколы, содержащие p - n -переход. Так как величина $\Delta\phi$ зависит от термодинамической работы выхода материала и иглы кантилевера, можно определить положение p - n -перехода относительно поверхности структуры, величину падения напряжения в области пространственного заряда (ОПЗ), ширину ОПЗ и т.д.

Обычно высоту потенциального барьера, который образуется в p - n -переходе или в контакте металл–полупроводник с барьером Шоттки, определяют из вольт-амперных характеристик (ВАХ) [6], но для правильного описания процесса переноса носителей заряда через барьер необходимо знать пространственное распределение потенциала в ОПЗ, что не всегда возможно. Кроме того, из вида ВАХ можно определить напряжение прямых (плоских) зон, при котором высота потенциального барьера равна нулю.

На рис.1 показан набор профилей распределения контактной разности потенциалов структуры на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с переменным составом ($x = 5$ –25%). Исследуемые структуры были выращены методом жидкофазной эпитаксии на подложке (100) GaAs. Из данных зависимостей видно, что структура содержит p - n -переход. Глубина залегания p - n -перехода составила 20 мкм от поверхности образца.

Приведённые на рис.1 профили распределения контактной разности потенциалов получены при подаче внешнего смещения. Напряжение на p - n -переходе изменялось от $-2,5$ до $2,5$ В. Из профилей КРП была проведена

оценка изменения высоты потенциального барьера ($\Phi_k \pm qV$) на границе раздела p - и n -областей (рис. 2).

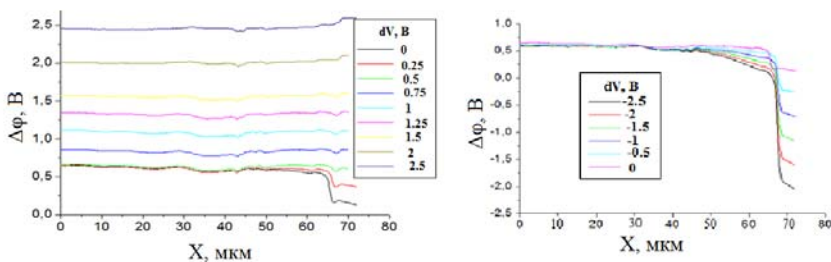


Рис. 1. Изгиб зон на поверхности полупроводника при прямом и обратном смещениях

Зависимость $\Phi_k \pm qV$ можно разделить на два линейных участка. В области напряжений от $-2,5$ до $0,5$ В высота потенциального барьера p - n -перехода при внешнем смещении изменяется по линейному закону, следовательно, точка пересечения данной зависимости с осью напряжений соответствует высоте потенциального барьера p - n -перехода без смещения. Из приведенной зависимости получено $\Phi_k = 0,388$ В. С другой стороны, в точке пересечения 2 прямых получим значение напряжения прямых зон ($V_{пз}$), т.е. величины внешнего смещения, при котором падение напряжения на p - n -переходе равно нулю. Из приведенной зависимости $qV_{пз} = 0,514$ В, что больше величины падения напряжения в состоянии термодинамического равновесия. Это обусловлено тем, что в n -слое присутствует область с большим падением напряжения, сопротивление которой сравнимо с сопротивлением ОПЗ (рис. 1).

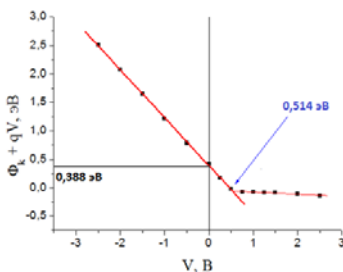


Рис. 2. Зависимость высоты потенциального барьера от поданного смещения

Из приведенных выше результатов видно, что высота потенциального барьера в исследованной структуре существенно отличается от

напряжения прямых зон. Это связано с большим последовательным сопротивлением n -области, при этом МЗК позволяет локализовать протяженность области последовательного сопротивления, а также определить распределение электростатического потенциала в ней. Таким образом, для составления более точной модели переноса носителей заряда в полупроводниковой структуре, содержащей потенциальный барьер, необходимо производить анализ распределения потенциала в структуре методом зонда Кельвина, что позволит получать более полную картину о процессах, происходящих на границе раздела двух областей.

Литература

1. Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Новиков В.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 11. С. 1–10.
2. Jacobs H.O., Leuchtman P., Homan O.J., Stemmer A. // J. Appl. Phys. 1998. doi: 10.1063/1.368181.
3. Glatzel Th., Sadewasser S., Shikler R., Rosenwaks Y., Lux-Steiner M.Ch. // Materials Science and Engineering. 2003. В. 102. P. 138.
4. Ладутенко К.С., Анкудинов А.В., Евтихьев В.П. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, № 5. С. 71–77.
5. Kuntze S.B., Ban D., Sargent E.H., Dixon-Warren St.J., White J.K., Hinzer K. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2007. doi: 10.1080/10408430590952523.
6. Кудрик Я.Я., Шинкаренко В.В., Слепокуров В.С., Бигун Р.И., Кудрик Р.Я. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2014. № 49. С. 21–30.

Исследование влияния температуры на мощность излучения второй гармоники в высокоомном кристалле РКТП

К.С. Важинская^{1,2}, О.Т. Важинский^{1,2}, И.А. Паргачёв²

¹Томский государственный университет систем управления

и радиоэлектроники, 634050, г. Томск

²ООО «Кристалл Т», 634055, Томск

E-mail: karinatarasenko@mail.ru

The research of temperature dependence of the intensity of second harmonic generation in high resistance crystal RKTP

K.S. Vazhinskaya^{1,2}, O.T. Vazhinsky^{1,2}, I.A. Pargachev²

¹Tomsk State University of Control System and Radioelectronics, 634050, Tomsk

²«Crystal T» LTD, 634055, Tomsk

E-mail: karinatarasenko@mail.ru

Явление генерации второй гармоники (ГВГ) получило широкое применение в области медицины, лазерной техники, тяжелой промышленности и т.д. Основными веществами, которые позволяют получить ГВГ, являются нелинейные оптические кристаллы, такие как КТП, КДР, LiNbO₃, ВВО, РКТП и т.д. В работе был исследован высокоомный кристалл РКТП. Данный кристалл отличается высокими однородностью, электрическим сопротивлением, оптической прочностью.

При производстве элемента для ГВГ необходима реализация условия фазового синхронизма [1]. Однако выполнение данного условия сильно зависит от температуры, при которой работает элемент для ГВГ. Технологически сделать элемент для широкого рабочего диапазона температур возможно, учитывая температурные и угловые зависимости фазового синхронизма. В данной работе приводится исследование влияния температуры на мощность излучения ВГ.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В качестве источника излучения используется Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм. Излучение, генерируемое лазером 1, поступает на светоделительную пластинку 4. Для регистрации интенсивности излучения на основной гармонике используется фотоприемник 2. Излучение, прошедшее светоделительную пластинку имеет линейную поляризацию, параллельную оси z кристаллического элемента 8, который помещен в термокамеру 7. Для спектральной селективности излучения используется дисперсионная призма 10. Интенсивность излучения второй гармоники фиксируется цифровой камерой 13.

В качестве образца для ГВГ используется кристаллический элемент, выполненный из высокоомного кристалла РКТП с габаритами 5·5·5 мм³.

Угол распространения излучения относительно оси x кристалла составляет 23,5 градуса.

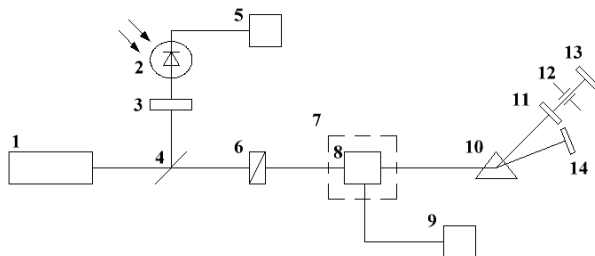


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – лазер; 2 – фотоприемник; 3, 11 – свето-фильтры; 4 – делительная пластинка, 5 – вольтметр; 6 – поляризатор; 7 – термокамера; 8 – элемент для ГВГ; 9 – термодатчик; 10 – дисперсионная призма; 12 – диафрагма; 13 – цифровая камера; 14 – непрозрачный экран

Диапазон изменения температуры составляет от 34 до 90°C. Экспериментальная кривая зависимости мощности излучения ВГ от температуры показана на рис. 2.

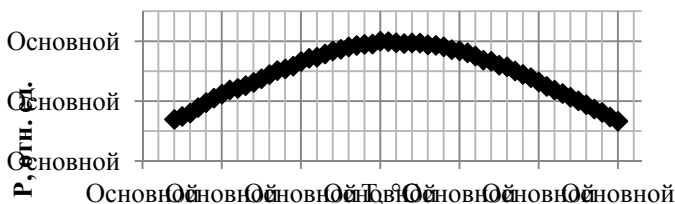


Рис. 2. Экспериментальная кривая зависимости мощности излучения ВГ от температуры

Как видно из зависимости на рис. 2, экспериментальная кривая не опускается ниже уровня 3 дБ (0,5 отн. ед.), что характеризует широкий диапазон температурного синхронизма исследуемого кристаллического элемента.

Научно-исследовательская работа проводилась на производственной базе компании ООО «Кристалл Т» при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Литература

1. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика. М. : Физматлит, 2004. 335 с.

**Исследование влияния динамической подстройки
управляющего напряжения на коэффициент контраста
электрооптических затворов, основанных
на высокоомном кристалле РКТП, при повышенных
рабочих температурах**

О.Т. Важинский^{1,2}, И.А. Паргачёв²

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050, Томск

²ООО «Кристалл Т», 634055, Томск

E-mail: oleg_vazhinsky92@mail.ru

**The study of the dependence of dynamic control voltage
on the contrast ratio of electrooptical Qswitches based on the
high resistivity RKTP crystal in high operating temperatures**

O.T. Vazhinsky^{1,2}, I.A. Pargachev²

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 634050, Tomsk

²«Crystal T» LLC, 634055, Tomsk

E-mail: oleg_vazhinsky92@mail.ru

Электрооптические затворы (ЭОЗ) применяют для изменения параметров лазерного резонатора (модуляции добротности). Область применения некоторых лазеров требует расширять их рабочий диапазон температур. Ввиду этого предъявляются повышенные требования к температурной стабильности параметров ЭОЗ. Выражение, определяющее разность фаз между двумя волнами, возникающими в кристаллическом элементе РКТП, с учетом температуры принимает вид [1]:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} (n_z - n_y) L_0 + \frac{2\pi}{\lambda} \left(\left(\frac{dn_z}{dT} - \frac{dn_y}{dT} \right) L_0 + (n_z - n_y) \frac{dL}{dT} \right) \Delta T. \quad (1)$$

С целью минимизации температурного влияния на разность фаз и, соответственно, на работу ЭОЗ используется так называемая схема включения с температурной компенсацией [2]. Однако данное решение не позволяет в полной мере исключить вышеописанный эффект. Это связано с тем, что материал держателя кристаллических элементов (металл) имеет отличный от кристалла коэффициент температурного линейного расширения.

Как известно, полуволновое напряжение ($U_{\lambda/2}$), необходимое для закрытия ЭОЗ, зависит от геометрических размеров кристаллических элементов (формула справедлива для X-среза кристалла РКТП):

$$U_{\frac{\lambda}{2}}(T) = \frac{\lambda \cdot d(T)}{L(T) \cdot (n_z^3 r_{z3} - n_y^3 r_{y23})}, \quad (2)$$

где $d(T)$ – толщина кристалла, $L(T)$ – длина. В таком случае при изменении температуры будет меняться и эффективное $U_{\lambda/2}$. Таким образом, динамическая регулировка $U_{\lambda/2}$ позволит увеличить температурно-зависимые характеристики ЭОЗ.

Для проведения экспериментов был разработан электрооптический драйвер, реализующий динамическую подстройку $U_{\lambda/2}$. Кривая 1 на рис. 1. иллюстрирует температурную зависимость коэффициента контрастности ЭОЗ в режиме работы закрытия полем без динамической подстройки $U_{\lambda/2}$. Температурная зависимость коэффициента контраста с динамической подстройкой эффективного $U_{\lambda/2}$ представлена на кривой 2. Диапазон изменения температуры составил 35°C. Коэффициент контраста измерялся по следующей формуле:

$$K = 10 \lg \left(\frac{I_{op}}{I_{cl}} \right), \quad (3)$$

где I_{op} – интенсивность света, прошедшего ЭОЗ в открытом состоянии, I_{cl} – интенсивность света, прошедшего ЭОЗ в закрытом состоянии.

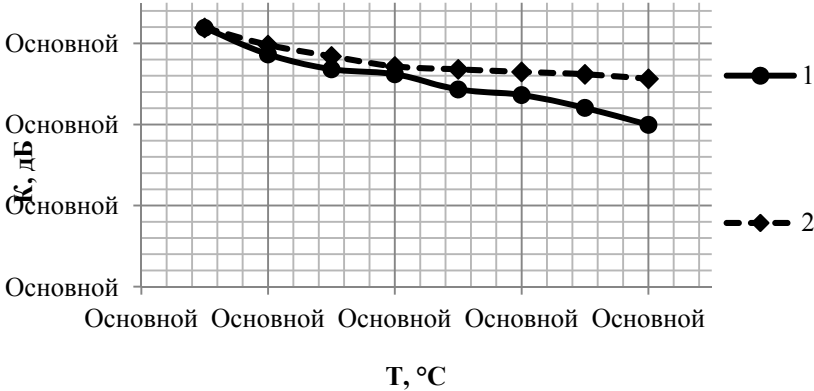


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента контраста ЭОЗ в режиме закрытия полем: 1 – без динамической подстройки $U_{\lambda/2}$; 2 – с динамической подстройкой $U_{\lambda/2}$

Как видно, максимальное отклонение коэффициента контраста ЭОЗ при 60°C составило 12 дБ. Введение динамической подстройки $U_{\lambda/2}$ позволило уменьшить отклонение на 5 до 7 дБ.

Научно-исследовательская работа проводилась на производственной базе компании ООО «Кристалл Т» при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Литература

1. *Ti Chuang, Alan D. Hays, Haracio R. Verdun.* Application of KTP as an Electro-Optic Q-switch // OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers. 1994. Vol. 20.
2. Паргачёв И.А., Кулешов Ю.В., Краковский В.А., Серебrenников Л.Я., Шандаров С.М., Мандель А.Е., Шварцман Г.И. Электрооптические модуляторы лазерного излучения на основе высокоомных кристаллов КТiОPO₄. Томск : Доклады ТУСУРа, 2011. Т. 26, № 2. Ч. 2. С. 90–93.

Исследование формирования дифракционных элементов в ниобате лития с фоторефрактивной поверхностью с использованием амплитудного транспаранта

А.О. Верхотуров, А.Д. Безпалый, В.М. Шандаров

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634045, г. Томск

E-mail: verhoturov.ao@gmail.com, id_alex@list.ru, shandarov@hotmail.com

Investigation of diffraction element creation in lithium niobate with photorefractive surface using an amplitude mask

A.O. Verkhoturov, A.D. Bezpaly, V.M. Shandarov

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics, 634045, Tomsk

E-mail: verhoturov.ao@gmail.com, id_alex@list.ru, shandarov@hotmail.com

Кристалл ниобата лития (LiNbO_3) обладает уникальными свойствами и находит широкое применение в интегральной и нелинейной оптике [1]. Под воздействием интенсивного лазерного излучения в нем возможно формирование фазовых дифракционных решеток, а также более сложных структур, что представляет значительный интерес в плане создания оптоэлектронных и полностью оптических элементов фотоники [2].

Целью данной работы является исследование формирования и характеристик одномерных фазовых дифракционных элементов в кристалле ниобата лития (LiNbO_3) с поверхностной областью, легированной комбинацией ионов Fe и Cu, однолучевым оптическим методом на разных длинах волн, с использованием одномерного амплитудного транспаранта с пространственным периодом 40 мкм. Использование амплитудного транспаранта позволяет обеспечить профиль показателя преломления дифракционных элементов, близкий к ступенчатому [3].

В качестве источников излучения использовались полупроводниковый лазер ($\lambda = 450$ нм) и YAG:Nd³⁺ лазер ($\lambda = 532$ нм). Поляризация света соответствовала в обоих случаях обыкновенной волне в кристалле. Для оценки дифракционных характеристик использовался метод дифракции света. Относительная интенсивность дифракционных максимумов измерялась с помощью фотодиодов.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости дифракционной эффективности формируемых решеток от времени экспонирования образца при использовании двух источников излучения. Плотность мощности лазерного излучения составляла 35 Вт/см².

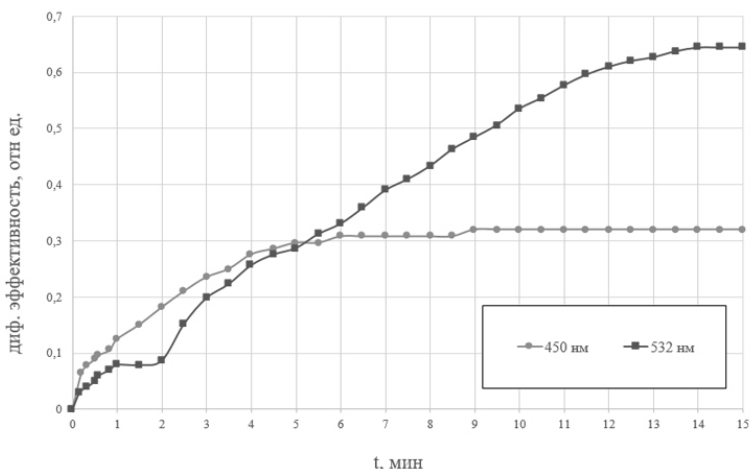


Рис. 1. Экспериментальные зависимости дифракционной эффективности фазовой решетки от времени формирования на разных длинах волн

Из рисунка видно, что время формирования дифракционной структуры при такой плотности мощности лазерного излучения составляет около 5 мин для полупроводникового лазера с $\lambda = 450$ нм, а для YAG : Nd³⁺ лазера с длиной волны 532 нм – порядка 15 мин. Величина изменения показателя преломления в экспонированной области достигает максимума. Максимальное значение полученной дифракционной эффективности для YAG:Nd³⁺ лазера на 50% больше, чем у полупроводникового, что связано с различием поглощения света в легированном слое при разных длинах волн.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ (проект № 3.878.2014/К).

Литература

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб. : Наука, 1992. 320 с.
2. Тренкихин П.А., Козорезов Д.А., Хаунхорст К., Кип Д., Шандарова К.В., Шандаров В.М. Линейная и нелинейная дифракция световых пучков в фоторефрактивных фотонных решетках и сверхрешетках в ниобате лития // Доклады ТУСУРа. 2010. Вып. 2 (22). С. 84–87.
3. Davydov S.A., Trenikhin P.A., Shandarov V.M., Shandarova K.V., Kip D., Chen Ch. Rueter F. // Physics of wave phenomena. 18. № 1. P. 1–6.

Образование собственного оксида на поверхности (1000) GaSe

В.И. Воеводин, Е.В. Терещенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск

E-mail: VoevodinVova2013@yandex.ru

Formation of native oxide on GaSe(001) surface

V.I. Voevodin

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: VoevodinVova2013@yandex.ru

GaSe представляет собой перспективный материал для создания приборов электроники и оптоэлектроники. На сегодняшний день [1] успешно работают методики получения таких нанобъектов GaSe, как нульмерные квантовые точки [2–4], одномерные нанотрубки и нанопроволоки [5, 6], двумерные отдельные слои [7, 8]. В связи с последними событиями в мире можно упомянуть, что по совокупности свойств GaSe входит в число наилучших нелинейных кристаллов среднего ИК-диапазона и является наилучшим для преобразований лазерного излучения в терагерцовый диапазон спектра, который используется в системах безопасности.

Уникальность приборов на основе GaSe делает актуальной задачу по исследованию проблемы их поведения в условиях длительной эксплуатации и хранения. Специфика приборов (наноразмерные структуры на поверхности) делает особенно интересным исследование различных аспектов, связанных с процессами «старения» поверхности моноселенида галлия. В связи с этим в данной работе была поставлена цель с использованием атомно-силового микроскопа исследовать распределение поверхностного потенциала (ϕ) поверхности (1000) GaSe, определить скорость изменения работы выхода электрона с исследуемой поверхности в процессе старения образцов.

Структура GaSe такова, что между слоями действует слабая сила Ван-дер-Ваальса. Это позволяет провести скол с получением практически идеальной поверхности, которая и используется в данной работе.

В ходе эксперимента был получен ряд АСМ-изображений, анализ которых показал, что изменение в структуре поверхности происходит с появлением зерен, в которых потенциал и скорость его изменения значительно отличаются от потенциала поверхности в целом. Есть предположение, что эти зерна представляют собой собственные оксиды. Одним из способов проверки этого предположения является проведение эксперимента

на одном и том же материале при различной влажности. В представленной работе исследования проводились при влажностях менее 20% и выше 70%.

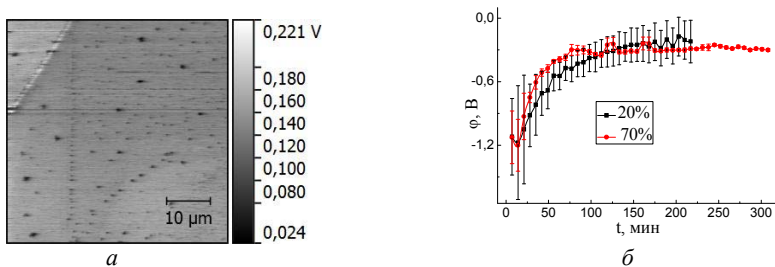


Рис. 1. АСМ-изображение поверхностного потенциала GaSe (*a*); зависимость $\phi(t)$ при влажности 20 и 70% (*б*)

На рис. 1, *a* проиллюстрировано характерное образование зерен на поверхности, рис. 1, *б* отражает зависимость $\phi(t)$ для влажности 20% и 70%.

В результате проведенного анализа АСМ-снимков (рис. 1, *a*) при высокой влажности наблюдается резкое возрастание числа зерен: от ~ 50 штук на рассматриваемом участке при влажности порядка 20% до нескольких сотен при влажности более 70%. Анализ зависимости, приведенной на рис. 1, *б*, показывает, что при высокой влажности процесс стабилизации энергетической структуры поверхности протекает быстрее. В условиях повышенной влажности, как видно из рис. 1, *б*, стабилизация происходит через 75 минут после начала эксперимента. При влажности 20% выхода зависимости $\phi(t)$ на насыщение не наблюдается. Отсюда можем заключить, что повышение влажности служит катализатором, ускоряющим происходящий процесс окисления приповерхностного слоя.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что процесс образования зерен происходит за счет окисления приповерхностного слоя.

Литература

1. Рыбковский Д.В. Электронная структура двумерных и нульмерных нанобъектов селенида галлия : автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук. М. : ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, 2014. 21 с.
2. Stoll S.L., Gillan E.G., Barron A.R. Chemical vapor deposition of Gallium selenide and indium selenide nanoparticles // Chemical Vapor Deposition. 1996. V. 2, № 5. P. 182–184.
3. Allakhverdiev K., Hagen J., Salaeva Z. On a Possibility to Form Small Crystallites of Layered Gallium Selenide via Ultrasonic Treatment // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 163, № 1. P. 121–127.
4. Chikan V., Kelley D.F. Synthesis of Highly Luminescent GaSe Nanoparticles // Nano Lett. 2002. V. 2, № 2. P. 141–145.

5. *Gautam U.K., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A., Kulkarni G.U., Selvi N.R., Rao C.N.R.* Generation of Onions and Nanotubes of GaS and GaSe through Laser and Thermally Induced Exfoliation // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127, № 11. P. 3658–3659.
6. *Peng H., Meister S., Chan C.K., Zhang X.F., Cui Y.* Morphology Control of Layer-Structured Gallium Selenide Nanowires // *Nano Lett.* 2007. V. 7, № 1. P. 199–203.
7. *Late D.J., Liu B., Matte H.S.S.R., Rao C.N.R., Dravid V.P.* Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO₂/Si Substrates // *Advanced Functional Materials.* 2012. V. 22, № 9. P. 1894–1905.
8. *Hu P., Wen Z., Wang L., Tan P., Xiao K.* Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors // *ACS Nano.* 2012. V. 6, № 7. P. 5988–5994.

Интерактивное управление кривизной профиля поверхности дифракционных элементов

В.В. Грибко, В.Н. Трушин, А.С. Маркелов

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород
E-mail: gribkovladimir@icloud.com

Interactive control the curvature of the surface of diffractive elements

V.V. Gribko, V.N. Tryshin, A.S. Markelov

National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 603950,
Nizhny Novgorod
E-mail: gribkovladimir@icloud.com

Одним из подходов к решению задачи контролируемой корректировки профиля поверхности дифракционных рентгенооптических элементов может быть использование температурно-управляемых изгибных модулей (ИМ), в состав которых входит дифракционный элемент ДЭ. Такой модуль можно получить приклеиванием ДЭ на подложку определенной формы. Принцип работы данного ИМ аналогичен работе биметаллической пластины, но в предлагаемом подходе ИМ представляет собой трехслойную структуру, в которой все слои являются активными, включая клей. При определенном подборе форм, параметров слоев, входящих в ИМ, и температуры приклеивания ДЭ к подложке получается необходимый исходный профиль ДЭ с заданной кривизной, которой можно управлять изменением температуры ИМ.

В литературе теме, связанной с ИМ, посвящено значительное количество работ, например [1–5], в которых приведены аналитические расчёты радиуса кривизны для двухслойных [1] и многослойных систем [5]. Возможность корректировки профиля параболической поверхности рентгеновских зеркал и способы их аппроксимации исследовались в работах [6, 7].

Целью данной работы было показать некоторые возможности управления кривизной и профилем поверхности ДЭ путем изменения параметров изгибного модуля, в который он входит.

На примере трехслойной структуры подложка–клей–монокристаллическая пластина – изгибном модуле, экспериментально исследуется температурное изменение кривизны профиля поверхности монокристаллической пластины Si(100) толщиной 435 мкм при приклеивании её к подложке из кварцевого стекла толщиной 199 мкм. В качестве клея использовалась эпоксидная смола ЭДП, склейка составных частей происходила при тем-

пературе 25°C. Данная структура закреплялась на нагреваемой поверхности элемента Пельтье с помощью теплопроводной пасты и силиконового герметика. Исследование изменения профиля поверхности проводилось на дифрактометре D8 Discover ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, размеры фокусного пятна $0,1 \times 10 \text{ мм}^2$).

На рис. 1 показано изменение профиля поверхности МП Si при изменении её температуры от 25 до 42°C. До приклеивания рабочая поверхность МП имела положительный радиус кривизны 350 м. После приклеивания её на подложку приобрела параболический профиль с положительным радиусом кривизны $R_{\text{кр}} = 25 \text{ м}$, измеренный в точке $Y = 0$.

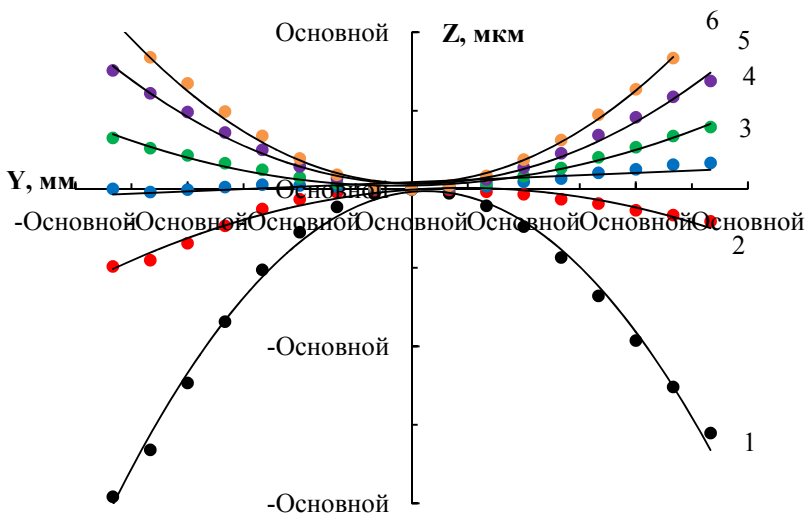


Рис. 1. Зависимость профиля поверхности монокристаллической пластины Si (в структуре подложка–клей–монокристаллическая пластина) от температуры её поверхности, где: *a* – координаты поверхности исследуемого образца; *b*, *в*, *г*, *д*, *е*, *ж* – профили поверхности МП при нагреве её до температуры 25, 29, 30, 34, 39, 42°C соответственно

Из рисунка видно, что при нагреве структуры ИМ радиус кривизны МП увеличивается, при температуре вблизи 32°C её поверхность становится плоской. При дальнейшем увеличении температуры поверхность снова приобретает параболический профиль с положительным радиусом кривизны $R_{\text{кр}} = 16 \text{ м}$.

Исходная кривизна поверхности МП, образующаяся при приклеивании её на подложку, зависит от усадки клея, упругих параметров составляю-

щих ИМ и их размеров. Исходная кривизна МП также зависит от температуры ее приклеивания, изменением которой можно задавать исходную кривизну МП, которую она приобретает при комнатной температуре (температура проведения эксперимента). Это дает возможность формирования двухосно-изогнутого профиля отражающего элемента [8], в качестве которого могут быть также использованы рентгеновские и оптические зеркала.

Литература

1. *Timoshenko S.* // J. Opt. Soc. A. 1925. P. 11233.
2. *Suhir E.* // Journal of Applied Mechanics. 1989. V. 56. P. 595–600.
3. *Lackner T.* // Journal of Electronic Materials. 1989. V. 8(1). P. 19–24.
4. *Тимошенко С.П.* Устойчивость стержней пластин и оболочек. М.: Наука, 1971.
5. *Vasudevan M., Johnson W.* // Appl. Sci. Res. 1961. Section B 9. P. 420–430.
6. *Марков А.В., Зайцева Е.В., Трушин В.Н.* Некоторые возможности корректировки профиля параболической поверхности рентгеновских зеркал и способы их аппроксимации // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 7. С. 1–5.
7. *Markov V., Zaitseva E.V., Trushin V.N., Chuprunov E.V.* Study of the Possibility of Interactive Control of the Surface Profile of X-Ray Optical Elements // Crystallography Reports. 2013. Vol. 58, No. 7. P. 1043–1047.
8. *Андреев А.В.* Фокусировка рентгеновского излучения с помощью деформированных кристаллов. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 1. С. 28–32.

Влияние объёма полимерной изоляции на одноимпульсную электрическую прочность полимеров

С.С. Денисова, В.Ф. Вазхов

ЭНИН, Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск
E-mail: Sabina.denisova.93@mail.ru

Influence of polymer insulation volume per impulse dielectric strength of polymers

S.S. Denisova, V.F. Vazhov

ENIN, National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk,
E-mail: Sabina.denisova.93@mail.ru

В результате многочисленных экспериментальных исследований на моделях и отдельных узлах было установлено, что пробой изоляции начинается с пробоя наиболее нагруженного канала. При разнообразных условиях проявляется одна особенность, свойственная электрическому пробую, – статистический характер этого явления [1]. При этом первостепенный интерес уделяется нижним экстремальным значениям распределения разброса электрической прочности. Это предполагает необходимость определения вероятностного закона распределения. Выбор последнего, в свою очередь, определяется некоторой теоретической картиной явления, называемой физической моделью.

Можно выделить модель отказа изоляции, основанную на теории «слабого звена». Прочность элемента в этой модели эквивалентна прочности звена, отказавшего первым, т.е. определяется законом распределения наименьшей порядковой статистики объёма. Согласно теории надежности внезапный или износный характер отказа «слабейшего звена» определяет соответствующий тип функции распределения (ФР) его прочности. Наибольшее распространение среди специалистов, занимающихся надежностью изоляции высоковольтных устройств, получило распределение Вейбулла, поскольку оно является наиболее физически обоснованным для описания экспериментальных результатов как по кратковременной, так и по длительной электрической прочности. Обоснование применимости этого распределения для названных целей дается во многих работах, например [2, 3]. Для описания распределения кратковременных пробивных напряженностей ФР Вейбулла имеет вид

$$Q(E_{np}) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{E_i}{E_e}\right)^\alpha\right), \quad (1)$$

где α – параметр распределения; E_e – значение пробивного градиента при вероятности пробоя; $Q = 0,632$ – параметр распределения. Все испытания

были проведены на образцах компаунда марки УП6-104, который используется для изоляции импульсных высоковольтных блоков в летательных аппаратах при одной длительности импульсного напряжения. Форма поля, создаваемая электродной системой, представляла собой клин – плоскость (К–П), и цилиндр – плоскость (Ц–П), при разной толщине диэлектрика между электродами от 1,0 до 6,0 мм.

Одним из важных факторов, влияющих на электрическую прочность изоляции, является качество контакта материала образца с электродами [3]. В наших экспериментах контакт электродов с образцом осуществлялся через проводящее покрытие. Для всех условий экспериментов электроды были выполнены из дюралюминия. Геометрия электродов выполнена с учетом следующих требований:

- исключить возникновение «краевого эффекта» при испытании образцов;
- не создавать дополнительных механических усилий на дно лунки.

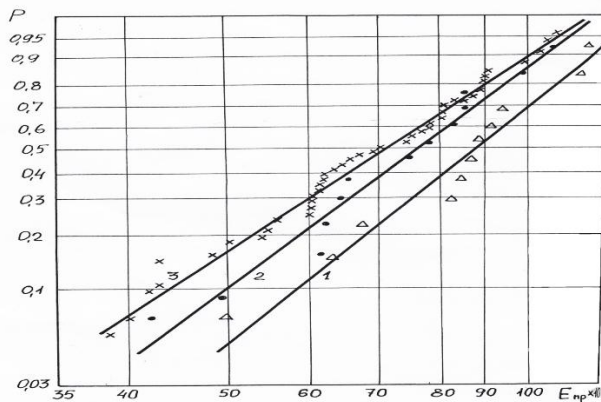


Рис. 1. Распределение $E_{пр}$ на графике Вейбулла в поле типа Ц–П:
 1 – $\varnothing 40 \cdot 10^{-3}$ м, $d = 0,98 \cdot 10^{-3}$ м; 2 – $\varnothing 30 \cdot 10^{-3}$ м, $d = 1,86 \cdot 10^{-3}$ м; 3 – $\varnothing 40 \cdot 10^{-3}$ м, $d = 1,86 \cdot 10^{-3}$ м

Источником высокого напряжения являлся пятиступенчатый генератор импульсных напряжений (ГИН) по схеме Аркадьева–Маркса. Амплитуда импульса могла плавно изменяться до $4 \cdot 10^5$ В. Емкость ГИН в разряде составляла 10^{-8} Ф. Форма генерируемых одиночных импульсов близка к стандартной. Амплитуда и время до пробоя при испытаниях изоляции на электрическую прочность регистрировалась на экране осциллографа, подключенного к объекту испытаний при помощи малоиндуктивного омического делителя напряжения.

Результаты экспериментов наносились на графики Вейбулла, на основании которых определялись параметры распределения Вейбулла E_e и α . На рис. 1 приведены примеры распределения пробивных напряженностей $E_{пр}$ для электродной системы Ц–П. Данная зависимость является типичной для всех остальных случаев, т.е. экспериментальные значения $E_{пр}$ могут быть аппроксимированы на графике Вейбулла одним прямолинейным участком, но с разными параметрами E_e и α для разных условий эксперимента.

Проведенные исследования дают возможность расчёта одноимпульсной электрической прочности материала УП6–104 в зависимости от объёма диэлектрика в рабочей зоне как в исследованном диапазоне объёмов, так и экстраполируя полученные данные на большие объёмы вплоть до 10^{-3} – 10^{-2} м³. Расчет одноимпульсной электрической прочности может проводиться для заданной вероятности пробоя с использованием известного распределения Вейбулла, поскольку в работе получены зависимости для параметров этого распределения от объёма.

Литература

1. Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твёрдых диэлектриков. Л. : Энергия, 1968. 186 с.
2. Artbauer J., Griac J. Some factors preventing the Attainment of intrinsic. 1969.
3. Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс Теории вероятностей и математической статистики для технических применений : учеб. пособие для высших технических учебных заведений. М. : Наука, 1969. 512 с.

Фотоиндуцированные изменения спектров поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

В.Г. Дю

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050, г. Томск

E-mail: valeriy.dyu@gmail.com

Photoinduced changes of absorption spectrum in the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ crystal

V.G. Dyu

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics, 634050, Tomsk

E-mail: valeriy.dyu@gmail.com

Наблюдаемые в кристаллах силленитов фотоиндуцированные изменения оптического поглощения [1] необходимо учитывать как при исследовании различных физических явлений, так и при создании на их основе устройств управления оптическим излучением и обработки информации.

В данном сообщении представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, подвергнутом последовательному облучению непрерывным световым излучением, вначале с длиной волны $\lambda_d = 532$ нм, приводившим к увеличению оптического поглощения, а затем – с более длинноволновым излучением, просветляющим исследуемый образец.

В экспериментах использовался монокристаллический образец $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, выращенный TSSG-методом [1]. Кристалл имел оптически полированные грани и толщину $d = 6,6$ мм вдоль кристаллографического направления. Спектры пропускания кристалла регистрировались в диапазоне 470–1000 нм как до, так и после каждого цикла засветки излучением, на спектрофотометре СФ-56. Облучение кристалла осуществлялось в несколько этапов до насыщения изменений в спектрах поглощения.

Получено, что хотя начальные спектральные зависимости оптического поглощения (до начала облучения) могли существенно различаться, экспозиция светом с $\lambda_d = 532$ нм и дозой $W_d > 30$ Дж/см², используемая на первом этапе эксперимента, каждый раз приводила к их неизменной форме с максимальными значениями показателя поглощения $k_{max}(\lambda)$. Последующая экспозиция кристалла просветляющим излучением с длинами волн $\lambda_{bleach} = 588, 633, 655, 663, 700, 780, 871$ и 1064 нм продемонстрировала зависимость наблюдаемых изменений в оптическом поглощении от λ_{bleach} . Спектральные зависимости изменений в оптическом поглощении $\Delta k(\lambda)$ при просветлении такого максимально затемненного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, достигаемые его последующей экспозицией, представлены

на рис. 1 для некоторых из указанных длин волн. Эти кривые получены вычитанием показателя поглощения после просветляющей экспозиции $k_{bleach}(\lambda)$ из соответствующих значений $k_{max}(\lambda)$.

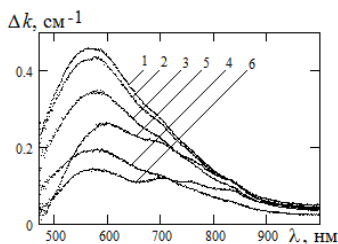


Рис. 1. Экспериментальные спектральные зависимости оптического просветления кристалла $\text{V}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, предварительно экспонированного лазерным излучением с длиной волны 532 нм, наблюдаемые после насыщающей засветки на длинах волн: 663 (1), 655 (2), 633 (3), 588 (4), 780 (5) и 1064 нм (6)

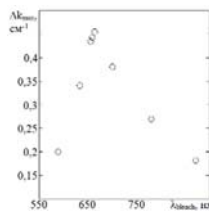


Рис. 2. Зависимость максимальных изменений показателя поглощения от длины волны просветляющего излучения

Наибольшее уменьшение оптического поглощения кристалла $\text{V}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ наблюдалось при засветке его излучением с $\lambda_{bleach} = 663$ нм (рис. 1, кривая 1). Максимальное просветление наблюдается на длине волны 562 нм, а его величина Δk_{max} достигает значения $\sim 0,46 \text{ cm}^{-1}$.

Зависимость достигаемых в насыщении максимальных изменений показателя поглощения Δk_{max} от длины волны просветляющей засветки λ_{bleach} показана на рис. 2. Из него следует, что для кристалла $\text{V}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ существует некоторая длина волны излучения ($\lambda_{bleach\ opt} \sim 670$ нм), приводящая к состоянию с максимальным просветлением.

Наблюдаемый эффект немонотонной зависимости $\Delta k_{max}(\lambda_{bleach})$ в кристалле $\text{V}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ может быть связан с фотоиндуцированными переходами электронов между основным и возбужденным состояниями глубокого дефектного центра, сопровождающимися вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия дисторсией кристаллической решетки. Эти состояния характеризуются различными сечениями фотоионизации S_0 и $S_{ex} > S_0$, а переходы между ними могут быть описаны в рамках модели конфигурационных координат [2], иллюстрируемой рис. 3. Параболами $E_{d1}(Q)$ и $E_{d2}(Q)$ здесь представлены энергии основного и возбужденного состояний дефектного центра соответственно.

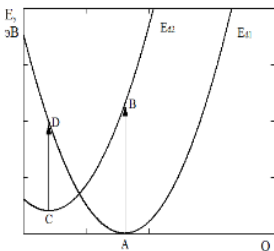


Рис. 3. Диаграмма конфигурационных координат дефектного центра

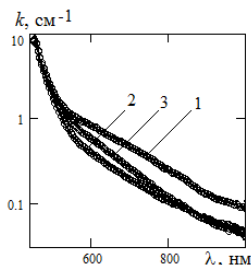


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, экспонированного лазерным излучением с длиной волны: 1 – 532 нм; 2 – 532 и 663 нм; 3 – 532 и 780 нм. Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

При энергии кванта «затемняющего» излучения (в исследованном случае $\lambda_d = 532$ нм), соответствующей вертикальному переходу из основного состояния A с максимальной концентрацией, дефекты эффективно переводятся в возбужденное состояние (переход AB), что приводит к затемнению кристалла. Просветление кристалла будет максимальным для излучения с энергией кванта, при котором реализуется переход CD (в исследованном случае – при длине волны 670 нм).

Полученные спектральные зависимости оптического поглощения удовлетворительно аппроксимируются в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад фотовозбуждения электронов с глубоких донорных центров в зону проводимости и внутрицентровых переходов [3], дополненной моделью взаимодействующего с решеткой дефектного центра с двумя метастабильными состояниями, фотоиндуцированные переходы между которыми описываются с использованием диаграммы конфигурационных координат, что продемонстрировано на рис. 4.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ на 2015–2016 годы и НИИР по проектной части госзадания № 3.878.2014/ИК.

Литература

1. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышев А.В. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М., 2005. 316 с.
2. Shinozuka. Y. Electron-lattice interaction in nonmetallic materials: Configuration coordinate diagram and lattice relaxation // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 33. P. 4560.
3. Кистенева М.Г., Худякова Е.С., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Дю В.Г., Каргин Ю.Ф. Спектральные зависимости примесного оптического поглощения в кристаллах силленитов // Квантовая электроника. 2015. Т. 45, № 7. С. 685–690.

Температурные зависимости подвижности электронов в полностью обедняемых слоях КНИ

Э.Г. Зайцева, О.В. Наумова, Б.И. Фомин

Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН, 630090,
г. Новосибирск

E-mail: ZaytsevaElza@yandex.ru

Temperature dependence of electron mobility in fully depleted SOI film

E.G. Zaytseva, O.V. Naumova, B.I. Fomin

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk

E-mail: ZaytsevaElza@yandex.ru

В настоящее время полностью обедняемые (ПО) пленки являются основной микро- и наноэлектроники [1–3]. Фундаментальной особенностью ПО пленок является coupling-эффект, под которым понимается взаимосвязь потенциалов границ раздела (ГР) полупроводник / диэлектрик [3, 4]. Coupling-эффект лежит в основе работы таких приборов, как многозатворные транзисторы и сенсоры на основе КНИ МОП транзисторов. Взаимосвязь потенциалов ГР ведет к перераспределению носителей заряда по толщине рабочего слоя, в результате чего электрические параметры приборов на основе тонкопленочных структур, в том числе и подвижность носителей заряда [5], зависят от потенциалов на этих ГР. Внутренняя ГР в таких приборах становится приборно-значимой, поэтому важно уметь экспериментально характеризовать ее.

В данной работе с целью характеристики внутренней гетерограницы Si/SiO₂ в ПО пленках КНИ было проведено исследование температурных зависимостей подвижности электронов $\mu_{\text{eff}}(T)$. Для этого использовались ПО КНИ МОП транзисторы, в которых Si подложка использовалась в качестве нижнего затвора (BG) и служила для формирования канала проводимости вблизи ГР Si / скрытый SiO₂ (BOX – buried oxide). Верхний затвор (TG) использовался для изменения режима поверхности слоя Si со стороны Si/SiO₂ от инверсии до обогащения. Измерения эффективной подвижности μ_{eff} были проведены при варьировании температуры в широком диапазоне от 300 до 77 К и при разных режимах поверхности пленки Si со стороны TG (обеднение, обогащение).

В работе было показано, что в ПО пленках КНИ $\mu_{\text{eff}}(T)$ зависимости описываются степенной функцией $\mu_{\text{eff}} \sim V_i \cdot T^{-1,75}$ при разных условиях измерения (рис. 1). Из работы [6] известно, что такая степенная зависимость характерна для подвижности носителей заряда μ_{eff} , ограниченной

рассеянием на фононах. В ПО слоях КНИ наклон B_1 изменяется в зависимости от режима поверхности слоя Si со стороны TG и отражает вклад фононов в рассеяние носителей заряда. B_1 имеет два значения: B_1 для T в диапазоне (300; ~160) K и B_2 для более низких T. При этом выполняется условие $B_1 > B_2$ независимо от значений N_c и режима поверхности слоя Si.

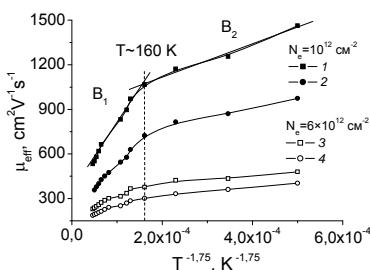


Рис. 1. Зависимости $\mu_{\text{eff}}(T^{-1.75})$ для ПО КНИ МОП транзисторов при обеднении поверхности слоя Si со стороны TG (линии 1, 3) и при обогащении (линии 2, 4) для значений $N_c = 10^{12} \text{ см}^{-2}$; $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$

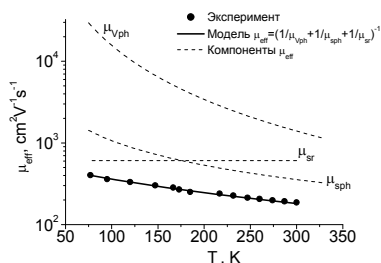


Рис. 2. Экспериментальные значения $\mu_{\text{eff}}(T)$ зависимостей, модель $\mu_{\text{eff}}(T)$ зависимости и компоненты $\mu_{\text{eff}}(\mu_{Vph}, \mu_{sph}, \mu_{sr})$

Варьирование напряжения на затворе TG (V_{tg}) ведет к перераспределению электронов по толщине слоя Si [5] и изменению режима поверхности слоя Si от инверсии до обогащения. При обогащении поверхности слоя Si со стороны TG (в данном случае при $V_{tg} = -40$ В) канал проводимости в исследуемых структурах локализован вблизи ГП Si/BOX. В таком случае влияние второй ГП Si/SiO₂ на носители заряда минимизировано. Анализ $\mu_{\text{eff}}(T)$ зависимости при таких условиях позволил выделить компоненты μ_{eff} , обусловленные рассеянием на внутренней ГП Si/SiO₂ (BOX), – на поверхностных фононах ($\mu_{sph} = 9,5 \cdot 10^4 \cdot T^{-1}$) и на поверхностной шероховатости ($\mu_{sr} = 610$) (рис. 2).

Литература

1. Eminent S., Cristoloveanu S., Clerc R. et al. Ultra-thin fully-depleted SOI MOSFETs: Special charge properties and coupling effects // Solid-State Electronics. 2007. Vol. 51. P. 239–244.
2. Reggiani S., Gnani E., Gnudi A. et al. Low-field electron mobility model for ultrathin-body SOI and double-gate MOSFETs with Extremely small silicon thicknesses // IEEE Transactions on Electron Devices. 2007. Vol. 54, No. 9. P. 2204–2212.

3. Rudenko T., Nazarov A., Kilchytska V. et al. A review of special gate coupling effects in long-channel SOI MOSFETs with lightly doped ultra-thin bodies and their compact analytical modeling // Solid-State Electronics. 2016. Vol. 117. P. 66–76.
4. Ohata A., Casser M., Cristoloveanu S. Front- and back-channel mobility in ultrathin SOI-MOSFETs by front-gate split CV method // Solid-State Electronics. 2007. Vol. 51. P. 245–251.
5. Наумова О.В., Зайцева Э.Г., Фомин Б.И. и др. Зависимость подвижности электронов в режиме обогащения от их плотности в полностью обедняемых пленках кремний-на-изоляторе // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, вып. 10. С. 1360–1366.
6. Takagi S., Toriumi A., Iwase M. et al. On the universality of inversion layer mobility in Si MOSFET's: Part I – Effects of substrate impurity concentration // IEEE Transaction on Electron Devices. 1994. Vol. 41, No. 12. P. 2357–2362.

Ориентационная зависимость пьезоэлектрических характеристик монокристаллов

А.И. Замковская, Е.М. Максимова

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 295007, Симферополь
E-mail: trabem.z@gmail.com

The orientation dependence of anisotropic piezoelectric properties of single crystals

A.I. Zamkovskaya, E.M. Maksimova

V.I. Vernadsky Crimean Federal University, 295007, Simferopol
E-mail: trabem.z@gmail.com

В современной электронике, радиотехнике, акустике и автоматике широко применяются различные пьезоматериалы. Каждая из областей применения предъявляет свои требования к их качеству. Помимо пьезомодулей d_{ijk} к основным характеристикам таких материалов относятся также коэффициенты диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} и упругой податливости s_{ijkl} .

В работе были изучены симметрия и анизотропия пьезоэлектрических характеристик ряда монокристаллов с помощью 3D-моделей указательных поверхностей, построенных в пакете прикладных программ MathCad [1]. Радиус-вектор таких поверхностей $r(\theta, \varphi)$ равен величине свойства вдоль этого направления.

В качестве примера приведем указательные поверхности пьезоэлектрических характеристик монокристалла сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Поверхность продольного пьезоэлектрического эффекта описывается в этом случае уравнением

$$r = \sin^2 \theta \cdot \sin \varphi \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi \cdot (d_{14} + d_{25} + d_{36}).$$

Симметрия этой поверхности (с учетом чередующихся знаков «лепестков») описывается группой $\bar{4}3m$ (рис. 1).

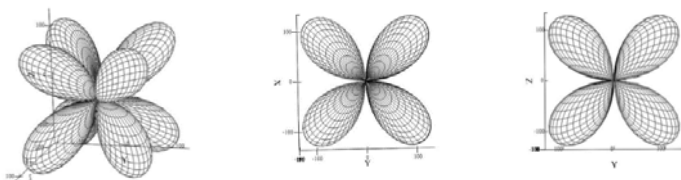


Рис. 1. Указательная поверхность продольного пьезоэлектрического эффекта сегнетовой соли и ее проекции на координатные плоскости

Указательная поверхность диэлектрической проницаемости сегнетовой соли описывается уравнением

$$r = \varepsilon_{11} \cos^2 \varphi \sin^2 \theta + \varepsilon_{22} \sin^2 \varphi \sin^2 \theta + \varepsilon_{33} \cos^2 \theta.$$

Поверхность имеет вид трехосного эллипсоида, характерного для кристаллов низшей категории симметрии [2]. Из-за соотношения коэффициентов диэлектрической проницаемости сегнетовой соли $\varepsilon_{11} \gg \varepsilon_{33}, \varepsilon_{22}$ он значительно сжат в направлении, перпендикулярном к оси X. Группа симметрии этой указательной поверхности – mmm (рис. 2).

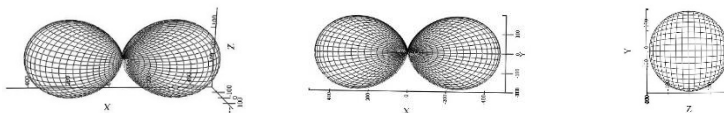


Рис. 2. Указательная поверхность диэлектрической проницаемости сегнетовой соли и ее проекции на координатные плоскости

Уравнение указательной поверхности коэффициентов упругой податливости сегнетовой соли

$$r = S_{11} \cos^4 \varphi \sin^4 \theta + S_{22} \sin^4 \varphi \sin^4 \theta + S_{33} \cos^4 \theta + (S_{44} + 2S_{23}) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \theta + (S_{55} + 2S_{31}) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \cos^2 \theta + (S_{66} + 2S_{12}) \cos^2 \varphi \sin^4 \theta \sin^2 \varphi.$$

Эта поверхность также имеет симметрию mmm (рис. 3).

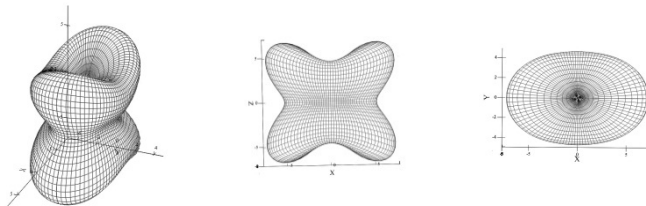


Рис. 3. Указательная поверхность упругой податливости сегнетовой соли и ее проекции на координатные плоскости

Несмотря на разнообразие внешнего вида приведенных указательных поверхностей, все они подчиняются кристаллофизическому принципу Неймана: симметрия структуры кристалла является подгруппой группы симметрии его кристаллического свойства.

Существует проблема сравнения характеристик пьезоматериалов, пьезоэлектрические, упругие и диэлектрические свойства которых могут существенно различаться. Для этих целей используется коэффициент электромеханической связи k , связывающий указанные величины:

$$k^2 = d^2 / S \epsilon_0 \epsilon$$

Таким образом, ориентационная зависимость электромеханического коэффициента также анизотропна и ее внешний вид является результатом суперпозиции ряда указательных поверхностей [3] (рис. 4).

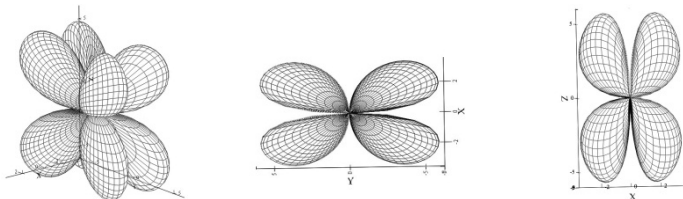


Рис. 4. Ориентационная зависимость продольного коэффициента электромеханической связи сегнетовой соли

Симметрия этой поверхности – 222 совпадает с симметрией самого кристалла и ниже симметрии указательной поверхности пьезоэффекта.

Таким образом, направления максимального значения продольного коэффициента электромеханической связи в кристаллических структурах могут значительно отличаться от направлений максимального продольного пьезоэлектрического эффекта.

Литература

1. *Популях С.Н.* Пакеты прикладных программ в физике. Симферополь : Пирамида-Крым, 1998. 104 с.
2. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.* Основы кристаллофизики. М. : Наука, 1979. 640 с.
3. *Замковская А.И., Максимова Е.М.* Анизотропия коэффициента электромеханической связи // Физическое образование в вузах. 2016. Т. 22, № 1. С. С. 59–60.

Флексоэлектрический вклад в фоторефрактивный отклик при попутном взаимодействии световых волн в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

А.А. Шмидт, А.О. Злобин, С.В. Иволина, Н.Б. Меньшикова
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
634050, г. Томск
E-mail: zlobin.tusur@yandex.ru

Flexoelectric contribution to photorefractive response by passing interaction of light waves in the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal

A.A. Schmidt, A.O. Zlobin, S.V. Ivolina, N.B. Men'shikova
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 634050, Tomsk
E-mail: zlobin.tusur@yandex.ru

Флексоэлектрический вклад в фоторефрактивный отклик был обнаружен в кристалле титаната висмута среза (100) при исследовании эффекта фазовой демодуляции для встречного двухпучкового взаимодействия на отражательных динамических голограммах [1]. В настоящем сообщении представлены результаты экспериментальных исследований фазовой демодуляции при попутном взаимодействии на фоторефрактивной голограмме пропускающего типа в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) среза (110) и теоретического анализа данного эффекта, проведенного с учетом флексоэлектрического вклада.

Эксперименты проводились на длине волны 633 нм в образце BSO среза (110) с толщиной $d = 2,64$ мм на установке, позволяющей изменять ориентацию векторов линейной поляризации взаимодействующих волн и задавать значения пространственного периода фоторефрактивной голограммы Λ в пределах от 0,6 до 1,2 мкм (рис. 1).

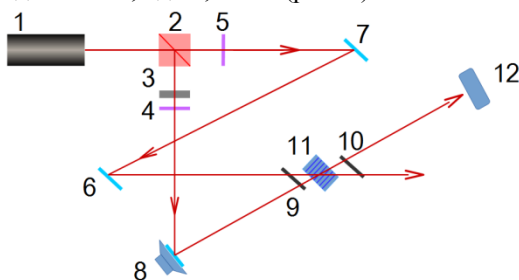


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – He-Ne лазер; 2 – делительный куб; 3 – светофильтр; 4, 5 – четвертьволновые пластины; 6, 7 – зеркала; 8 – зеркало, осциллирующее с частотой Ω ; 9, 10 – поляризаторы; 11 – образец BSO среза (110); 12 – фотодиод

Выходной сигнал фазовой демодуляции регистрировался осциллографом Tektronix TDS2012C на сопротивлении нагрузки фотодиода и фиксировался в цифровом виде компьютерной системой обработки данных, которая позволяла аппроксимировать его разложением на гармоники с частотами Ω , 2Ω , 3Ω и 4Ω . Пример типичной осциллограммы приведен на рис. 2, где точками отображены экспериментальные данные, а сплошной кривой – результаты аппроксимации. Эволюция во времени амплитуд первой и второй гармоник приведена на рис. 3 и 4 соответственно.

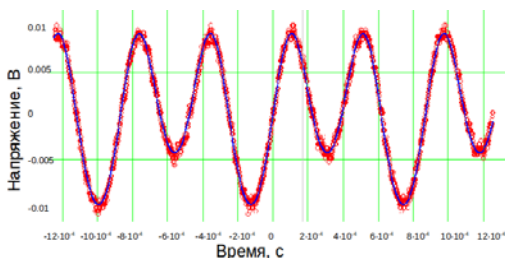


Рис. 2. Осциллограмма выходного сигнала фазовой демодуляции

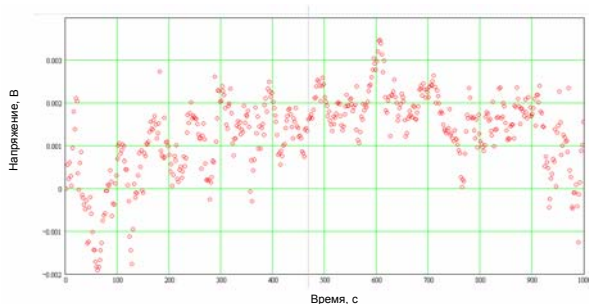


Рис. 3. Эволюция амплитуды первой гармоники в выходном сигнале фазовой демодуляции

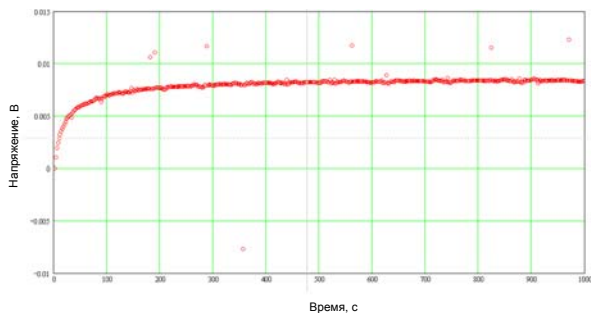


Рис. 4. Эволюция амплитуды второй гармоники в выходном сигнале фазовой демодуляции

Проведенный теоретический анализ по методике, используемой в работе [1], показал, что наличие сигнала на первой гармонике частоты модуляции, сравнимого по амплитуде с сигналом на частоте 2Ω , свидетельствует о существовании заметного флексоэлектрического вклада в фоторефрактивный отклик в кристалле $\text{Вi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при исследованном попутном двухпучковом взаимодействии.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ на 2015–2016 годы и НИИР по проектной части госзадания № 3.878.2014/ИК.

Литература

1. Шандаров С.М., Шмаков С.С., Буримов Н.И., Сюваева О.С., Каргин Ю.Ф., Петров В.М. Обнаружение вклада обратного флексоэлектрического эффекта в фоторефрактивный отклик в монокристалле титаната висмута // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95, вып. 12. С. 699–702.

Переходная электролюминесценция в органических светодиодах

И.А. Зятиков, А.Ю. Шульга

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск

E-mail: werop@sibmail.com

Transient electroluminescence in the organic light-emitting diodes

I.A. Zyatikov, A.U. Shulga

National Research Tomsk State University 634050, Tomsk

E-mail: werop@sibmail.com

Интерес к органическим светоизлучающим диодам (ОСИД) подкрепляется исследованиями фундаментальных электрофизических и оптических свойств полимерных материалов. 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.

Пленочные органические материалы обоснованно рассматривают как безусловно перспективные для применения в микроэлектронике и фотонике благодаря низкой стоимости, простым и многообразным технологиям обработки, механической гибкости по сравнению с неорганическими материалами, возможности получать излучение с заданной длиной волны или с широким спектром излучения. Однако в настоящее время существуют трудности в создании устройств на основе органических молекул, а именно малый срок службы, защита тонкопленочных устройств от влияния кислорода и паров воды, приводящие к деградации материала. Чтобы этого избежать, необходимо разрабатывать новые органические материалы, обладающие уникальными свойствами, а также новые технологии создания и обработки данных материалов. В связи с этим существует серьезная потребность в систематических экспериментальных исследованиях подвижности носителей заряда в таких материалах из-за значительного влияния этого параметра на характеристики органических светоизлучающих структур.

На сегодняшний день насчитывается несколько методов определения подвижности носителей заряда, которые применимы к полимерным материалам: метод регистрации времени пролета (ВП); метод переходной электролюминесценции (ПЭЛ); метод вытягивания носителей заряда линейно

возрастающим полем. В данной работе определение подвижности носителей заряда проводилось методом ПЭЛ, так как этот метод применим в пленках субмикронной толщины, когда использование метода регистрации ВП затруднено вследствие малой толщины пленки и большой глубины оптического поглощения [1, 2].

В ходе работы были проведены экспериментальные измерения кинетики переходной электролюминесценции в образцах ОСИД различного состава и разной толщины органических слоёв. В качестве эмиссионного слоя использовались полимеры трис(8-гидроксихинолинат) алюминия (Alq_3) и (поли(2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена)) (МЕН-PPV).

На рис. 1, 2 представлены типичные релаксационные кривые нормированной интенсивности переходной электролюминесценции ОСИД на основе МЕН-PPV и Alq_3 соответственно. Время запаздывания дырок t_d отвечает времени начала электролюминесценции. Рекомбинации основной части дырок соответствует время пролёта t_{tr} . Запаздывание электронов t_e – время рекомбинации наиболее подвижных электронов. Если на графике найти линейные участки не удастся, то тогда за запаздывание электронов принимают время, соответствующее уровню 0,95, а за время пролёта дырок – время, соответствующее уровню 0,5. Как видно из графика, эти времена отличаются от тех, которые соответствуют временам t_e и t_{tr} соответственно.

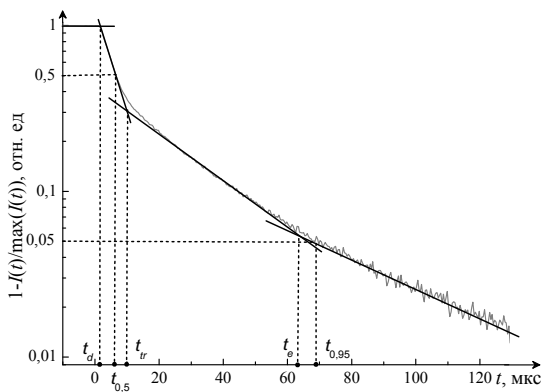


Рис. 1. Релаксационная кривая нормированной интенсивности переходной электролюминесценции ОСИД на основе МЕН-PPV

Как видно из рис. 1 и 2, кинетика переходной электролюминесценции у образцов с эмиссионными слоями на основе МЕН-PPV и Alq_3 различна,

что может быть обусловлено различием структурных морфологий полимерных сред.

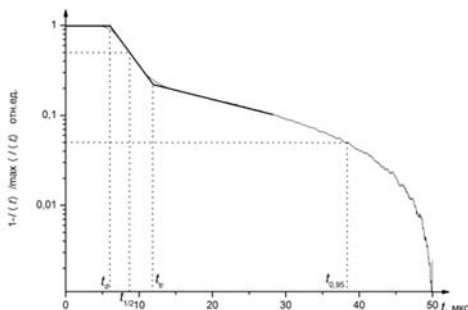


Рис. 2. Релаксационная кривая нормированной интенсивности переходной электролюминесценции ОСИД на основе Alq_3

Таким образом, показано, что наличие транспортного слоя существенно не сказывается на характере транспорта носителей заряда в эмиссионном слое ОСИД, а с ростом напряжённости электрического поля в ОСИД подвижность дырок увеличивается, а электронов уменьшается. Обнаружено увеличение значений подвижности дырок от толщины эмиссионного слоя, а также значительное различие в кинетике переходной люминесценции для образцов на основе МЕН-PPV и Alq_3 .

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. Зятиков И.А., Войцеховский А.В., Коханенко А.П., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Дегтяренко К.М., Медведев М.Д. Переходная электролюминесценция структур ОСИД с эмиссионным слоем на основе Alq_3 // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58, № 8/2. С. 252–255.

**Влияние длины и формы дипольных антенн на основе
SI–GaAs<Cr> на спектры генерации
терагерцового излучения**

*Д.А. Кобцев, С.Ю. Саркисов, М.С. Скакунов,
О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, А.Н. Зарубин*

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: danbers27@gmail.com

**The influence of SI–GaAs<Cr> dipole antennas length
and shape on terahertz generation spectra**

*D.A. Kobtsev, S.Yu. Sarkisov, M.S. Skakunov, O.P. Tolbanov,
A.V. Tyazhev, A.N. Zarubin*

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: danbers27@gmail.com

Несмотря на то, что детекторы и генераторы терагерцового излучения для терагерцовой спектроскопии во временном представлении (THz–TDS) к настоящему времени достаточно изучены, проблема исследования свойств фотопроводящих дипольных антенн до сих пор актуальна. Ранее исследовалось влияние геометрической конфигурации, параметров возбуждения и свойств фотопроводящего материала [1, 2]. В настоящее время продолжают работы по оптимизации параметров и эффективности дипольных антенн. Создаются новые типы устройств, например, были созданы дипольные антенны на основе гетероструктуры InGaAs/InAlAs, которые возбуждаются лазерным излучением на длине волны 1,55 мкм [3]. В большинстве случаев дипольные антенны изготавливаются на основе LT-GaAs. Этот материал может обладать субпикосекундными временами жизни носителей заряда, но требует эпитаксиальной технологии роста. В наших предыдущих работах мы исследовали дипольные антенны на основе SI-GaAs<Cr> длинами порядка 700 мкм, чтобы оптимизировать условия резонанса для низких терагерцовых частот соответственно большому времени жизни носителей заряда в фотопроводящей среде. Для таких антенн мы получили спектры терагерцовой эмиссии с четкими максимумами в районе 0,1-0,2 ТГц [4]. Для того чтобы проверить влияние формы антенны на спектральное положение резонанса, в данной работе мы изготовили три типа устройств: антенна-бабочка, трапециевидная и полосковая антенны.

Геометрические параметры созданных антенн представлены на рис. 1. Структуры антенн из напыленного слоя Al толщиной около 1 мкм были

сформированы на подложке из SI-GaAs<Cr> с применением фотолитографии. Измерения проводились с использованием стандартной установки импульсной терагерцевой спектроскопии. Антенны возбуждались лазерными импульсами на длине волны 780 нм и длительностью 100 фс. Средняя оптическая мощность была порядка 40–60 мВт. Приложенное к антеннам напряжение составляло около 18 В. Волновые формы регистрировались с помощью электрооптического детектирования в кристалле GaSe толщиной 1 мм.

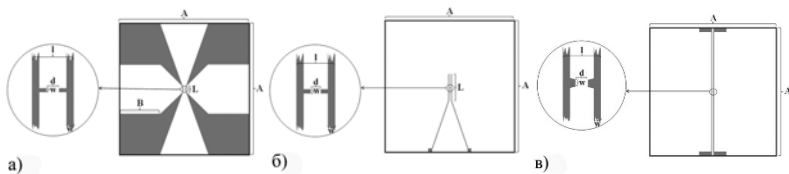


Рис. 1. Геометрические параметры дипольных антенн ($w = 10$ мкм, $d = 5$ мкм, $A = 5$ мм):
a – антенна-бабочка ($l = 25\text{--}450$ мкм, $L = 100$ мкм); *б* – полосковая антенна ($l = 25\text{--}150$ мкм, $L = 1$ мм); *в* – трапециевидная антенна ($l = 25\text{--}450$ мкм).

В приближении диполя Герца резонансная частота для дипольной антенны может быть записана в виде $\nu = c/2nl$, где n – показатель преломления полупроводниковой пластины; c – скорость света; l – длина антенны. В настоящей работе мы уменьшили значение l до 25–45 мкм, чтобы проверить возможность получения более эффективной генерации в районе 1 ТГц. Сначала мы сравнили спектры терагерцевого излучения различных типов изготовленных антенн с наибольшими длинами (рис. 2, *a*). Видно, что для полосковой антенны спектр шире и превышает уровень шума до частоты 1,5 ТГц. Конфигурация полосковой антенны является немного более эффективной, чем трапециевидной. Геометрия в виде антенны-бабочки менее эффективна для дипольных антенн на основе SI-GaAs<Cr> (рис. 2, *a*).

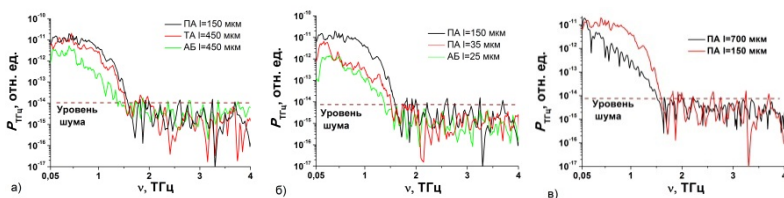


Рис. 2. Спектры генерации терагерцевого излучения для изготовленных дипольных антенн: *a* – для полосковой, трапециевидной и антенны-бабочки с наибольшими длинами; *б* – сравнение спектров для дипольных антенн длиной 25–35 и 150 мкм; *в* – для полосковых дипольных антенн длиной 150 и 700 мкм

При уменьшении длины полосковой антенны до 25–35 мкм так же снижается мощность терагерцовой генерации (рис. 2, б). То же самое наблюдалось и для других типов антенн. С другой стороны, когда мы сравнили полосковые антенны с длинами 150 и 700 мкм, было замечено, что первая является более эффективной (рис. 2, в). Спектр излучения антенны длиной 700 мкм смещается в сторону более низких частот.

В результате выполненной работы разработаны и изготовлены фотопроводящие дипольные антенны на основе полуизолирующего GaAs, компенсированного хромом (SI-GaAs<Cr>). Протестировано три типа антенн: антенна-бабочка, трапециевидная и полосковая. Установлено, что при возбуждении фемтосекундным лазером в антеннах на основе SI-GaAs<Cr> со временем жизни неравновесных носителей заряда порядка 100 нс может быть генерировано терагерцовое излучение в диапазоне 0,05–1,5 ТГц. Обнаружено, что наиболее эффективным излучателем является полосковая антенна длиной 150 мкм. На основе полученных данных можно сделать вывод, что спектральная эффективность антенны определяется параметрами материала и не может существенно сдвигаться путем выбора резонансной длины. Условие резонанса имеет важное значение вблизи спектрального диапазона эффективной работы антенны, определяемого параметрами материала.

Литература

1. Miyamaru F., Saito Yu., Yamamoto K., Furuya T., Nishizawa S., Tani M. Dependence of emission of terahertz radiation on geometrical parameters of dipole photoconductive antennas // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 211104-1-3.
2. Shi W., Jia W.-L., Hou L., Xu J.-Z., Zhang X.-C. Terahertz radiation from large aperture bulk semi-insulating GaAs photoconductive dipole antenna // Chinese Phys. Lett. 2004. Vol. 48. P. 1020–1027.
3. Roehle H., Dietz R.J.B., Hensel H.J., Bottcher J., Kunzel H., Stanze D., Schell M., Sartorius B. Next generation 1,5 μm terahertz antennas: mesa-structuring of InGaAs/InAlAs photoconductive layers // Opt. Express. 2010. Vol. 18, № 3. P. 2296–2301.
4. Sarkisov S.Yu., Safiullin F.D., Skakunov M.S., Tolbanov O.P., Tyazhev A.V., Nazarov M.M., Shkurinov A.P. Dipole antennas based on SI-GaAs:Cr for generation and detection of terahertz radiation // Russian Phys. J. 2013. Vol. 53, № 8. P. 890–898.

Структурно-морфологические особенности эпитаксиальных пленок A(III)Sb в матрице AlAs

Д.А. Колотовкина, А.К. Гутаковский

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, г. Новосибирск

E-mail: koldarya@yandex.ru

Structural and morphological features of epitaxial films A(III)Sb in AlAs matrix

D.A. Kolotovkina, A.K. Gutakovskii

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian branch of Russian Academy
of Science, 630090, Novosibirsk

Novosibirsk National Research State University, 630090, Novosibirsk

E-mail: koldarya@yandex.ru

В связи с развитием физики твердотельных низкоразмерных систем возникает необходимость изучения свойств многослойных наноструктур на основе полупроводниковых соединений. Примерами таких систем пониженной размерности являются гетеросистемы AlAs/InSb/AlAs, AlAs/GaSb/AlAs, AlAs/AlSb/AlAs, выращенные на подложке GaAs. Теоретические расчеты предполагают формирование непрямозонной зонной структуры первого рода в этих системах [1], что делает их удобными для анализа физических процессов, изучение которых в других типах гетероструктур затруднено. Например, появляется возможность исследовать спиновую релаксацию экситонов в квантовых точках. Но интерпретация экспериментальных результатов невозможна без знания структурно-морфологических особенностей изучаемых гетеросистем. В настоящее время структурные данные о системах AlAs/InSb/AlAs, AlAs/GaSb/AlAs, AlAs/AlSb/AlAs практически отсутствуют в литературе. Поэтому цель данной работы – определить структурно-морфологические особенности эпитаксиальных слоев InSb, GaSb и AlSb в широкозонной матрице AlAs с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Объекты исследования были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке RIBER COMPACT 21T в режимах одновременного и послойного осаждения атомов третьей и пятой групп. Варьировалось значение эффективной ожидаемой толщины эпитаксиальных слоев InSb, GaSb и AlSb в матрице арсенида алюминия в диапазоне 1–2 монослоя (МС).

Образцы препарировались в виде поперечных срезов по плоскости (110) методом малоуглового ионного травления (использовались ионы Ar^+) и планарных фольг в плоскости (001) методом химического травления со стороны подложки в стандартном травителе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ в отношении 3:1:1. Исследования проводились на электронных микроскопах Titan 80–300 (FEI), JEOL–4000EX и JEOL 2200FS. Для получения экспериментальных изображений использовалась ПЭМ в сканирующем режиме (СПЭМ), в режимах 2-волнового дифракционного контраста и многолучевого интерференционного контраста (ВРЭМ). Анализ химического состава эпитаксиальных пленок был проведен методом энергодисперсионной спектроскопии характеристического рентгеновского излучения (EDX) на электронном микроскопе Titan 80–300.

По данным ПЭМ в матрице AlAs формируется смачивающий слой с островками, т.е. реализуется механизм роста Странского–Крастанова (рис. 1). В зависимости от условий роста формируются различные типы островков: мелкие и крупные. В ходе работы были отмечены условия МЛЭ, при которых формируется только смачивающий слой.

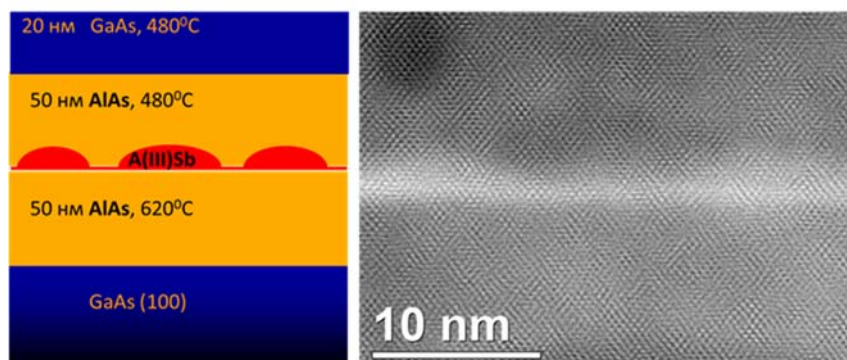


Рис. 1. Схематичное изображение исследуемых гетеросистем AlAs/A(III)Sb/AlAs (слева) и типичное темнопольное СПЭМ изображение эпитаксиального слоя в матрице арсенида алюминия (справа), Titan 80–300, 300 кВ

Экспериментальные значения толщин эпитаксиальных слоев больше ожидаемых на порядок, поэтому предполагается формирование четверного ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ в случае AlAs/InSb/AlAs или $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ в случае AlAs/GaSb/AlAs) и тройного ($\text{AlSb}_y\text{As}_{1-y}$ в случае AlAs/AlSb/AlAs) твердых растворов в матрице арсенида алюминия вместо бинарных соединений. Проведенный анализ химического состава подтверждает сделанное предположение (рис. 2). Была получена косвенная оценка химического состава в предположении выполнения закона Вегарда.

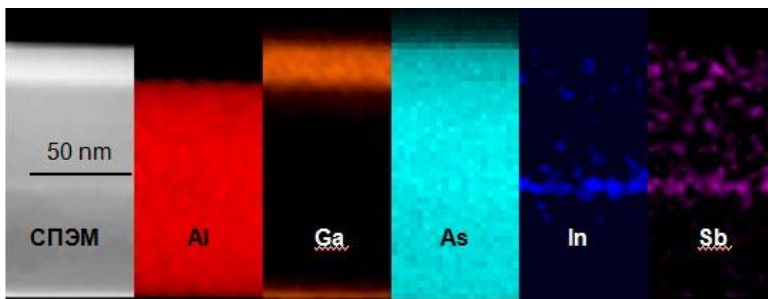


Рис. 2. Карта распределения химических элементов в многослойной системе GaAs/AlAs/InSb/AlAs/GaAs (001), полученная методом энергодисперсионной спектроскопии характеристического рентгеновского излучения, Titan 80-300, 300 кВ

Установлено, что смачивающий слой является когерентно сопряженным с кристаллической решеткой матрицы. Для мелких островков характерен черно-белый контраст, типичный для когерентных включений, что указывает на когерентное сопряжение кристаллических решеток матрицы и мелких островков. В режимах дифракционного контраста на изображениях крупных островков визуализируется параллельный муаровый узор. Это позволяет говорить о различии значений постоянной решетки матрицы и постоянной решетки кристаллической структуры, формируемой в области крупного островка. Выявлены обрывы муаровых полос и нарушения их прямолинейности, что объясняется наличием дефектов структуры в объеме этих островков. Образование дефектов структуры, вероятнее всего, связано с релаксацией упругих напряжений, вызванных различием параметров кристаллической решетки сопрягаемых материалов.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Наноструктуры» при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-22-00143).

Авторы выражают благодарность А.К. Бакарову за проведение ростовых экспериментов.

Литература

1. Шамирзаев Т.С. Полупроводниковые гетероструктуры первого рода с непрямой зоной проводимости // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, № 8. С. 97–103.

Фильтрация наночастиц серебра с помощью однослойных углеродных нанотрубок

Е.М. Кондрасенко, А.И. Вершинина

Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово
E-mail: kondrasenko@gmail.com, annaver89@mail.ru

Filtration of silver nanoparticles using single-walled carbon nanotubes

E.M. Kondrasenko, A.I. Verшинina

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo
E-mail: kondrasenko@gmail.com, annaver89@mail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам находят широкое применение в различных прикладных областях.

В данной работе была произведена фильтрация золя наночастиц серебра на основе этанола с помощью однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Золь наночастиц серебра приготавливался по следующей методике: к 20 мл 96%-ного этанола добавляли 0,3 мл 0,1%-ного раствора таннина, 0,03 мл буферного раствора тетрабората натрия и 0,08 мл 0,025 М раствора нитрата серебра. Полученный золь приобретал светло-коричневый цвет [1]. Синтез ОУНТ осуществлялся аэрозольным CVD-методом с использованием раствора ферроцена в этиловом спирте [2]. Осаждение ОУНТ происходило на гидрофобный фильтр из полипропилена с диаметром пор 0,6 мкм. Время осаждения составляло 20 минут. Фильтры из полипропилена использовались в качестве каркаса для ОУНТ, выбор такой конфигурации обуславливается тем, что капли фильтруемого золя, нанесенные непосредственно на образец из ОУНТ, могут повредить его в процессе фильтрации. Также наблюдалось, что оптимальный объем фильтруемой жидкости через такой фильтр без ухудшения пропускающих свойств составлял в среднем 3 мл на 1 фильтр. Для более эффективной фильтрации полученный фильтрат подвергался повторному фильтрованию через фильтр из полипропилена с осажденными ОУНТ. Для чистоты эксперимента также отфильтровывался исходный золь через пустой фильтр из полипропилена без осажденных ОУНТ. Спектральные зависимости оптической плотности (D) золя наночастиц серебра на основе этанола до и после фильтрации регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в спектральном диапазоне от 190 до 1100 нм.

В оптических спектрах исходного золя (рис. 1, кривая 1) наблюдается характерная для раствора наночастиц серебра плазменная полоса поглощения с $\lambda_{\max} \approx 412$ нм. Для золя, отфильтрованного через пустой фильтр из

полипропилена без осажденных ОУНТ (рис. 1, кривая 2) наблюдается незначительное уменьшение оптической плотности, что, вероятно, говорит о том, что данный фильтр частично задерживает небольшую долю наночастиц серебра. Для отфильтрованного золя (рис. 1, кривая 3) происходит снижение интенсивности плазмонной полосы поглощения и уменьшение оптической плотности, что, вероятно, связано с уменьшением доли наночастиц серебра большего диаметра.

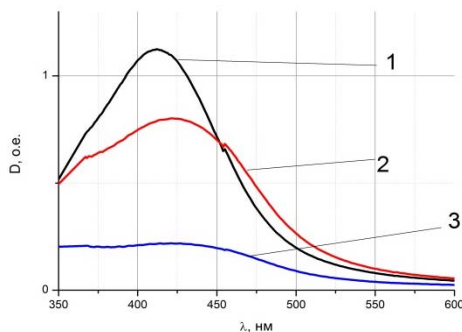


Рис. 1. Оптические спектры поглощения золя наночастиц серебра на основе этанола: 1 – исходный золь; 2 – золь, отфильтрованный через фильтр из полипропилена без ОУНТ; 3 – золь, отфильтрованный через фильтр из полипропилена с осажденными ОУНТ (2 раза)

На рис. 2 и 3 представлены микрофотографии наночастиц серебра исходного и отфильтрованного зольей, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

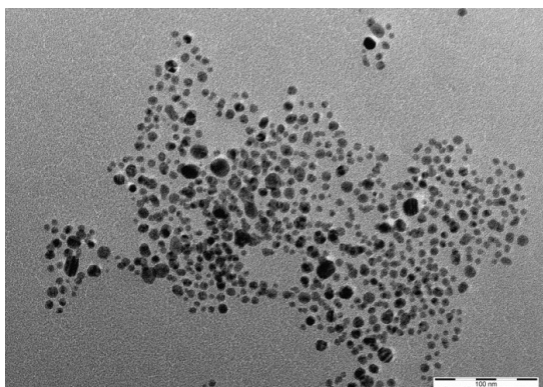


Рис. 2. Микрофотография исходного золя наночастиц серебра на основе этанола ($d_{\min} \approx 3$ нм, $d_{\max} \approx 36$ нм, $d_{\text{ср}} \approx 9$, общее число частиц 443)

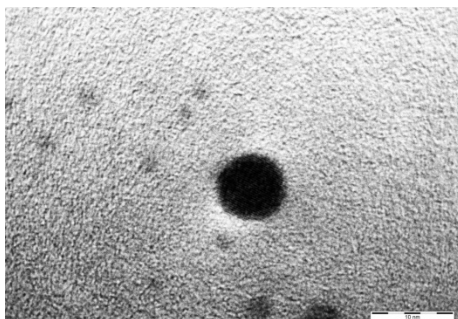


Рис. 3. Микрофотография золя наночастиц серебра на основе этанола, отфильтрованного через фильтры из полипропилена с осажденными ОУНТ ($d_{\min} \approx 3$ нм, $d_{\max} \approx 9$ нм, $d_{\text{ср}} \approx 5$ нм)

По данным электронно-микроскопического анализа, наночастицы серебра исходного золя (рис. 2) распределены в диапазоне от 3 до 36 нм, средний диаметр частиц составляет 9 нм и преобладают частицы диаметром 6 нм. Для отфильтрованного золя (рис. 3) распределение наночастиц имеет уже не такой широкий интервал (от 3 до 9 нм), средний диаметр составляет 5 нм и доля частиц в отфильтрованном растворе достаточно мала. Из полученных данных можно сделать вывод, что фильтры из полипропилена с осажденными ОУНТ задерживают наночастицы серебра большего диаметра.

Таким образом, осуществляя многократное фильтрование либо производя сборку многоуровневых фильтров на основе ОУНТ, можно выделять наночастицы определенного диаметра.

Литература

1. Донкпеган С.К., Цветков В.В., Ягодовский В.Д., Ревина А.А., Егорова Е.М. Влияние способа приготовления серебряного золя на состояние его частиц // Журнал физической химии. 2001. Т. 75, № 1. С. 149–152.
2. Шандаков С.Д., Рыбаков М.С., Кособуцкий А.В., Севостьянов О.Г., Звиденцова Н.С., Гутков А.Н., Ломакин М.В., Аношкин И.В. Контролируемый рост однослойных углеродных нанотрубок с использованием аэрозоля этанола и ферроцена // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 7–8. С. 56–60.

Формирование GaN квантовых точек низкой плотности на поверхности (0001)AlN в аммиачной МЛЭ

К.А. Конфедератова

Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск
Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск
E-mail: kseniya.konfederatova@gmail.com

Formation of low-density GaN quantum dots on (0001)AlN surface via ammonia molecular beam epitaxy

К.А. Конфедератова

Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk
Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk
E-mail: kseniya.konfederatova@gmail.com

Самоорганизованные на гладкой поверхности наноструктуры играют важную роль в современных фундаментальных и прикладных исследованиях. Одним из примеров таких структур являются квантовые точки (КТ) – это наноразмерные области, в которых носители заряда ограничены во всех трех направлениях (узкозонный полупроводник в матрице широкозонного). Формирование GaN КТ в матрице AlN необходимо для создания таких устройств, как УФ лазеры и детекторы, в частности КТ низкой плотности необходимы для создания одноэлектронных транзисторов, однофотонных излучателей, работающих в том числе и при комнатной температуре, и других приборах опто- и нанoeлектроники.

Одним из основных методов создания ансамбля GaN КТ на поверхности (0001)AlN является эпитаксиальный рост с использованием ростовых мод Странского–Крастанова, Фольмера–Вебера и капельной эпитаксии. В процессе капельной эпитаксии на поверхность осаждаются капли галлия, а затем в результате нитридации капель в потоке активного азота при температурах 600–800°C происходит образование GaN КТ. Обычно плотность КТ на поверхности составляет 10^{10} см⁻².

Цель работы – эпитаксиальный рост слоя AlN с гладкой поверхностью и формирование на ней GaN квантовых точек низкой плотности методом аммиачной МЛЭ.

Образцы изготавливались на установке молекулярно-лучевой эпитаксии с аммиаком в качестве источника активного азота СВЕ-32 фирмы Ribet. Морфология полученных образцов исследовалась методами дифракции быстрых электронов на отражении (ДБЭО) in-situ, атомно-силовой микроскопии (АСМ), микрохимический анализ поверхности проведен

сканирующей электронной микроскопией с энергодисперсной рентгеновской спектроскопией.

Для достижения поставленной цели была разработана технология получения (выбраны определенная температура роста, поток NH_3 и время нитридации) гладкой поверхности (0001)AlN. Гладкость поверхности подтверждается наблюдением двумерной (2D) дифракционной картины (ДК) (рис. 1, *a*) и снижением плотности инверсионных доменов на АСМ-изображении (рис. 1, *б*).

Рост GaN КТ происходил с использованием смачивающего слоя галлия на гладкой поверхности (0001)AlN. Известно, что Ga, осаждаясь на поверхности AlN или GaN, формирует стабильный бислой с энергией активации десорбции 6,2 и 3,8 эВ для первого монослоя Ga и второго сжатого слоя соответственно [1].

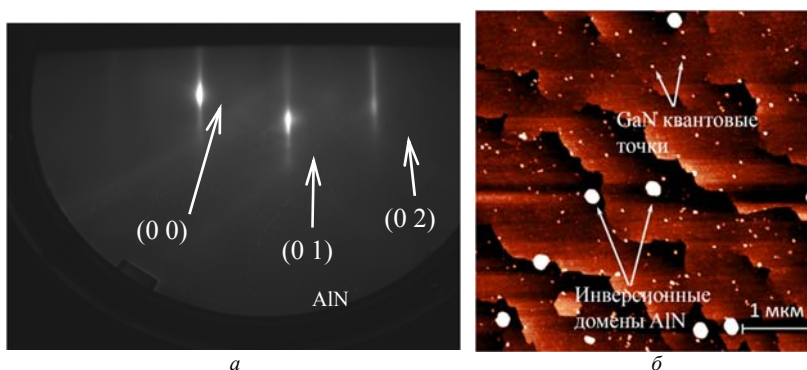


Рис. 1. Дифракционная картина от гладкой поверхности (0001)AlN (*a*) и АСМ-изображение поверхности образца с инверсионными доменами AlN и GaN квантовыми точками на смачивающем слое GaN (*б*)

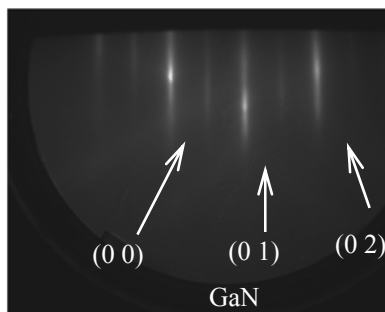


Рис. 2. Дифракционная картина формирования слоя 2D GaN в процессе нитридации слоя Ga в потоке аммиака (10 sccm)

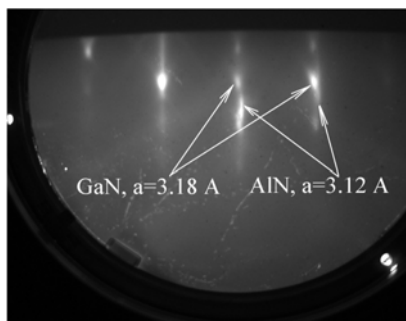


Рис. 3. Дифракционная картина, наблюдаемая в точке перехода от гладкой поверхности к образованию трехмерных островков в процессе нагрева подложки от 540 до 900°C

Поэтому в экспериментах осаждалось небольшое количество Ga (3–4 монослоя) на поверхность AlN при различных температурах (540–750°C). Это обеспечило необходимые условия для получения КТ низкой плотности. Далее поверхность подвергалась обработке в потоке аммиака (10 sccm). Изменение температуры подложки и потока NH_3 позволяло получать GaN КТ различной плотности 10^7 – 10^9 см⁻².

Осаждение Ga на поверхности AlN вызывало снижение интенсивности штрихов на ДК. Дальнейшая обработка поверхности аммиаком приводила к росту 2D GaN. При этом наблюдалось улучшение ДК – появление реконструкции 2×2 (рис. 2). Затем образец быстро нагревался до температуры 900°C. В ДБЭО наблюдался переход от 2D ДК к трансмиссионной 3D ДК, т.е. происходило образование GaN КТ (рис. 3). Разработана процедура заращивания массива точек GaN материалом матрицы AlN.

Таким образом, разработан оригинальный способ получения GaN КТ низкой плотности на поверхности (0001)AlN. На выращенных образцах обнаружены пики в спектрах микрофотолюминесценции от одиночных GaN КТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-92007).

Литература

1. Brown J.S., Koblmüller G., Averbeck R., Riechert H., Speck J.S. Quadrupole mass spectrometry desorption analysis of Ga adsorbate on AlN (0001) // J. Vac. Sci. Technol. 2006. A 24. P. 1979.

Применение короткопериодных сверхрешеток в светодиодных структурах на основе InGaN/GaN

В.В. Копьев¹, И.С. Романов², И.А. Прудаев¹

¹Лаборатория функциональной электроники, Томский государственный университет, 634050, Томск

²Радиофизический факультет Томского государственного университета, 634050, Томск

E-mail: viktor.kopev@gmail.com

Application of short-period superlattices in InGaN/GaN light-emitting diodes

V.V. Kopyev¹, I.S. Romanov², I.A. Prudaev¹

¹Functional Electronics Laboratory, Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Faculty of Radiophysics, Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: viktor.kopev@gmail.com

Структуры с множественными квантовыми ямами (МКЯ) InGaN/GaN широко используются для производства светодиодов, лазеров и фотоприемников видимого и ультрафиолетового диапазонов. Наибольший интерес в области исследования нитридных соединений представляет разработка светоизлучающих структур с улучшенными характеристиками. В подавляющем большинстве работ [1–4] предлагаются новые технические решения, позволяющие увеличить внешний квантовый выход исследуемых светодиодов. В рамках данной работы проведено измерение внутреннего квантового выхода при использовании режима фотолюминесценции (энергия квантов возбуждающего излучения 3,49 эВ) для структур, в которых помимо рабочих слоев осаждалась короткопериодная сверхрешетка (КПСР) InGaN/GaN.

Исследования проводились для нескольких структур синего спектрального диапазона, которые были выращены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на сапфировой подложке в направлении (0001). Светодиодные структуры содержали слой *n*-GaN, активную область, слой *p*-GaN. Активная область *n*-типа структуры содержала МКЯ и барьеры In_{0,15}Ga_{0,85}N/GaN толщиной 2 и 10 нм соответственно. В некоторых структурах были выращены КПСР, находящиеся между слоем *n*-GaN и активной областью (нижняя КПСР), а также между активной областью и *p*-GaN (верхняя КПСР). КПСР содержали от 5 до 14 периодов МКЯ и барьеров In_{0,02}Ga_{0,98}N/GaN толщиной 1 и 1 нм соответственно. Фотолюминесценцию возбуждали импульсным YAG-лазером со средней мощностью 22,4 мВт (1 кГц, длительность – 10 нс, 355 нм). В ходе эксперимента измеряли зависимости внутреннего квантового выхода η_i от плотности мощно-

сти лазерного излучения в интервале температур $T = 10\text{--}300\text{ К}$ с использованием криостата Janis CCS-300S/204 НТ. Для повышения плотности мощности возбуждающего излучения использовалась фокусировка лазерного пятна. Спектры фотолюминесценции измерялись при помощи спектрометрической системы Ocean Optics USB2000+(317–520 нм). Спектры обрабатывались при помощи программного пакета OceanView.

Общий вид полученных зависимостей внутреннего квантового выхода от интенсивности накачки (рис. 1) описывается АВС-моделью [5]:

$$\eta_i = \frac{B \cdot n^2}{A \cdot n + B \cdot n^2 + C \cdot n^3},$$

где A, B, C – коэффициенты рекомбинации Шокли–Рида, излучательной и Оже соответственно; n – концентрация неравновесных носителей в МКЯ.

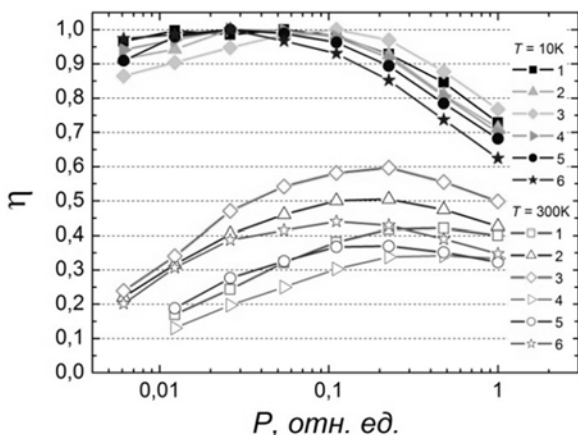


Рис. 1. Нормированные мощностные зависимости внутреннего квантового выхода фотолюминесценции светодиодных структур при различных температурах: 1 – базовая КПСР, 2 – нижняя КПСР (7 периодов), 3 – нижняя КПСР (14 периодов), 4 – верхняя КПСР (5 периодов), 5 – верхняя КПСР (10 периодов), 6 – верхняя + нижняя КПСР (5 периодов)

В таблице приведено изменение внутреннего квантового выхода светодиодных структур с МКЯ InGaN/GaN в зависимости от типа исследуемой структуры.

Максимальное значение внутреннего квантового выхода для структуры с нижней КПСР оказалось в 1,4 раза выше, чем для базовой структуры (без КПСР), что может быть связано с уменьшением плотности дислокаций в активной области.

Использование верхней КПСР привело к снижению величины внутреннего квантового выхода по сравнению с базовой структурой. Использование КПРС над активной областью повышает потенциальный барьер для электронов, что должно приводить к уменьшению утечки электронов в область *p*-GaN. Однако в данной работе эффектами, связанными с утечками электронов из активной области, можно пренебречь, так как измерения проводились при режиме фотолюминесценции. В данном режиме фотоносители генерируются однородно по всем квантовым ямам. В связи с этим количественные отличия зависимостей квантового выхода могут быть связаны с неоднородностью свойств отдельных квантовых ям во всей активной области, возникающих при дополнительном росте КПСР.

Максимальное значение внутреннего квантового выхода при $T = 300$ К для структур с МКЯ InGaN/GaN

№ п/п	1	2	3	4	5	6
Тип структуры	Базовая	Нижняя КПСР (7 периодов)	Нижняя КПСР (14 периодов)	Верхняя КПСР (5 периодов)	Верхняя КПСР (10 периодов)	Верхняя + нижняя КПСР
η_i	42%	50%	59%	34%	37%	43%

Для структуры с совместным использованием верхней и нижней КПСР значения η_i близки к таковой величине для стандартной структуры (см. таблицу).

Для более детального выяснения процессов влияния КПСР на квантовый выход светодиодных структур необходимы дальнейшие исследования при использовании режима электролюминесценции.

Литература

1. Павлюченко А.С., Рожанский И.В., Закгейм Д.А. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 10, № 10. С. 1391–1395.
2. Yen Sheng-Hong., Tsai Meng-Lun, Tsai Miao-Chan et al. // IEEE Photonics Technology Letters. 2010. V. 22, №. 24. P. 1787–1789.
3. Zhu Di, Noemaun A.N., Schubert M.F. et al. // Applied Physics Letters. 2010. V. 96. P. 121110-1-3.
4. Ni X., Li X., Lee J. et al. // Applied Physics Letters. 2010. V. 97. P. 031110-1-3.
5. Shen Y.C., Mueller G.O., Watanabe S. et al. // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. P. 141101.

Кинетика образования и движения ступеней на боковых гранях нитевидного нанокристалла при наличии барьера Эрлиха–Швёбеля

К.А. Кузнецов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, Россия
E-mail: chif993@mail.ru

Kinetics of formation and propagation of steps on the side-walls of nanowires: the role of the Ehrlich-Schwoebel barrier

K.A. Kuznetsov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk, Russia
E-mail: chif993@mail.ru

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) представляют большой интерес в качестве функциональных элементов современной наноэлектроники и нанопотоники [1, 2]. Синтез ННК с контролируемыми свойствами требует глубокого понимания процессов образования и роста ННК. Одной из актуальных проблем является разработка согласованных моделей аксиального и латерального роста ННК, позволяющих выявить основные факторы, определяющие форму ННК.

Известно, что наличие потенциального барьера для присоединения адатомов к ступени с верхней террасы (барьер Эрлиха–Швёбеля [3, 4]) играет важную роль в развитии рельефа поверхности при росте кристалла [5]. Для исследования влияния барьера Эрлиха–Швёбеля на кинетику образования и движения ступеней на боковой поверхности ННК проведено соответствующее обобщение аналитической модели латерального роста ННК, предложенной в работе [6]. С использованием обобщенных аналитических выражений для скоростей перемещения ступеней, скорости аксиального роста ННК и концентрации адатомов вблизи основания ННК проведено численное моделирование роста ННК.

Численное моделирование проводилось путем интегрирования уравнений для скоростей перемещения ступеней и для скорости удлинения ННК. При выборе параметров моделирования использовались экспериментальные значения, соответствующие росту ННК InP в системе молекулярно-пучковой эпитаксии с участием металлоорганических соединений [7]. Основными варьируемыми параметрами модели являлись величина барьера Эрлиха–Швёбеля, E_{ES} , и пересыщение на ступени относительно вершины ННК, σ_t . Зависимость высоты ННК от времени и траектории ступеней на боковой поверхности ННК при различных E_{ES} и σ_t представлена на рис. 1.

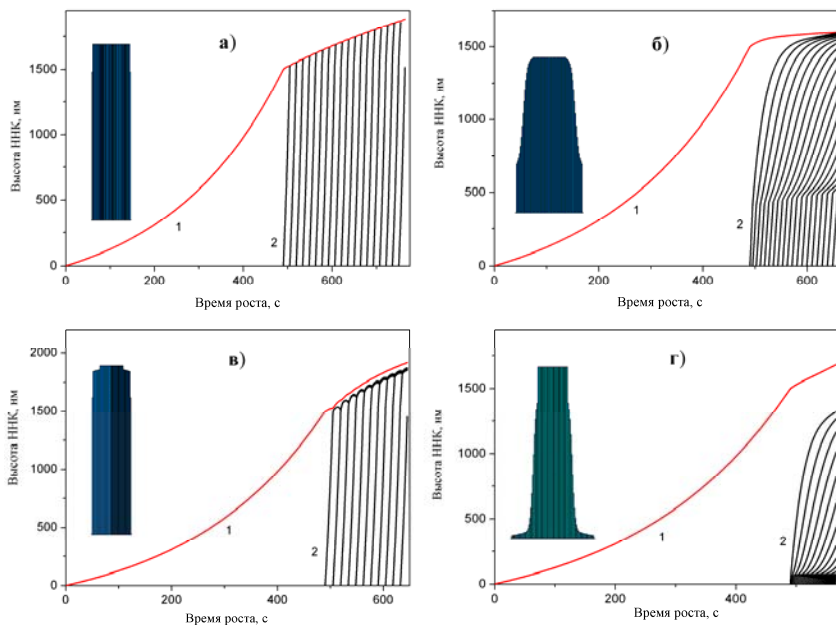


Рис. 1. Зависимость высоты ННК от времени (кривые 1) и траектории ступеней на боковой поверхности ННК (кривые 2): $a - \sigma_t = 0,01, E_{ES} = 0$; $б - \sigma_t = 0,01, E_{ES} = 0,5$;

$$в - \sigma_t = 0,08, E_{ES} = 0; г - \sigma_t = 0,25, E_{ES} = 0,55$$

В соответствии с выводами из работы [6] при слабом стоке на вершине ННК (при малом σ_t) и в отсутствии барьера Эрлиха–Швёбеля ступени сливаются с вершиной. При этом ННК растет с сохранением цилиндрической формы (рис.1, *a*). Наличие барьера Эрлиха–Швёбеля приводит к увеличению концентрации адатомов за фронтом движущейся ступени и, следовательно, к ускоренному образованию новых ступеней у основания ННК. Поэтому при достаточно большом E_{ES} частота образования ступеней превосходит частоту их слияния с вершиной ННК. В результате ННК принимает куполообразную форму (рис. 1, *б*).

При наличии сильного стока на вершине ННК (достаточно большом σ_t) ступени не сливаются с вершиной, а образуют эшелон, движущийся в направлении вершины (рис. 1, *в*). Данный эффект обусловлен торможением ступени, приближающейся к вершине ННК, из-за увеличивающегося

обменного потока атомов между ступенью и вершиной [6]. Ускоренное образование ступеней при наличии барьера Эрлиха–Швёбеля приводит к формированию эшелона ступеней на большем расстоянии от вершины, чем в отсутствие барьера. Это способствует отрыву ведущей ступени от эшелона из-за более интенсивного встраивания адатомов в ступень с нижней террасы. В результате при достаточно больших σ_i и E_{ES} формируются ННК с большой плотностью ступеней у основания, с относительно регулярно расположенными ступенями в средней части боковой поверхности и с отсутствием ступеней у вершины. Похожие по форме ННК наблюдались при росте ННК InP [7].

Литература

1. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения // ФТП. 2009. Т. 43, № 12. С. 1585–1628.
2. Yang P., Yan R., Fardy M. Semiconductor Nanowire: What's Next? // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1529–1536.
3. Ehrlich G., Hudda F.G. Atomic view of surface self-diffusion: tungsten on tungsten // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1039–1049.
4. Schwoebel R.L., Shipsey E.J. Step motion on crystal surface // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 3682–3686.
5. Markov I.V. Crystal growth for beginners, Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy. Singapore : World Scientific, 2003.
6. Filimonov S.N., Hervieu Yu.Yu. Model of step propagation and step bunching at the sidewalls of nanowires // J. Cryst. Growth. 2015. V. 427. P. 60–66.
7. Greenberg Y., Kelrich A., Calahorra Y., Cohen S., Ritter D. Tapering and crystal structure of indium phosphide nanowires grown by selective area vapor liquid solid epitaxy // J. Cryst. Growth. 2014. V. 389. P. 103–107.

Выращивание монокристаллов GaSe методом направленного градиента

A.C. Kurasova, S.A. Bereznaya, Z.V. Korotchenko, S.Yu. Sarkisov

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: anyutakurasova@mail.ru

The growth of GaSe single crystals by direct freezing method

A.S. Kurasova, S.A. Bereznaya, Z.V. Korotchenko, S.Yu. Sarkisov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: anyutakurasova@mail.ru

Кристаллы GaSe применяются в нелинейной оптике ИК- и терагерцевого диапазонов. К настоящему времени технология их получения достаточно хорошо отработана [1]. Основным методом роста для кристаллов GaSe является метод Бриджмена–Стокбаргера с протяжкой ростовой ампулы по печи с определенным температурным профилем. При этом в литературе имеются расхождения относительно температуры кристаллизации, градиента температуры на фронте кристаллизации, скорости роста GaSe, обеспечивающих получение совершенных монокристаллов. В этой связи выяснение условий получения совершенных легированных и нелегированных кристаллов GaSe, увеличение процента выхода монокристаллов и упрощение технологии остаются актуальными задачами.

Целью настоящей работы было исследование возможностей получения объемных монокристаллов GaSe для оптических применений методом направленного градиента. Примененный в данной работе метод позволяет исключить механизм протяжки из ростовой установки, а также предоставляет ряд возможностей по варьированию градиента на фронте кристаллизации и скорости роста кристаллов. В настоящей работе проведены технологические эксперименты по перекристаллизации синтезированного материала при различных технологических параметрах (температуры гомогенизации расплава, скорости роста, градиенты на фронте кристаллизации) и характеристика их морфологии и оптических параметров.

Синтез соединения GaSe осуществлялся в двухтемпературной печи по стандартной технологии [1]. Двухтемпературный способ синтеза позволяет контролировать давление селена в ампуле. Для экспериментов по перекристаллизации синтезированных материалов использовались ростовые установки на основе трехсекционных электропечей и комплектов терморегуляторов МИНИТЕРМ 300-31. Все эксперименты по перекристаллизации проводились при температурных профилях в печи, показанных на рис. 1, а (кривые 1 и 2). Данные профили устанавливались в печи в начальный

момент, далее терморегуляторы программировались на равномерное охлаждение со скоростями $1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{час}$. Кривая 3 на рис. 1, а демонстрирует хорошее сохранение формы профиля в процессе охлаждения (после охлаждения на 50°C относительно кривой 1). Для проведения перекристаллизации ампула с синтезированным материалом помещалась в ростовую печь так, что ее заостренный конец находился в точке печи с температурой выше или близкой к температуре плавления соединения (39–42 см от верхнего края печи; см. рис. 1, а). Перед проведением процесса кристаллизации ампула выдерживалась несколько часов при более высоких температурах для гомогенизации расплава.

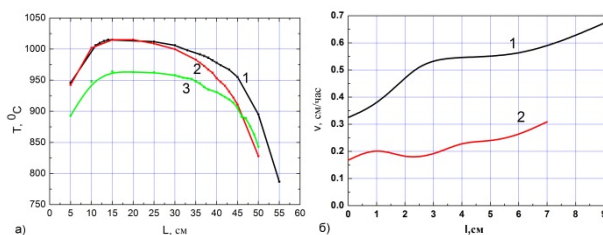


Рис. 1. Температурные профили в печи, использованные при проведении экспериментов по перекристаллизации (а); рассчитанные значения скорости роста в зависимости от длины кристалла (б)

Как видно, температурно-временные условия процесса кристаллизации могли варьироваться путем изменения скорости охлаждения, точки подвеса ампулы и температурного профиля в печи. При описанных условиях в проводимых экспериментах градиенты на фронте кристаллизации и скорости роста кристаллов являлись переменными в процессе роста величинами. Рассчитанные на основе выбранных температурных профилей в печи (рис. 1, а) и скорости охлаждения значения скорости роста в зависимости от длины кристалла приведены на рис. 2, б.

Получение кристаллов GaSe выполнялось при следующих температурно-временных условиях:

- для первого кристалла в момент начала охлаждения расплава температура в начале ампулы составляла 982°C , а на конце расплава – 1000°C , заданная скорость охлаждения $1,3^\circ\text{C}/\text{час}$. Согласно расчетам градиент температуры на фронте кристаллизации составлял $2\text{--}4^\circ\text{C}/\text{см}$, а скорость роста кристаллов – $3,2\text{--}5,5$ мм/час (рис. 1, а и б, кривые 1);

- для второго кристалла в момент начала охлаждения расплава температура в начале ампулы составляла 940°C , а на конце расплава – 983°C , заданная скорость охлаждения $1,3^\circ\text{C}/\text{час}$. Согласно расчетам градиент температуры на

фронте кристаллизации составлял $4\text{--}7^\circ\text{C}/\text{см}$, а скорость роста кристаллов – $1,8\text{--}2,5\text{ мм}/\text{час}$ (рис. 1, *a* и *б*, кривые 2).

В результате проведенных экспериментов было выращено два крупноблочных кристалла селенида галлия. Во втором случае получен более совершенный кристалл с меньшим количеством трещин и пор, с большими размерами однородных монокристаллических областей (рис. 2). При этом уровень коэффициентов поглощения обоих кристаллов был примерно одинаков. Кристаллы не были достаточно однородными, так как наблюдался разброс значений коэффициента поглощения ($0,5\text{--}3\text{ см}^{-1}$). При выращивании второго кристалла были обеспечены более благоприятные условия для формирования зародыша, так как начало ростовой ампулы было расположено ближе к области температур, соответствующих началу кристаллизации, и выдержано в течение нескольких часов. В первом эксперименте зарождение центра кристаллизации проходило в режиме охлаждения.

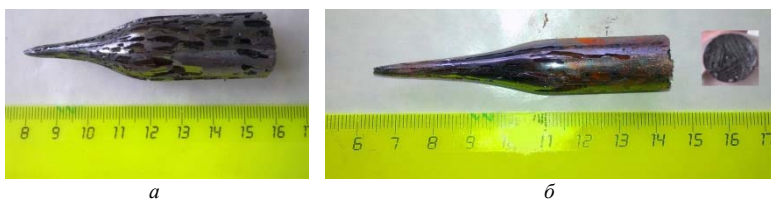


Рис. 2. Выращенные слитки селенида галлия: эксперимент № 1 (*a*), эксперимент № 2 (*б*)

На основе выполненной работы можно сделать следующие выводы. Получению более совершенных монокристаллов GaSe методом направленного градиента способствует применение более низких скоростей кристаллизации ($< 2\text{ мм}/\text{час}$) при более высоких значениях градиента на фронте кристаллизации ($4\text{--}7\text{ град}/\text{см}$). Важное значение для получения однородных монокристаллов имеют использование ампул с заостренной формой дна и длительная выдержка расплава при температурах, близких к температурам плавления GaSe.

Литература

1. Sarkisov S.Yu., Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kruchinin V.N., Berezная S.A., Korotchenko Z.V., Tolbanov O.P., Chernyshev A.I. Growth and optical parameters of GaSe:Te crystals // Russian Phys. J. 2010. Vol. 53, № 4. P. 346–352.

Исследование возможностей термического напыления тонких слоев Ga₂O₃ и GaSe на подложки из сапфира и селенида галлия

*М.К. Мамежанов, С.А. Березная, З.В. Коротченко,
Р.А. Редькин, С.Ю. Саркисов*

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: maksatmamezhanov@mail.ru

The study of possibilities for thermal deposition of Ga₂O₃ and GaSe thin films onto sapphire and gallium selenide substrates

*M.K. Mamezhanov, S.A. Bereznaya, Z.V. Korotchenko,
R.A. Redkin, S.Yu. Sarkisov*

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: maksatmamezhanov@mail.ru

Объемные кристаллы GaSe несколько десятков лет применяются в нелинейной оптике для генерации ИК- и терагерцового излучения. Тем не менее до настоящего времени не разработано технологии получения просветляющих покрытий на кристаллы GaSe, что связано с их низкой механической твердостью и плохой адгезией большинства используемых пленок. Ранее [1] нами было установлено, что в отличие от пленок SiO₂ и TiO₂, широко используемых для создания просветляющих покрытий, пленки Ga₂O₃ обладают хорошей адгезией к GaSe и не имеют тенденции к растрескиванию. Это делает перспективной разработку защитных и двуслойных просветляющих покрытий для селенида галлия с использованием этого соединения. В настоящей работе для нанесения слоев Ga₂O₃ использовалось термическое напыление. По этой же технологии исследована возможность нанесения слоев селенида галлия на поверхность подложки из лейкосапфира. Со времени открытия уникальных свойств графена идет поиск материалов с подобными свойствами, а также технологий получения нанослойных структур и устройств на их основе. Решение этих задач нужно для получения технологий будущего, для которых необходимы миниатюрные фотоприемники, преобразователи частоты, модуляторы оптического и ИК-излучения. В последние 3–4 года появился ряд работ, связанных с исследованием слоев селенида галлия нанометровой толщины. Было показано, что фоточувствительность и нелинейная восприимчивость второго порядка таких слоев существенно выше, чем у объемных кристаллов [2]. Выполненные в настоящей работе исследования получения поликристаллических пленок селенида галлия являются первым шагом к разработке технологии получения нанослоев GaSe.

Как известно, для однослойного просветляющего покрытия толщина d и показатель преломления n пленки должны удовлетворять условиям $(n_{\text{пленки}})^2 = n_{\text{GaSe}}$, $n_{\text{пленки}} \cdot d = \lambda/4$, где λ – рабочая длина волны. Показатель преломления GaSe в ИК области составляет порядка 2,7. Таким образом, Ga₂O₃, обладающий показателем преломления 1,8–2,1, не подходит для создания однослойных просветляющих покрытий для GaSe. В этой связи перспективными представляются многослойные покрытия, включающие нижний слой с хорошей адгезией, на который сверху можно наносить слои с необходимыми показателями преломления. Для двухслойных просветляющих покрытий нужно рассматривать пленки с показателями преломления и толщинами, обеспечивающими задержку в четверть длины волны. При этом должно выполняться условие $n_2 = (n_{\text{GaSe}} \cdot n_1^2)^{1/2}$, где n – показатель преломления, индексы 1 и 2 обозначают первый и второй слои. Таким образом, для первого слоя, наносимого непосредственно на подложку могут подходить некоторые фазы Ga₂O₃. Для изготовления внешнего слоя нужны материалы с показателями преломления порядка 1,35–1,45. Среди таких материалов можно рассматривать SiO₂.

Нанесение проводилось термическим испарением на свежесколотую поверхность GaSe в вакууме не хуже 10⁻⁶ Па на установке ВУП-4. Выбор температурно-временного режима напыления имеет решающее значение как для контроля толщины пленки, так и ее фазового состава, оптических свойств и морфологии ее поверхности. Толщина наносимых пленок контролировалась с помощью измерений на атомно-силовом микроскопе. В результате выяснено, что путем контроля длительности процесса испарения возможно контролировать толщину пленки с точностью до 20–35 нм.

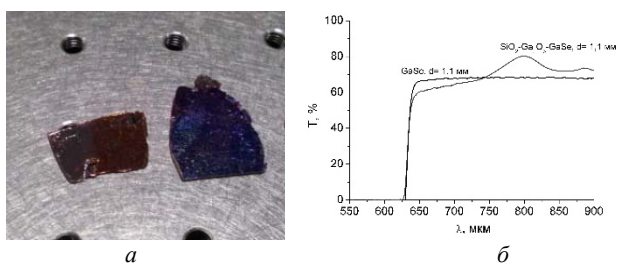


Рис. 1. Фотографии пластин GaSe с напыленными слоями (а) Ga₂O₃ (слева) и SiO₂ (справа); спектры пропускания структуры SiO₂–Ga₂O₃–GaSe и кристалла GaSe в ближней ИК области (б)

В качестве первой пары материалов для изготовления двуслойного покрытия были выбраны SiO₂ ($n = 1,45$) и Ga₂O₃. В первом эксперименте было запланировано получить минимум отражения на длине волны титан-

сапфирового лазера 800 нм. Для изготовления структуры на поверхность пластины из GaSe толщиной 1,1 мм наносился слой Ga₂O₃ толщиной около 90 нм. Далее на полученную пленку Ga₂O₃ методом магнетронного распыления на постоянном токе наносилась пленка SiO₂ толщиной ~ 140 нм. Напыление проводилось из кремниевой мишени в атмосфере смеси газов кислорода и аргона (30/70%). В результате была получена двуслойная пленка удовлетворительного структурного качества, значительно более высокого, чем удастся получить для пленки SiO₂, нанесенной непосредственно на GaSe (пример такой пленки с микротрещинами показан на рис. 1, а). Спектры пропускания образцов измерялись на спектрометре Ocean Optics USB 4000+ (Ocean Optics, США). При измерениях был обнаружен широкий максимум пропускания в районе длины волны 800 нм (рис. 1, б). Более качественные измерения требуют измерений на отражение, так как обратная сторона образца не имеет просветляющего покрытия. Видно увеличение пропускания структуры по сравнению с кристаллом GaSe без покрытия той же толщины. Погрешности в контроле толщины пленок, а также недостаточно высокий показатель преломления пленки Ga₂O₃ приводят к снижению эффективности покрытия.

Была проведена экспериментальная работа по термическому напылению слоев GaSe на подложки из лейкосапфира. Целью работы являлось получение плёнок толщиной в несколько четырехслойных пакетов. В эксперименте использовался порошок GaSe, полученный механическим измельчением кристалла GaSe. Эксперимент проводился на установке ВУП-4. Порошок массой 20–100 мг засыпался в лодочку, через которую пропускался ток высокого напряжения. Нагреваясь до высоких температур, порошок испарялся и оседал на заранее установленную сверху подложку. После эксперимента толщина слоев GaSe измерялась на атомно-силовом микроскопе. Измерения показали, что при массе навески 5 мг достигнуты толщины слоев порядка 10–15 нм.

Литература

1. *Bereznaya S.A., Zarubin A.N., Korotchenko Z.V., Prudaev I.A., Red'kin R.A., Sarkisov S.Yu, Tolbanov O.P.* Transmission spectra and generation of terahertz pulses in SiO₂-GaSe, TiO₂-GaSe, Ga₂O₃-GaSe and GaSe:S structures // Russian Phys. J. 2015. Vol. 58, № 8. P. 1181–1185.
2. *Hu P.A., Wen Z.Z., Wang L.F., Tan P.H., Xiao K.* Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors // ACS Nano. 2012. Vol. 6. P. 5988–5994.

Высокотемпературное осаждение Au на поверхность Si(111) с ультраширокими террасами

Г.И. Назариков

Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск
E-mail: nazgleb@gmail.com

High-temperature deposition of Au on Si(111) with an ultra-wide terraces

G.I. Nazarikov

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk
E-mail: nazgleb@gmail.com

Исследование атомных механизмов, характеризующих процессы поверхностной и объемной диффузии золота в кристаллическом кремнии, представляют значительный интерес как для развития теоретических моделей, так и для практического применения в области создания наноструктур на поверхности кремния. Методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ–ОЭМ) детально исследованы структурные и морфологические трансформации поверхности Si(111) при высокотемпературном осаждении золота. Метод СВВ ОЭМ позволяет проводить исследования атомных процессов, протекающих на атомно-чистой поверхности кристаллов, с высокими пространственным и временным разрешениями.

Для проведения экспериментальных исследований на поверхности образца Si(111) с помощью метода ионно-лучевого травления была создана лунка глубиной 1 мкм. После высокотемпературного отжига образца в сверхвысоковакуумной камере электронного микроскопа на дне лунки сформировались концентрические атомные ступени, ограничивающие широкие сингулярные террасы размерами до 200 мкм. Далее, на поверхность образца с сформированными широкими террасами проводилось осаждение золота при температуре подложки $T = 900^\circ\text{C}$ со скоростью $R = 0,05 \text{ МС/с}$. В процессе высокотемпературного осаждения на сингулярных террасах наблюдалось формирование 2D островков. Сравнение электронно-микроскопического контраста от атомной ступени и двумерного островка на ОЭМ изображении свидетельствует о том, что это островок кремния. Измерение высоты островка, проведенное с помощью атомно-силового микроскопа, показало, что высота островка сравнима с высотой атомной ступени, которая на поверхности Si(111) составляет 3,14 Å.

Следует отметить, что в работах, посвященных исследованию процессов низкотемпературного гомоэпитаксиального роста на поверхности

Si(111), были получены зависимости изменения площади 2D островков от времени, которые характеризовались степенной функцией с показателем $2/3$ [1]. В процессе эпитаксиального роста формирование 2D островков описывается диффузией атома кремния по поверхности с последующим встраиванием адсорбированных атомов в край ступени, ограничивающей островок. В данной работе были измерены временные зависимости размеров островков при осаждении золота. Показано, что изменение площади островка является линейной функцией от времени. Этот факт позволяет предположить, что атомный механизм формирования 2D островков отличается от механизма, описывающего процессы гомоэпитаксиального роста.

Согласно литературным данным процесс диффузии золота в объем кремния может быть описан с помощью так называемого kick-out механизма [2]. По этому механизму атом золота, диффундируя по междоузельным позициям, встраивается в кристаллическую решетку, вытесняя атом кремния из узловой позиции. В результате этого процесса происходит увеличение концентрации междоузельных атомов кремния. Возникающий градиент концентрации создает поток междоузельных атомов кремния из объема к поверхности. Таким образом, увеличение концентрации адатомов на поверхности Si(111) при осаждении золота может быть обусловлено стоком междоузельных атомов кремния на поверхность кристалла. Из измерения кинетики роста островков кремния определена концентрация вышедших на поверхность атомов кремния.

В данной работе из измерений кинетики роста островков кремния определена концентрация формирующихся на поверхности адатомов кремния, предложена модель, описывающая увеличение концентрации адатомов при осаждении золота на поверхность. В модели учитываются диффузия атомов золота в объем кремния, формирование междоузельных атомов кремния и их сток на поверхность. Проведены оценка потока атомов кремния на поверхность, образующихся согласно механизму «kick-out» на основании теории, описанной в работах [3], и сравнение теоретической оценки с результатами эксперимента.

Литература

1. Hibino H., Ogino C.-W.H.T., Tsong I.S.T. Decay kinetics of two-dimensional islands and holes on Si(111) studied by low-energy electron microscopy // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 245402-1-7.
2. Mathiot D. Gold, self-, and dopant diffusion in silicon // Phys. Rev. B. 1991 Vol. 45. P. 13345–13355
3. Косолюбов С.С. Структура и морфология поверхности кремния (111) при адсорбции кислорода и золота : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2008.

Исследование двумерных массивов нанокристаллов CdSe методом высокоразрешающей электронной микроскопии

А.А. Недомолкина, А.К. Гутаковский

Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск
E-mail: avgystina17@mail.ru

Study of two-dimensional arrays of cadmium selenide nanocrystals by high-resolution electron microscopy

A.A. Nedomolkina, A.K. Gutakovskii

Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk
E-mail: avgystina17@mail.ru

Научный интерес к полупроводниковым нанокристаллам (НК), получаемым методами химического синтеза, сохраняется на протяжении вот уже нескольких десятков лет. Исключительная гибкость и универсальность этих методов обуславливает широкий спектр применения получаемых наноструктур начиная с оптоэлектронных систем и заканчивая биологическими маркерами [1]. Преимуществом нанокристаллов по сравнению с органическими являются их высокая яркость и фотостабильность, а также узкий, симметричный пик эмиссии. Длина волны излучения нанокристаллов строго зависит от их размеров и химического состава, при этом для возбуждения всех цветов видимого диапазона достаточно одного источника излучения. Такие уникальные свойства делают нанокристаллы идеальными флуорами для многоцветной детекции биологических объектов и электролюминесцентных устройств с перенастраиваемой длиной излучения. Зависимость энергии оптических переходов в нанокристаллах от размеров открывает возможность развития новейших люминесцентных материалов, а также привлекает внимание с точки зрения теоретической физики [2, 3]. Селенид кадмия (CdSe) является одним из наиболее перспективных материалов, поскольку оптический диапазон флуоресценции его нанокристаллов находится в видимой области спектра: от голубого ($d_{\text{CdSe}} \sim 2$ нм) до красного ($d_{\text{CdSe}} \sim 6$ нм).

В рамках настоящей работы с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) были исследованы атомное строение и морфология отдельных нанокристаллов и нанопластин селенида кадмия и их двумерных массивов на углеродных подложках, а также нанопластин CdSe-CdS со структурой ядро-корона. Нанокристаллы CdSe и нанопластины CdSe-CdS были получены методом коллоидного синтеза.

Для формирования однородных массивов НК контролируемой пространственной плотности использовался оригинальный метод на основе технологии Ленгмюра-Блоджетт. ВРЭМ исследования выполнены на

электронном микроскопе JEOL-4000 EX при ускоряющем напряжении 400 кВ, обладающем разрешающей способностью по точкам 0.16 нм. Для цифровой обработки экспериментальных ВРЭМ изображений использован пакет программ Digital Micrograph (GATAN).

Показано, что использование технологии Лэнгмюра–Блоджетт позволяет формировать двумерные массивы НК CdSe при толщине пленки ЛБ не более 2 монослоев. При этом степень покрытия поверхности подложки приближается к единице. При толщинах более 2 монослоев наблюдаются агрегация НК и наложение их друг на друга.

Коллоидные нанокристаллы и нанопластины CdSe формируются, как с кубической (сфалерит), так и с гексагональной (вюрцит) кристаллической решеткой. Средний размер нанокристаллов CdSe составляет 5 нм, что совпадает с ожидаемыми значениями, задаваемыми условиями синтеза. Дисперсия по размерам не превышает 1 нм.

Впервые визуализировано атомное строение ядра CdSe и короны CdS в нанопластинах CdSe-CdS и показано, что ядро и корона имеют одинаковый тип кристаллической решетки, либо кубический, либо гексагональный, в пределах одной пластины.

Полученные экспериментальные результаты будут использованы для оптимизации технологии синтеза и нанесения нанокристаллов, а также для интерпретации данных оптического поглощения и фотолюминесценции для этих систем.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноструктуры» при поддержке Российского научного фонда (проект № -22-00143).

Литература

1. Баранов А.В., Маслов В.Г., Орлова А.О., Федоров А.В. Практическое использование наноструктур : учеб. пособие. СПб. : НИУ ИТМО, 2014. 102 с.
2. Jie Zeng, Xiaoqing Wang, Hou J.G. Colloidal hybrid nanocrystals: synthesis, properties, and perspectives // Nanocrystal. 2011. P. 85–111.
3. Debasis Bera, Lei Qian, Teng-Kuan Tseng, Paul H. Holloway Quantum dots and their multimodal applications: a review // Materials. 2010. Vol. 3. P. 2260–2345.

Особенности переноса протонов в композитах $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6/\text{KH}_2\text{PO}_4$

А.С. Неустроев, Д.А. Захарьевич
ФГБОУ ВПО «ЧелГУ», 454001, г. Челябинск
E-mail: neustroevas@ya.ru

On the proton transfer in composite $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6/\text{KH}_2\text{PO}_4$

A.S. Neustroev, D.A. Zakharyevich
Chelyabinsk State University, 454001, Chelyabinsk
E-mail: neustroevas@ya.ru

Композиты кристаллическая полисурьмяная кислота (ПСКК) / дигидрофосфат щелочного металла (KDP, NaDP) обладают протонной проводимостью [1–3], превышающей на 1,5–2 порядка протонную проводимость чистой ПСКК, которая является известным и хорошо изученным низкотемпературным протонным проводником [4]. Это явление связывали с образованием особого слоя на границе двух фаз, строение которого способствует быстрому протонному переносу. Предположение было основано на концентрационной зависимости проводимости композитов: она имеет максимум при содержании дигидрофосфата, близком к 15 об. %, что соответствует порогу перколяции для граничных слоев. При увеличении содержания дигидрофосфата выше этой величины происходит падение проводимости вследствие кристаллизации фосфатного слоя, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа. Наличие в образце двух подсистем с быстрым протонным переносом (в данном случае объем ПСКК и граничная область, интерфейс) можно установить методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на протонах, кроме того, различие кинетических параметров переноса в подсистемах должно отражаться на температурных зависимостях проводимости композитов. В данной работе приводятся результаты исследований композитов $(1-x)$ ПСКК/ x KH_2PO_4 (KDP) методом импульсного ЯМР и измерений электропроводности на переменном токе в интервале температур 30–140°C.

Температурные зависимости проводимости всех исследованных образцов имеют схожий вид (рис. 1). При первом нагреве наблюдается максимум при температурах, связанных с частичной дегидратацией. При охлаждении проводимость монотонно уменьшается, однако температурная зависимость не описывается одиночной экспоненциальной функцией во всем интервале температур, в отличие от ПСКК и других кристаллических ионных проводников. В то же время при температурах ниже ~80°C зависимость проводимости в логарифмических координатах хорошо аппроксимируется прямой линией, что позволяет оценить энергию активации.

Можно предположить что изменение характера зависимости вблизи 80°C связано с некоторым изменением механизма проводимости.

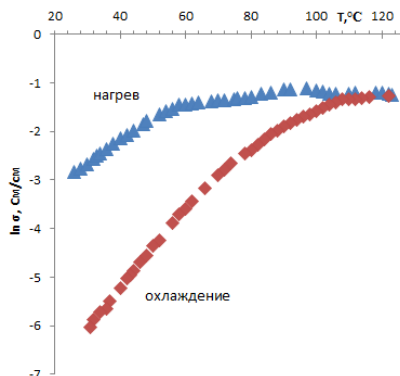


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости композита 0,8H₂Sb₂O₆/0,2KH₂PO₄

По данным импульсной ЯМР-спектроскопии, в зависимости от температуры и содержания воды в образцах спад ядерной намагниченности содержит от одной до трех компонент (рис. 2).

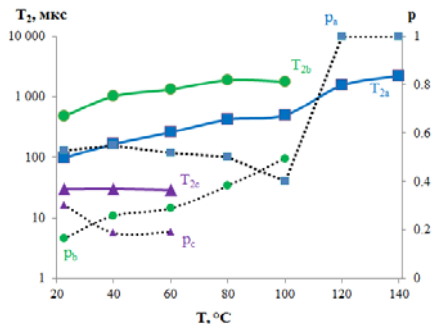


Рис. 2. Температурная зависимость времен спин-спиновой релаксации и намагниченностей компонент композита 0,8H₂Sb₂O₆/0,2KH₂PO₄

По временам спин-спиновой релаксации две компоненты можно отнести к сигналам от ПСКК и фосфата, а третья имеет время спин-спиновой релаксации, значительно (в разы) превышающее его величину для чистой ПСКК. Интенсивность компоненты с малым временем релаксации (25 мкс) монотонно уменьшается с увеличением температуры вплоть до исчезновения для образцов с долей фосфата не более 20% при температурах выше 80°C, при этом

время релаксации не зависит от температуры, что позволяет отнести ее к релаксации намагниченности протонов в слое фосфата. Времена релаксации двух других компонент составляют несколько сотен микросекунд при комнатной температуре, что соответствует высокой подвижности протонов. Одну из них можно отнести к релаксации в объеме зерна ПСКК, величина времени релаксации и его температурная зависимость близки к данным [3]. Вторая «быстрая» компонента, очевидно связана с релаксацией намагниченности протонов в интерфейсе. При изменении температуры происходит перераспределение намагниченности между этими подсистемами. При температурах до 80°C происходит увеличение намагниченности «быстрой» компоненты, соответствующей протонам интерфейса за счет уменьшения намагниченности компоненты с малым временем релаксации. При дальнейшем росте температуры для образцов с объемной долей фосфата менее 30%, происходит «вырождение» релаксационной кривой, так что она описывается одиночной экспоненциальной функцией.

Таким образом, при увеличении температуры от комнатной до 80°C происходит «плавление» слоя фосфата с переходом всех протонов в высокоподвижное состояние, а затем объединение протонных подсистем интерфейса и объема зерен ПСКК за счет быстрого обмена протонов. Это позволяет объяснить наблюдаемый ход температурных зависимостей проводимости композитов. При температурах до 80°C протонная проводимость обусловлена последовательным переносом через объем зерна ПСКК и интерфейс, энергия активации при этом равна сумме энергий активации эти двух процессов. После «плавления» слоя фосфата становится возможным перенос через интерфейсы, вследствие чего энергия активации становится равной энергии активации интерфейса, что приводит к наблюдаемому изменению наклона температурных зависимостей проводимости. Наконец, при объединении протонных подсистем зерен ПСКК и интерфейса происходит дальнейшее уменьшение энергии активации проводимости, по-видимому, за счет исчезновения оставшихся зернограничных барьеров для протонного переноса.

Литература

1. *Zakharyevich D.A., Neustroev A.S.* Proton Conduction through Interface Phase of CPAA/KDP Composites // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2010. Vol. 1256E. 1256-N16-42
2. *Неустроев А.С., Захарьевич Д.А.* Диэлектрические свойства композитов полисульфамная кристаллическая кислота-фосфат // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 5. С. 512–516.
3. *Неустроев А.С., Захарьевич Д.А.* Диэлектрическая релаксация в композитах полисульфамная кристаллическая кислота-дигидрофосфат калия в диапазоне частот 0,1–300 кГц // Вестник Челябинского государственного университета. 2015. № 7 (362). Физика. Вып. 20. С. 30–32.
4. *Бурмистров В.А., Чернов В.М., Валеев Р.И., Адрианова Н.Е.* Перенос протонов в гидрате пентаоксида сурьмы // Неорганические материалы. 1998. Т. 34, № 5. С. 1–4.

Влияние конструкции активной области AlGaInP светодиодов на низкотемпературные вольт-амперные характеристики

В.Л. Олейник¹, И.А. Прудаев²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск

²Лаборатория функциональной электроники, Томский государственный университет, 634050, г. Томск
E-mail: dozorx777@gmail.com

Influence of the active region structure of AlGaInP LED on low-temperature current-voltage characteristics

V.L. Oleynik¹, I.A. Prudaev²

¹ National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

²Functional Electronics Laboratory, Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: dozorx777@gmail.com

А³В⁵ светодиоды из AlGaInP излучают в видимом диапазоне от зелено-желтой до красной длины волны [1]. Несмотря на массовость производства этих светодиодов (внешний квантовый выход промышленных образцов достигает 40–60% [Там же]), влияние температуры на механизмы формирования прямых ветвей вольт-амперных характеристик (ВАХ) еще плохо изучено. ВАХ светодиодов из AlGaInP имеют сложную форму, вызванную воздействием двух механизмов рекомбинации при $T = 210\text{--}390$ К [2]. Также было заявлено, что при плотностях тока $j > 0,2\text{--}0,4$ А/см² наблюдается ограничение тока, что, возможно, связано с сопротивлением контактов или пассивных областей светодиодов [2, 3].

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследования ВАХ двух красных светодиодов с разным количеством квантовых ям (10 и 20). Подробная конструкция светодиодных структур описана в [4]. Площадь светодиодного кристалла 1 мм², ширина квантовой ямы ~ 7 нм, а толщина барьера ~ 10 нм. Активные области двух светодиодных образцов не были легированы (*i*-тип). Измерения проводились в статическом и импульсном режимах при температурах $T = 17\text{--}350$ К с использованием криостата Janisc CCS-300S/204 НТ, источника-измерителя Keithley 2636, осциллографа LeCroy104Xs.

На рис. 1 показано семейство ВАХ для светодиодов с различным количеством квантовых ям при температурах 17–100 К. Обнаружено, что прямые ветви ВАХ определяются безызлучательной и излучательной рекомбинацией носителей заряда, что соответствует предыдущим результатам [2]. При низких температурах ($T < 100\text{--}150$ К) наблюдается 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:

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

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

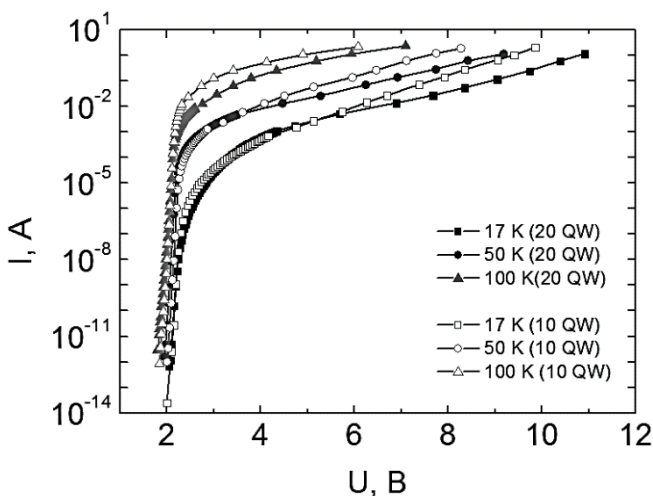


Рис. 1. Низкотемпературные ВАХ светодиодов из AlGaInP с различным числом квантовых ям

Рассмотрим влияние количества квантовых ям на характеристики светодиодов. При увеличении толщины активной области эффект ограничения тока становится сильнее (см. рис. 1), что позволяет сделать вывод о некорректности использования модели $p-i-n$ -диода для описания ВАХ при низких температурах. Экспериментально установлено, что увеличение количества квантовых ям в активной области в два раза приводит к повышению силы тока, протекающего через структуру, и увеличению выходной оптической мощности в 1,5–2 раза. Полученные результаты можно частично описать с привлечением модели двойной гетероструктуры (для $T > 100$ К), в которой толщина узкозонного слоя (активная область исследуемых светодиодов) сопоставима с диффузионной длиной носителей заряда [5].

Согласно диффузионной модели переноса в двойной гетероструктуре уменьшение толщины узкозонного слоя должно приводить к увеличению

концентрации носителей заряда в нем при той же плотности тока [5]. Данный эффект, который называется электронным ограничением, приводит к следующему выражению для ВАХ:

$$j \approx d \cdot \exp\left(\frac{eU}{kT}\right),$$

где d – толщина узкозонного слоя.

Полученный в эксперименте результат не только качественно, но и количественно совпадает с выражением для ВАХ. Это указывает на то, что транспорт носителей между квантовыми ямами не ограничивается барьерами и электроны могут беспрепятственно переходить из одной КЯ в другую за счет туннелирования или термической активации при комнатной температуре.

Эксперимент показывает, что снижение температуры приводит к росту сопротивления активной области (МКЯ), так как увеличение количества квантовых ям приводит к уменьшению тока на третьем участке ВАХ при одинаковых напряжениях. Данный эффект является обратным эффекту электронного ограничения и может быть объяснен с учетом снижения вероятности термической активации из КЯ по отношению к вероятности туннелирования. Очевидно, что при низких температурах перенос носителей между КЯ обусловлен туннелированием.

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., 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.
5. *Елицеев П.Г.* Введение в физику инжекционных лазеров. М. : Наука, 1983. 296 с.

Характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок Au/SnO₂:Sb, Au, Ni

А.В. Алмаев, Н.К. Максимова, В.Н. Пнёв

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: almaev_alex@mail.ru

Characteristics of hydrogen sensors based on thin films Au/SnO₂:Sb, Au, Ni

A.V. Almaev, N.K. Maksimova, V.N. Pnev

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: almaev_alex@mail.ru

В настоящей работе представлены исследования характеристик сенсоров водорода на основе тонких пленок диоксида олова с введенным в объем пленок добавками золота и никеля и с добавкой золота на поверхности пленок Au/SnO₂:Sb, Au, Ni. Выбор данного направления работ обусловлен необходимостью разработок селективных и быстродействующих сенсоров водорода. Кроме того, актуальной задачей является установления роли добавок Ni при детектировании газов сенсорами на основе тонких пленок SnO₂. Ранее [1] было установлено, что сенсоры на основе тонких пленок Au/SnO₂:Sb, Au обладают низким рабочим сопротивлением и селективностью к водороду, также к одному из преимуществ таких приборов можно отнести относительно слабую зависимость проводимости от влажности окружающей среды.

Пленки Au/SnO₂:Sb,Au,Ni были получены методом магнетронного распыления мишени, состоящей из сплава Sn и Sb (Sb – 0,49 ат.%) на постоянном токе. Для введения добавок в объем пленок на поверхности мишени размещали кусочки соответствующего металла. На основе специальных исследований определено оптимальное отношение S_m/S_{Sn} , где S_m – площадь кусочков металла, S_{Sn} – площадь распыляемой части мишени, которое позволяет направленно влиять на свойства сенсоров. Для исследуемых образцов из обеих серий $S_{Au}/S_{Sn}=3\times 10^{-3}$ и $S_{Ni}/S_{Sn}=3\times 10^{-3}$. На поверхность пленок тем же методом магнетронного напыления на постоянном токе напыляли дисперсные слои Au. Для исследований использовались сенсоры из двух серий на основе пленок Au/SnO₂:Sb, Au, Ni. На поверхности пленок серии (i) золото меньше, чем на поверхности пленок серии (ii). Имеющаяся технология не позволяет определить точное содержание Au на поверхности пленок. Для пленок серии (i) золото напылялось 10 с, а для серии (ii) – 30 с.

Введение в объем пленок SnO_2 добавок Ni приводит к значительному росту сопротивления сенсоров в атмосфере чистого воздуха R_0 . Так для пленок $\text{Au/SnO}_2\text{:Sb, Au}$ R_0 при температуре $T = 300 \text{ K}$ составляет $0,25 \text{ МОм}$, для пленок серии (i) – $1,6 \text{ ГОм}$, серии (ii) – $2,5 \text{ МОм}$. Увеличение содержания золота на поверхности приводит к понижению R_0 . Высокое сопротивление пленок (i) и (ii) вызвано тем, что введение Ni приводит к образованию глубоких уровней, локализованных в запрещенной зоне полупроводника. Энергии активаций этих уровней, вычисленные по температурной зависимости R_0 , для пленок серии (i) составляют $0,20$ и $0,70 \text{ эВ}$, для пленок серии (ii) – $0,23$ и $0,45 \text{ эВ}$. К тому же из литературных источников [2] известно, что добавка никеля приводит к росту поверхностной плотности хемосорбированного кислорода, увеличение которого приводит к повышению R_0 и отклика сенсоров, так как хемосорбированные на поверхности атомы кислорода являются центрами адсорбции для восстановительных газов. Откликом сенсора называется отношение G_1/G_0 , где G_1 – проводимость сенсора при воздействии газа, G_0 – проводимость сенсора в атмосфере чистого воздуха. Температурная зависимость отклика на воздействие 100 ppm H_2 для сенсоров серий (i) и (ii) изображена на рис. 1. Сенсоры с пониженным содержанием Au на поверхности имеют более высокий отклик в диапазоне рабочих температур $550\text{--}800 \text{ K}$, чем сенсоры серии (ii). Температура, при которой наблюдается максимальный отклик на водород T_{max} , соответствует 773 K .

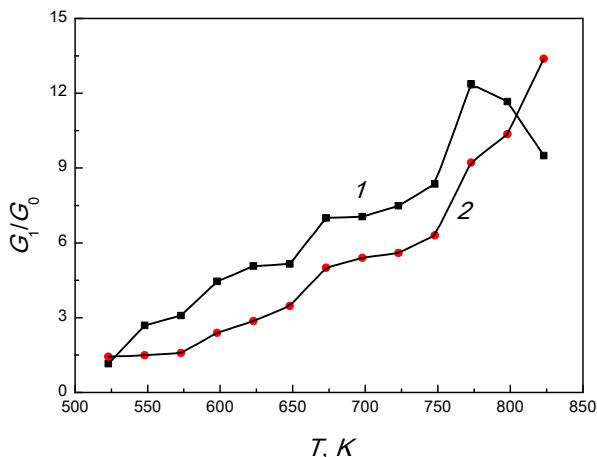


Рис. 1. Температурная зависимость отклика сенсоров на воздействие 100 ppm водорода серии (i) – кривая 1, и сенсоров серии (ii) – кривая 2

Для сенсоров серии (ii) имеет место монотонный рост G_1/G_0 при увеличении T , что характерно для сенсоров на основе $\text{Au/SnO}_2\text{:Sb, Au}$.

Температура технологического отжига сенсоров $T_{отж}$ составляла 723 K; при рабочих температурах, превышающих $T_{отж}$, проявляются процессы, ведущие к изменению параметров сенсоров, уменьшается G_1/G_0 . Для предотвращения дрейфа характеристик сенсоров в качестве рабочей температуры приборов можно выбрать $T = 698$ K. На рис. 2 изображена концентрационная зависимость G_1/G_0 сенсоров водорода при $T = 698$ K.

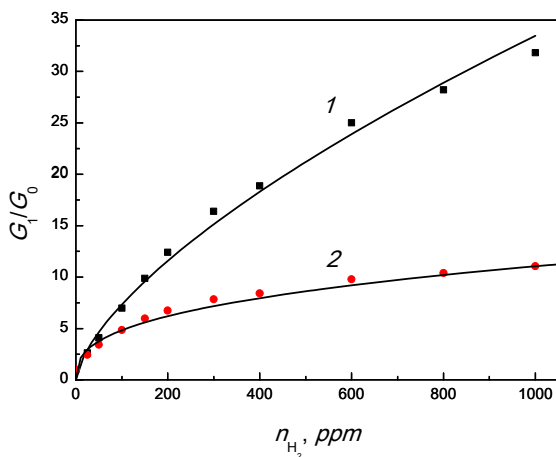


Рис. 2. Концентрационная зависимость отклика сенсоров на воздействие водорода серии (i) – кривая 1, и сенсоров серии (ii) – кривая 2

При увеличении концентрации водорода n_{H_2} рост отклика происходит по сублинейному закону, что соответствует преобладанию в пленках серий (i) и (ii) канального механизма проводимости [1]. При всех задаваемых n_{H_2} G_1/G_0 сенсоров серии (i) превышает G_1/G_0 сенсоров серии (ii). Данная ситуация обусловлена тем, что Au не обладает каталитическими свойствами, увеличение содержания Au на поверхности приводит к уменьшению поверхностной плотности хемосорбированного кислорода [2].

Литература

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // ФТП. 2012. Т. 46, № 6. С. 820–828.
2. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 10. С. 917–941.

Модель полимеризации органической массы угля

А.Н. Порохнов

Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово

E-mail: porohnov@gmail.com

Model polymerization of organic mass of coal

A.N. Porohnov

Kemerovo state University, 650043, Kemerovo

E-mail: porohnov@gmail.com

Теоретические знания о структуре ОМУ, процессе переработки углей топливного и нетопливного назначения, о превращениях, которые претерпевает уголь на всех стадиях процесса, необходимы для оптимального использования угля. В связи с этим основные задачи теоретических исследований сводятся к установлению взаимосвязи структуры и свойств углей, выявлению закономерностей изменения свойств углей в ряду метаморфизма, научно-обоснованной интерпретации результатов физико-химических исследований молекулярной структуры и надмолекулярного строения на основе современных представлений о строении вещества.

Целью данного исследования является построение димера и тримера органической массы угля на основе полученной ранее структурной единицы ОМУ. Следует отметить, что впервые будет изучаться межмолекулярное взаимодействие при получении модели ОМУ. В свою очередь, это позволяет выйти на физические свойства углей, ведь, как известно, они следуют именно из межмолекулярного взаимодействия.

Методы компьютерного моделирования используются для анализа структуры и физико-химических свойств макромолекул ОМУ и имеют существенные преимущества, которые заключаются даже не столько в экономических затратах, сколько в фундаментальном понимании характера взаимодействий различной природы (ковалентная, донорно-акцепторная, водородная, Ван-дер-ваальсовая связь и т.д.).

В работе используется теория функционала плотности (DFT) – один из наиболее универсальных методов в вычислительной физике и химии. Расчет проводился в программном пакете Firefly [1] с использованием функционалов плотности SLYP и B3LYP, а также базисного набора MINI на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием КемГУ.

Следует отметить, что при получении структуры димера и тримера

$$E_{\text{DFT-D3}} = E_{\text{KS-DFT}} - E_{\text{disp}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{disp}}^{D3(BJ)} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + [f(R_{AB}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + [f(R_{AB}^0)]^8} \quad (2)$$

где $f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2$. ОМУ необходимо учесть межмолекулярное взаимодействие, а традиционные подходы DFT плохо моделируют слабые дисперсионные взаимодействия. Поэтому была использована одна из перспективных методик, так называемая техника С. Grimme – DFT-D. В основе этого метода лежит аддитивная схема расчета энергии: добавление дисперсионного корректирующего члена к энергии, полученной в приближении DFT ($E_{\text{DFT-D}}$) (1). Для учета межмолекулярного взаимодействия в данном случае решено было использовать одну из последних моделей, считающуюся наиболее точной, – DFT-D3(BJ). В данном случае дисперсионная составляющая энергии вычисляется по формуле (2), где $s_6 = 0,418$; $a_1 = s_{r,6} = 0,0$; $s_8 = 0,25$; $a_2 = 5,65$ [2]. S_6 устанавливает соответствие для GGA и гибридных функционалов, s_8 используется для улучшения коррекции отталкивающего поведения на коротких и средних расстояниях обменного функционала, a_1 и a_2 – свободные параметры системы для BJ (Becke and Johnson). C_n^{AB} – усредненный коэффициент дисперсии n-го порядка для атома пары AB и R_{AB} – их межатомное расстояние, а R_{AB}^0 – радиус отсечки для соответствующих атомов.

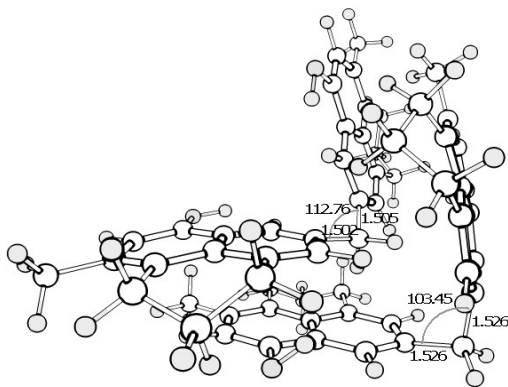


Рис. 1. Димер ОМУ

На основе полученной 3D модели среднестатистической структурной единицы ОМУ [3] были построены 3D модели димера и тримера, получение которых является необходимым шагом, без которого нельзя выйти на

физические свойства структуры, так как именно межмолекулярное взаимодействие и определяет физические свойства объекта. В полученных нами структурах димера (см. рис. 1) и тримера ОМУ характерные углы и длины связей, отмеченные у структурной единицы, незначительно изменились. Для димера они составили: $112,76^\circ$, $1,502 \text{ \AA}$ и $1,505 \text{ \AA}$; $103,45^\circ$, $1,526 \text{ \AA}$ и $1,526 \text{ \AA}$. Для примера: $114,81^\circ$, $1,511 \text{ \AA}$ и $1,505 \text{ \AA}$; $116,97^\circ$, $1,501 \text{ \AA}$ и $1,502 \text{ \AA}$; $104,70^\circ$, $1,529 \text{ \AA}$ и $1,528 \text{ \AA}$.

Была определена энергия связи для димера и тримера, которая составила $-0,1904 \text{ а.е.}$ ($1 \text{ а.е.} = 27,21 \text{ эВ}$; $499,8951 \text{ кДж/моль}$) и $-0,4005 \text{ а.е.}$ ($1051,5126 \text{ кДж/моль}$) соответственно.

Можно отметить вклад межмолекулярного взаимодействия в энергию связи, который составил для димера (D2) и тримера (T3) соответственно 4,3 и 6,8 эВ.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что получение твердой фазы угля с использованием приведенной молекулярной модели ОМУ принципиально возможно.

Литература

1. *Alex A. Granovsky*. Firefly version 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/fire-fly/index.html>
2. *Grimme S., Ehrlich S., Goerick L.* Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory // *Journal of Computational Chemistry*. 2011. V. 32. P. 1456–1465.
3. *Порохнов А.Н., Журавлев Ю.Н.* Компьютерное моделирование структурных фрагментов органической массы угля // *Вестник Кемеровского государственного университета*. 2014. Т. 2, № 4(60). С. 133–137.

Исследование методами теории функционала плотности электронной структуры высокоэнергетических материалов

Т.Л. Празян

Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово

E-mail: Prazyan.tigran@yandex.ru

A study of the electronic structure of high-energy materials by methods of density functional theory

T.L. Prazyan

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo

E-mail: Prazyan.tigran@yandex.ru

Для поиска новых кандидатов в высокоэнергетические материалы очень важно предсказывать свойства и характеристики предлагаемых структур. Основной целью настоящего исследования послужил поиск с помощью методов компьютерного моделирования оптимальной методики по расчету скорости и давления детонации, а также чувствительности к удару [1].

Данное исследование осуществлялось с использованием программного пакета CRYSTAL09 [2], метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) и теории функционала плотности DFT. Был применен гибридный функционал B3LYP. Базисные наборы [3], использовавшиеся при расчетах: C_6-21G*, H_3-1p1G, N_6-31d1G, O_6-31d1.

Исследуемыми объектами представляются как широко известные и использующиеся взрывчатые вещества (ВВ): C₂N₄H₂O₃ (β-NTO), C₆N₁₂H₆O₁₂ (ε-CL-20), C₂N₄H₄O₄ (FOX-7), C₄N₈H₈O₈ (HMX), CNH₃O₂ (NM), C₅N₄H₈O₁₂ (PETN), C₃N₆H₆O₆ (RDX), C₆N₆H₆O₆ (TATB), C₇N₃H₅O₆ (TNT), на которых производится отладка методики, так и новые малоизученные: C₃N₅H₃O₄, C₄N₄H₆O₁₂ (ETN), C₆N₅H₃O₆ (TNDP), из которых осуществляется получение и прогнозирование теоретических результатов.

Для изучения электронных свойств – энергетических спектров, распределения электронной плотности, электростатического потенциала – были использованы экспериментальные данные для кристаллических структур.

В работе проведен поиск зависимостей скорости и давления детонации, а также чувствительности к удару H 50% (см) от различных дискрипторов: химической энергии детонации Q (кДж/моль), которая рассчитывается по формуле

$$Q \left(\frac{kJ}{mol} \right) = - \frac{\Delta H_f^0(\text{product}) - \Delta H_f^0(\text{explosive})}{M(\text{explosive})},$$

средней молекулярной массы M_{ave} (г/моль), числа газообразных продуктов детонации на грамм взрывчатого вещества N (моль/г), плотности ρ (г/см³), ширины запрещенной зоны E_g (эВ), дисперсионной поправки E_{disp} (кДж/моль), усредненного заряда всех нитрогрупп, Q_{NO_2} (е⁻), содержащихся во взрывчатых веществах. В табл. 1 представлены полученные значения дискрипторов.

Таблица 1

Дискрипторы для ряда ВВ

Дескриптор	TNT	RDX	TATB	PETN	HMX	ε-CL-20	FOX-7
Q	884,79	1197,47	968,57	868,30	847,92	1059,37	568,89
M_{ave}	23,111	27,213	27,213	30,413	27,200	31,111	27,213
N	0,025	0,034	0,029	0,032	0,034	0,031	0,034
ρ	1,712	1,857	1,937	1,845	1,961	2,085	1,94
E_g	4,453	5,573	3,983	6,422	5,357	5,554	3,741
E_{disp}	359,18	378,24	420,7	500,08	506,96	583,48	244,26
Q_{NO_2}	-0,354	-0,148	-0,526	0,064	-0,172	-0,096	-0,484

Для скорости и давления детонации были получены формулы (1) и (2). Для чувствительности к удару была найдена зависимость от ширины запрещенной зоны E_g и усредненного заряда нитрогрупп в молекулах кристаллов и, таким образом, получена полуэмпирическая формула (3) для расчета чувствительности к удару кристаллов взрывчатых веществ.

$$D = 161,0578 * N^{3,5} * M_{ave}^{1,5} * Q^{\frac{1}{8}} * \rho^3 + 6,2038, \quad (1)$$

$$P = 628,4131 * 10^{-6} * N^2 * M_{ave}^{3,5} * Q^{\frac{1}{3}} * \rho^5 + 16,4942, \quad (2)$$

$$H50\% = 367,425 * e^{-0,197 * E_g} + 0,294 * e^{21,194 * Q_{NO_2}} - 91,799. \quad (3)$$

В табл. 2 представлены сводные значения отклонения скорости и давления детонации, а также чувствительности к удару от экспериментальных данных [4–9].

Таблица 2

Скорость, давление детонации и чувствительность к удару

Величина	Показатель	FOX-7	RDX	ε-CL-20	TATB
D, км/с	Эксп. [4–8]	8,869	8,7	9,38	7,86
	Теор.	8,81	8,71	9,31	7,84
P, ГПа	Эксп. [4–8]	34,5	34,5	–	31,5
	Теор.	33,62	34,13	56,74	31,51
H 50%, см	Эксп. [9]	126	24	16	490
	Теор.	125,72	31,24	31,58	178,61

ETN, $C_3N_5H_3O_4$ и TNDP – малоизученные перспективные взрывчатые вещества, детонационные характеристики которых имеют предсказательный характер. Их скорость и давление детонации равны соответственно: 8,7 км/с, 43,47 ГПа; 7,77 км/с, 29,07 ГПа; 7,37 км/с, 31,64 ГПа, а чувствительность к удару составила 14,4 см; 125,77 см и 46,84 см соответственно. При более детальном экспериментальном исследовании выбранных энергетических материалов будет проведен анализ предложенных расчетных моделей.

Литература

1. Празян Т.Л., Журавлев Ю.Н. Исследование физико-химических свойств ряда взрывчатых веществ методами компьютерного моделирования // Вестник КемГУ. 2014. № 4 (60). Т. 2. С. 137–144.
2. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. CRYSTAL09 User's Manual. Torino : University of Torino, 2010.
3. CRYSTAL Basis Sets Library. URL: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html (дата обращения: 20.03.2016).
4. Keshavarz M.H., Moftad R.T., Alamdari R.F., Moghadasb M.H. et al. Velocity of detonation at any initial density without using heat of formation of explosives // Journal of Hazardous Materials. 2006. № A137. P. 1328–1332.
5. Meyer R., Köhler J., Homburg A. Explosives. 6th ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2007.
6. Dong H.S., Zhou F.F. High Energy Detonators and Correlative Performances. Beijing : Science Press, 1989.
7. Mader C.L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants. FL, Raton : CRC Press, Boca, 1998.
8. Sikder A.K., Maddala G., Agrawal J.P. et al. Important Aspects of Behavior of Organic Energetic Compounds // J. Hazard. Mater. 2001. № A84. P. 1–26.
9. Rice B.M., Hare J.J. A Quantum Mechanical Investigation of the Relation between Impact Sensitivity and the Charge Distribution in Energetic Molecules // J. Phys. Chem. A. 2002. № 106. P. 1770–1783.

**Влияние облучения высокоэнергетическими
электронами на спектры оптического поглощения
кристаллов GaSe**

Р.А. Редькин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: ruseg89@mail.ru

**The influence of high-energy electron irradiation on optical
absorption spectra of GaSe crystals**

R.A. Redkin

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk

E-mail: ruseg89@mail.ru

Селенид галлия является одним из широко используемых нелинейно-оптических кристаллов. В ряде исследований, опубликованных ранее, изучено влияние легирования и облучения на свойства кристаллов GaSe [1–3]. В настоящей работе исследовались спектры оптического поглощения кристаллов GaSe, облученных электронами с энергией 9 МэВ. Ранее на спектрах поглощения таких кристаллов нами были обнаружены полосы поглощения в области прозрачности GaSe [4]. В настоящей работе проведен анализ полученных спектров поглощения с использованием отдельных упрощенных моделей.

Электронное облучение кристаллов дозой до $\Phi = 10^{18}$ см⁻² производилось на ядерном реакторе НИФХИ им. Карпова (Обнинск, Россия). Оптические спектры были измерены с помощью USB-спектрометра 4000+ (Ocean Optics, США) в спектральном диапазоне 350–1 050 нм. Низкотемпературные измерения проводились с использованием криостата замкнутого цикла CCS-300S / 204-НТ (Janis, США).

На оптических спектрах облученных электронами кристаллов GaSe в области прозрачности были обнаружены две полосы поглощения, интенсивности которых возрастают с увеличением дозы облучения. Вид спектра с полосами поглощения для образца, облученного максимальной дозой электронов, и его эволюция с понижением температуры представлен на рис. 1. Выявленные спектральные особенности не наблюдались ранее в облученных GaSe, но аналогичные спектры были обнаружены для кристаллов GaS, облученных нейтронами [5]. Авторы [5] предполагают, что данные особенности спектра связаны с формированием пар Френкеля в результате ядерных реакций, а спектральная ширина полос поглощения объясняется влиянием кулоновского взаимодействия ионизированных вакансий и междоузельных атомов. В работе [4] нами предпринята попытка аппроксимиро-

вать полученные экспериментальные спектры поглощения с использованием модели Луковского [6]. Такая аппроксимация не позволяла добиться совпадения экспериментальных и модельных кривых при всех значениях температур. В настоящей работе аппроксимация выполнена с использованием гауссиан (по аналогии с работой [5]) и формулы для поглощения при прямых межзонных переходах (в GaSe не прямой переход лишь незначительно меньше по энергии, чем прямой).

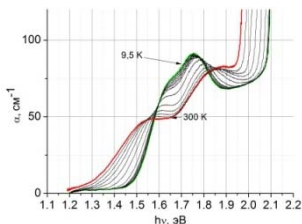


Рис. 1. Температурная зависимость спектра поглощения кристалла GaSe, облученного электронами с дозой 10^{18} см^{-2}

В результате формула для аппроксимации спектральной зависимости коэффициента поглощения имела вид

$$\alpha(h\nu) = A_1 \exp\left(-\frac{(h\nu - E_1)^2}{b_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{(h\nu - E_2)^2}{b_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{(h\nu - E_3)^2}{b_3}\right) + A_4 (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны GaSe при данной температуре.

Результаты аппроксимации спектра оптического поглощения при температурах 9,5 и 300 К для кристалла GaSe, облученного высокоэнергетическими электронами с дозой 10^{18} см^{-2} по выражению (1), представлены в таблице и на рис. 2. Видно, что таким образом можно воспроизвести основные особенности экспериментальных кривых.

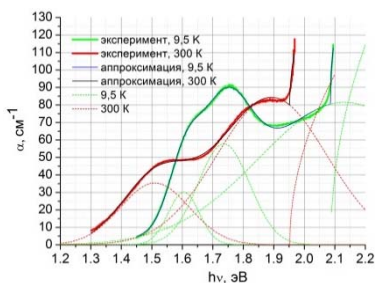


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла GaSe, облученного электронами с дозой 10^{18} см^{-2} (при $T = 9,5$ и $T = 300$ К). Сплошные толстые кривые – экспериментальные результаты; сплошные тонкие линии – аппроксимации; штриховые линии – отдельные гауссианы и краевое поглощение

В таблице приведены подгоночные параметры из выражения (1).

Подгоночные параметры из выражения (1)

T, K	9,5	300
$A_1, \text{см}^{-1}$	30,17283	35,42678
$E_1, \text{эВ}$	1,60484	1,50997
$b_1, \text{эВ}$	0,00519	0,02543
$A_2, \text{см}^{-1}$	57,83449	84,2317
$E_2, \text{эВ}$	1,73616	1,89349
$b_2, \text{эВ}$	0,01436	0,06547
$A_3, \text{см}^{-1}$	81,52847	–
$E_3, \text{эВ}$	2,13179	–
$b_3, \text{эВ}$	0,15817	–
$A_4, \text{см}^{-1}$	338,37606	253,21816
$E_4, \text{эВ}$	2,08577	1,95208

При описании спектра, снятого при температуре 9,5 К, были использованы три гауссианы. Это позволило получить неплохое соответствие экспериментальной и расчетной кривых. Третьей гауссиане может соответствовать дефект с энергетическим положением вблизи зоны энергии.

Полученные результаты показывают, что упрощенные подходы, используемые в литературе, явно не описывают экспериментальные данные, полученные для кристаллов GaSe, облученных высокоэнергетическими электронами. Можно предположить, что формирование больших комплексов дефектов приводит к образованию энергетической зоны в запрещенной зоне. С другой стороны, индуцированные дефекты отжигаются при относительно низких температурах [4], что характерно для точечных дефектов, таких как пары Френкеля.

Литература

1. Singh N.B., Suhre D.R., Balakrishna V., Marable M., Meyer R., Fernelius N., Hopkins F.K., Zelson D. Far-infrared conversion materials: Gallium selenide for far-infrared conversion applications // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 1998. Vol. 37. P. 47–102.
2. Ibragimov T.D., Dzhamfarova E.A., Safarov Z.B. Study of the effect of electron irradiation on GaSe-SiO₂ structure by spectroscopic methods // Semicond. 2002. Vol. 36. P. 805–807.
3. Atuchin V.V., Bereznyaya S.A., Beisel N.F., Korotchenko Z.V., Kruchinin V.N., Pokrovsky L.D., Saprykin A.I., Sarkisov S.Yu. Growth, chromium distribution and electrical properties of GaSe:Cr single crystals // Mater. Chem. Phys. 2014. Vol. 146. P. 12–17.
4. Redkin R.A., Prudaev I.A., Sarkisov S.Yu., Kosobutsky A.V., Brudnyi V.N. The optical properties of 9 MeV electron irradiated GaSe crystals // International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON–2015). Proceedings. Omsk The Tomsk IEEE Chapter & Student Branch. Russia. Omsk, 2015. P. 1–3.
5. Manjon F.J., Segura A., Munoz V. Neutron irradiation defects in gallium sulfide: Optical absorption measurements // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 81. P. 6651–6656.
6. Lucovsky G. On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors // Solid State Commun. 1965. Vol. 3. P. 299–302.

Влияние термического отжига на свойства структур $Ga_xO_y/n-GaAs$

И.Л. Ремизова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск

E-mail: remiz-ira.93@mail.ru

The effect of thermal annealing on the properties of the structures $Ga_xO_y/n-GaAs$

I.L. Remizova

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk, Russia

E-mail:remiz-ira.93@mail.ru

Интерес к металлооксидным материалам, включая оксид галлия, обусловлен широкими возможностями их использования в современном приборостроении. Большая ширина запрещенной зоны, низкие токи утечки, большие значения диэлектрической проницаемости делают их востребованными при разработке полноцветных экранов, отражающих покрытий, конденсаторных структур, газовых сенсоров, детекторов УФ-диапазона, межслойной изоляции в микросхемах и т.д.

Данная работа посвящена исследованию электрических характеристик металлооксидных пленок Ga_xO_y , так как они определяются методами изготовления, режимами нанесения и последующими технологическими приемами, которые способны целенаправленно изменять свойства тонких слоев оксидов. Выбор температуры подложки, режима температурного отжига и газовой атмосферы, в которой проводится нагрев, способен существенно изменять свойства оксидных пленок в нужном направлении.

Перспективность исследований структур «тонкопленочный оксид галлия–арсенид галлия» заключается в возможности создания широкого спектра сенсоров различных внешних воздействий. Изучение свойств пленок Ga_2O_3 на поверхности GaAs позволит улучшить характеристики существующих приборов. Работа имеет выраженную практическую направленность в области разработки приборов нового класса при использовании широкозонных материалов на основе металлооксидных соединений.

Задача исследований заключалась в том, чтобы определить влияние термического отжига в аргоне на свойства пленок Ga_2O_3 .

Для решения поставленной задачи измеряли вольт-фарадные (ВФХ) и вольт-сименские характеристики (ВСХ) структур, полученных нанесением пленки оксида галлия (Ga_xO_y) на подложки $n-GaAs$. Отжиг образцов производился в аргоне при температурах 600, 700, 800 и 900 °С в течение 30 минут.

Для исследования электрических характеристик на пленки оксида галлия и полупроводниковую подложку наносили электроды. В качестве электродов использовали слои Ni с подслоем V, напыленные электронно-лучевым испарением в вакууме. Нижний электрод создавали в виде сплошного омического контакта. Верхние электроды получали напылением металлических пленок через окна.

С помощью атомно-силовой микроскопии исследовали морфологию поверхности пленок оксида галлия. Полученные данные позволяют предположить, что структура пленок оксида галлия в результате высокотемпературного отжига изменяется и, возможно, появляются кристаллиты β -фазы Ga_2O_3 .

По аналогии с ранее полученными результатами [1] ВФХ и ВСХ образцов, не подвергнутых отжигу и после отжига при 600°C , соответствуют поведению МДП-структур при положительных и отрицательных потенциалах на полевом электроде (электрод к диэлектрику Ga_xO_y).

Производился расчет концентрации примеси в приповерхностной области полупроводника в зависимости от длительности отжига. Анализ $C-U$ зависимостей показал, что повышение длительности отжига структур при 600°C приводит к снижению концентрации примеси в приповерхностной области полупроводника. Концентрация электронов при любой длительности отжига (600°C) не зависит от координаты в ОПЗ.

Подобно ранее полученным результатам повышение температуры отжига в аргоне до 700°C и выше вызывает существенные изменения ВФХ и ВСХ (рис. 1, а, б). Зависимости $C-U$ и $G-U$ становятся практически симметричными относительно полярности напряжения. На вольт-фарадных характеристиках исчезает участок резкого роста емкости, и значения C снижаются с увеличением как положительных, так и отрицательных потенциалов на полевом электроде (см. рис. 1, а). Повышение температуры отжига приводит к снижению проводимости (рис. 1, б).

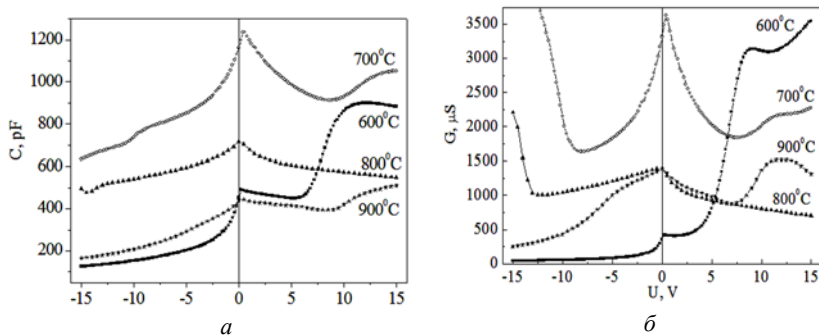


Рис. 1. Вольт-фарадные (а) и вольт-сименсные (б) характеристики структур $\text{Ga}_x\text{O}_y/\text{n-GaAs}$ в зависимости от температуры отжига

Предполагается, что во время отжига при 700°C и более высоких температурах происходит кристаллизация оксидной пленки, и при $T_{\text{ан}} \approx 800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ кристаллиты α -фазы переходят в β -фазу. После отжига при высоких температурах структуры $\text{Ga}_x\text{O}_y/n\text{-GaAs}$ приобретают свойства изотипного гетероперехода n -типа. Гетеропереход представляется в виде двух барьеров Шоттки, включенных навстречу друг другу.

Наибольшее влияние отжиг в интервале $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$ оказывал на распределение носителей заряда в приповерхностной области полупроводника. Резкий рост n_0 после отжига при 700°C , возможно, связан с появлением дефектов, обусловленных структурно-фазовыми изменениями в пленке Ga_xO_y . Заметное влияние $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на концентрацию носителей заряда в $n\text{-GaAs}$ наблюдалось также в работе [2] при выращивании оксидной пленки методом фотостимулированного анодирования эпитаксиальных слоев арсенида галлия.

Литература

1. Зарубин А.Н., Калыгина В.М., Петрова Ю.С., Тяжеев А.В., Цутий С., Яскевич Т.М. Пленки оксида галлия, полученные методом термического напыления // ФТП. 2013. Т. 47, вып. 8. С. 1137–1143.
2. Калыгина В.М., Вишикина В.В., Зарубин А.Н., Петрова Ю.С., Скакунов М.С., Толбанов О.П., Тяжеев А.В., Яскевич Т.М. Влияние анодного окисла на концентрацию электронов в $n\text{-GaAs}$ // Известия вузов. Физика. 2013. № 9. С. 11–14.

Фотоэмиссионные свойства

полупроводникового вакуумного диода

*А.А. Родионов¹, В.А. Голяшов¹, И.Б. Чистохин¹, А.С. Ярошевич¹,
Т.С. Шамирзаев^{1,2}, И.А. Дерезов¹, В.А. Гайслер^{1,2,3},
А.К. Бакаров^{1,2}, И.И. Мараховка⁴, А.В. Коптилов⁴, Н.В. Кислых⁴,
А.В. Миронов⁴, В.В. Аксенов⁴, О.Е. Терещенко^{1,2}*

¹ Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск

³ Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск

⁴ ЗАО «ЭКРАН-ФЭП», 630060, Новосибирск

E-mail: aarodionov@isp.nsc.ru

Photoemission properties of semiconductor vacuum diode

*A.A. Rodionov¹, V.A. Golyashov¹, I.B. Chistokhin¹, A.S. Jaroshevich¹,
T.S. Shamirzaev^{1,2}, I.A. Derebezov¹, V.A. Haisler^{1,2,3}, A.K. Bakarov^{1,2},
I.I. Marakhovka⁴, A.V. Kopotilov⁴, N.V. Kislykh⁴, A.V. Mironov⁴,
V.V. Aksenov⁴, O.E. Tereshchenko^{1,2}*

¹ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk

² Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk

³ Novosibirsk State Technical University, 630092, Novosibirsk

⁴ CJSC "EKARAN FEP", 630060, Novosibirsk

E-mail: aarodionov@isp.nsc.ru

Более 50 лет назад было обнаружено [1], что атомарно чистая поверхность p^+ -GaAs, покрытая цезием и кислородом, приходит в состояние так называемого отрицательного электронного сродства. В этом состоянии вакуумный уровень в приповерхностной области расположен ниже дна зоны проводимости в объёме полупроводника. Главным свойством полупроводников с эффективным отрицательным электронным сродством (ОЭС) является высокая вероятность выхода термализованных электронов в вакуум. Это свойство широко применяется в электронно-оптических преобразователях, источниках спин-поляризованных электронов и пр.

Несмотря на высокий интерес и длительные исследования в данной области, физические процессы, определяющие транспорт электронов через границу раздела полупроводник-вакуум, изучены недостаточно. Вакуумные фотодиоды, в которых и катод и анод являются гетероструктурами с ОЭС, могут быть использованы для изучения инжекции низкоэнергетических электронов и получения данных о спиновой поляризации свободных электронов.

Целью работы является изучение эмиссии и инжекции электронов методом задерживающего потенциала в вакуумном фотодиоде, в котором катод и анод являются полупроводниковыми гетероструктурами с ОЭС.

В настоящей работе был изготовлен вакуумный фотодиод, состоящий из GaAs-фото катода на стекле и гетероструктуры AlGaAs/GaAs/AlGaAs с тремя квантовыми ямами (КЯ) GaAs, также приваренной на стекле, в качестве анода. Катод и анод были размещены в алюмооксидном корпусе на расстоянии 1 мм друг от друга. Разделение на катод и анод в данном случае является условным и используется для обозначения электродов диода (рис. 1).

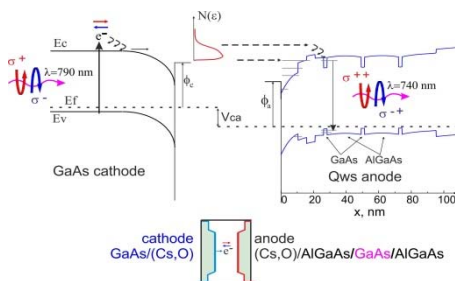


Рис. 1. Зонная диаграмма контакта двух полупроводниковых электродов с ОЭС и схема вакуумного диода

На рис. 2, а показаны спектры квантовой эффективности анода и катода при комнатной температуре. Спектр катода является типичным для фотоэмиттеров с ОЭС на основе GaAs(Cs, O). Максимальное значение квантовой эффективности составило 36%. В спектре анода присутствует особенность на длине волны 740 нм, которая совпадает с пиком в спектре фотолюминесценции анода и расчетным спектром КЯ GaAs в AlGaAs и, вероятно, соответствует эмиссии электронов с уровня размерного квантования КЯ туннелированием в вакуум. При инжекции электронов из катода в анод в спектрах катодолуминесценции можно также видеть пик на длине волны 745 нм, соответствующий рекомбинационному излучению инжектированных электронов в КЯ.

На рис. 2, б показаны спектры энергетического распределения по продольной составляющей энергии эмитированных электронов при освещении диода со стороны анода. Ось абсцисс отображает прикладываемое напряжение между анодом и катодом.

На энергетических распределениях электронов, эмитированных с катода при комнатной температуре, наблюдаются пики вблизи уровня вакуума и зоны проводимости. Расчеты энергетического спектра приповерхностной области показали, что наблюдаемые пики соответствуют туннелированию электронов в вакуум с приповерхностных кванторазмерных

уровней. Положение уровней размерного квантования в GaAs были рассчитаны теоретически с помощью численного решения уравнений Шредингера и Пуассона.

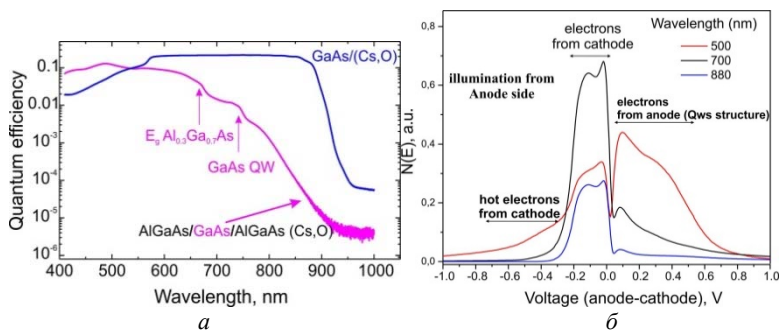


Рис. 2. Энергетическое распределение эмитированных электронов при освещении со стороны анода с разными длинами волн, $T = 300$ К (а); спектры квантовой эффективности катода и анода (б)

Теоретически полученная разница между первым и вторым уровнями размерного квантования (248 эВ при 20 К) удовлетворительно согласуется с экспериментально наблюдаемым значением (240 эВ при 20 К).

Литература

1. Sheer J.J., J. van Laar. GaAs-Cs: A new type of photoemitter // Solid State Commun. 1965. V. 3. P. 189–193.

Распределение концентрации адатомов на экстраширокой атомно-гладкой террасе поверхности Si(111)

Н.Е. Рыбин^{1,2}, Д.И. Роголо²

¹Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск

E-mail: n.seryh@gmail.com

Distribution of adatom concentration on extra-wide atomically flat terrace of the Si(111) surface

N.E. Rybin^{1,2}, D.I. Rogilo²

¹Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk

²Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk

E-mail: n.seryh@gmail.com

Контроль и управление процессами, протекающими на поверхности кристалла, является основой развития твердотельной наноэлектроники. Создание структур с заданной морфологией поверхности и, как следствие, с необходимыми физическими свойствами, становится возможным только при условии глубокого понимания явлений, происходящих на поверхности кристалла во время технологических процессов [1]. Согласно современным теоретическим представлениям эволюция морфологии поверхности кристалла определяется кинетикой взаимодействия адсорбированных на поверхности атомов (адатомов) с атомными ступенями, что приводит к формированию особенностей рельефа поверхности кристалла (эшелонов ступеней, холмов, двумерных островков и т.д.).

Экспериментальное изучение процессов, происходящих на поверхности кристалла, представляет интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. В работе [2] было показано, что использование зеркал с шероховатостью менее 0,03 нм в интерферометрическом микроскопе позволяет улучшить разрешение микроскопа по высоте до 5 пм. В работе [3] детально изучена кинетика массопереноса на поверхности Si(111) в диапазоне температур $T = 1000\text{--}1300^\circ\text{C}$. Данная работа посвящена экспериментальному изучению распределения концентрации адатомов на атомно-гладких террасах поверхности Si(111) диаметром ~ 100 мкм.

Использованные в эксперименте образцы кремния с размерами $7 \times 1 \times 0,3$ мм³ вырезались из стандартных пластин n-типа с удельным сопротивлением 0,3 Ω -см и отклонением от кристаллографической грани на $0,1^\circ$. Предварительно на поверхности образца методами травления низкоэнергетическим пучком Ag^+ создавалась лунка глубиной 2 мкм. Для контроля морфологии поверхности в процессе высокотемпературного отжига в

сверхвысоком вакууме использовался метод *in situ* отражательной электронной микроскопии, который позволяет визуализировать элементы рельефа поверхности кристалла. Детальный анализ морфологии поверхности образцов проводился с помощью *ex situ* атомно-силовой микроскопии (АСМ).

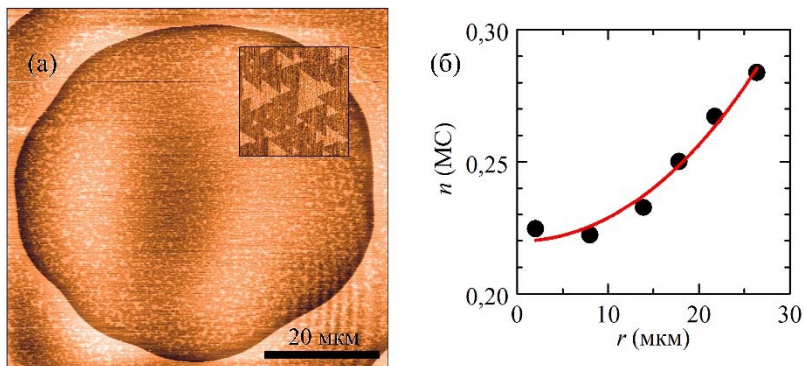


Рис. 1. Топографическое АСМ изображение террасы радиусом $R = 29$ мкм на поверхности Si(111) (а). Во вставке приведён увеличенный фрагмент террасы размером 3×3 мкм² (среднеквадратичная шероховатость 0,04 нм); б – распределение концентрации адатомов на террасе $n(r)$, аппроксимированная формулой (1)

Для создания атомно-чистой поверхности образец отжигался в условиях сверхвысокого вакуума пропусканием переменного тока при $T \approx 1300^\circ\text{C}$. Затем при $T = 1000^\circ\text{C}$ происходило формирование широкой (до ~ 100 мкм) террасы, ограниченной замкнутой моноатомной ступенью высотой 0,314 нм (рис. 1, а). После этого температура опускалась до $T = 750^\circ\text{C}$ и на поверхности образца происходил сверхструктурный переход $\text{Si}(111)-(1 \times 1) \Rightarrow \text{Si}(111)-(7 \times 7)$ [4]. В процессе перехода на поверхности формировались домены сверхструктуры (7×7) , имеющие на АСМ изображении более темный контраст (рис. 1, а, вставка). Участки поверхности, имеющие светлый контраст и треугольную огранку, остаются неперестроенными из-за высокой концентрации адатомов на них. Эти участки имеют на 0,08 нм большую высоту по сравнению с (7×7) реконструированными участками поверхности, где концентрацией адатомов можно пренебречь. Таким образом, площадь светлых участков пропорциональна локальной концентрации адатомов, диффундировавших по террасе при 1000°C . Можно видеть, что на рис. 1, а площадь участков светлого контраста в центре террасы меньше, чем вблизи её края. Вблизи ступеней видно зону обеднения с пониженной концентрацией адатомов. Она сформировалась

при $T = 750^\circ\text{C}$ за счёт диффузии и встраивания адатомов в моноатомную ступень. Формирование подобных зон обеднения вблизи ступеней типично на начальных стадиях эпитаксиального роста [5].

Для анализа экспериментального распределения $n(r)$ использована теория, представленная в работе [6], где решена задача распределения концентрации адатомов, диффундирующих по круглой террасе в условиях существенной десорбции адатомов с поверхности (рис. 1, б):

$$n(r) = \frac{n_{eq}I_0(r/x)}{I_0(R/x)}, \quad (1)$$

где I_0 – модифицированная функции Бесселя первого рода, r – расстояние от центра террасы, x – длина диффузии адатома, $n_{eq} \approx 0,3 \text{ MC}$ – равновесная концентрация адатомов ($1 \text{ MC} = 1,56 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). На рис. 1, б представлено экспериментальное распределение $n(r)$. Концентрация адатомов растёт с увеличением расстояния от центра террасы и имеет равновесное значение вблизи ступени. Используя аппроксимацию (1), впервые экспериментально определена длина диффузии адатома $x = 25 \pm 1 \text{ мкм}$ на поверхности Si(111) при $T = 1000^\circ\text{C}$. Это позволило оценить энергию десорбции адатомов $E = 3,6 \text{ эВ}$, что согласуется с литературными данными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-02-00518).

Литература

1. Misbah C., Pierre-Louis O., Saito Y. Crystal surfaces in and out of equilibrium: A modern view. // Rev. Mod. Phys. 2010. Vol. 82. P. 981–1040.
2. Sysoev E., Kosolobov S., Kulikov R., Latyshev A., Sitnikov S., Vykhrstuk I. Precision measurements of subnanoscaled relief by interferometric method // ISMTII. 2013. 11th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments (Germany). P. 170.
3. Sitnikov S., Kosolobov S., Latyshev A. Attachment-detachment limited kinetics on ultra-flat Si(111) surface under etching with molecular oxygen at elevated temperatures // Surf. Sci. 2015. Vol. 633. P. L1–L5.
4. Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi A., Takahashi M. Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // Surf. Sci. 1985. Vol. 164, No. 2–3. P. 367–392.
5. Yang Y.-N., Williams E.D. High atom density in the " 1×1 " phase and origin of the metastable reconstructions on Si(111) // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. P. 1862–1865.
6. Pang A., Man K., Altman M., Stasevich T., Szalma F., Einstein T. Step line tension and step morphological evolution on the Si(111)(1×1) surface // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 115424.

Слабая антилокализация в трёхмерном топологическом изоляторе на основе высокоподвижной плёнки HgTe

*М.Л. Савченко^{1,2}, Д.А. Козлов^{1,2}, З.Д. Квон^{1,2},
Н.Н. Михайлов¹, С.А. Дворецкий¹*

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова,
630090, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, Россия

E-mail: SavchenkoMaximL@gmail.com

Weak antilocalization in 3D topological insulator based on a high-mobility HgTe film

*M.L. Savchenko^{1,2}, D.A. Kozlov^{1,2}, Z.D. Kwon^{1,2},
N.N. Mikhailov¹, S.A. Dvoretzky¹*

¹Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, 630090, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia

E-mail: SavchenkoMaximL@gmail.com

Топологические изоляторы представляют собой новый класс веществ, основным из свойств которых является наличие изолирующего объема и проводящих поверхностных состояний [1, 2]. Тонкая пленка напряженного HgTe является одним из примеров трехмерного топологического изолятора (3Д ТИ) [3].

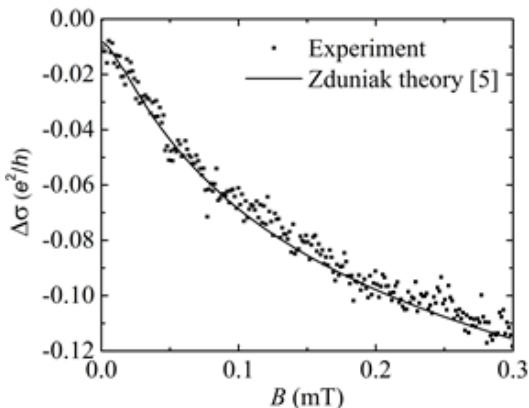


Рис. 1. Зависимость антилокализационной поправки к проводимости от магнитного поля

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию слабой локализации в высокоподвижной (подвижность до 5×10^5 см²/В·с) тонкой пленке теллурида ртути [4]. Благодаря наличию затвора положение уровня Ферми изменялось в широком диапазоне из валентной зоны через щель объемных состояний в зону проводимости.

Установлено, что во всем исследуемом диапазоне затворных напряжений поправка к проводимости имеет положительную величину, что соответствует слабой антилокализации.

На рис. 1 изображен пример подавления поправки к проводимости магнитным полем при затворном напряжении, соответствующем положению уровня Ферми в энергетической щели объемного спектра. Подавление антилокализации наблюдается в магнитных полях всего лишь несколько мТл, что на порядки меньше типичных значений в других известных 3Д ТИ и является следствием высокого качества исследуемой системы. При затворных напряжениях, соответствующих положению уровня Ферми в объемной щели, поправка к проводимости не зависит от концентрации двумерных электронов. Величина поправки плавно меняется по мере заполнения зоны объемных электронов. Анализ экспериментальных кривых зависимости поправки к проводимости от магнитного поля проводился на основе теории слабой локализации Zduniak [5].

Литература

1. König M., Weidmann S., Brüne C., Roth A. et al. Quantum spin Hall insulator state in HgTe Quantum Wells // Science 2007. Vol. 318. P. 766.
2. Tian J., Chang C., Cao H., He K., Ma X., Xue Q. et al. Quantum and classical magnetoresistance in ambipolar topological insulator transistors with gate-tunable bulk and surface conduction // Scientific Reports 2014. Vol. 4. P. 4859.
3. Brune C. et al. Quantum Hall Effect from the Topological Surface States of Strained Bulk HgTe. // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 106. P. 126803.
4. Kozlov D.A., Kvon Z.D. et al. Transport properties of a 3D topological insulator based on a strained high-mobility HgTe film. // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 112. P. 196801.
5. Zduniak A., Dyakonov M.I., Knap W. Universal behavior of magnetoconductance due to weak localization in two dimensions // Phys. Rev. B 2003. Vol. 56. P. 1996.

**Диэлектрические свойства композитов на основе
многостенных углеродных нанотрубок в полиэтилене
в терагерцовом диапазоне частот**

Д.Н. Салиев, С.Ю. Саркисов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск
E-mail: saliev@sibmail.com

**Terahertz dielectric properties of multiwall carbon nanotubes
in polyethylene**

D.N. Saliev, S.Yu. Sarkisov

National Research Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: saliev@sibmail.com

В последние годы значительное количество исследований было связано с изучением способов получения и свойств углеродных нанотрубок и композитов на их основе [1, 2]. Одним из потенциальных применений композитов на основе углеродных нанотрубок является создание материалов с необходимыми диэлектрическими свойствами в терагерцовом диапазоне частот. Как известно, именно в этом спектральном диапазоне выбор таких материалов существенно ограничен. При этом актуальной является задача по измерению диэлектрических свойств таких систем в широком диапазоне частот и поиску путей их моделирования. В настоящее время для моделирования диэлектрических свойств композитов на основе углеродных нанотрубок чаще всего применяются варианты модели эффективной среды [2]. В настоящей работе была поставлена задача проведения измерения компонент комплексной диэлектрической проницаемости композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок в полиэтилене (МУНТ/ПЭ) в терагерцовом диапазоне частот и проверки применимости модели Максвелла–Гарнетта для моделирования этих спектральных зависимостей.

Исследованные в настоящей работе композиты были получены авторами [1] по разработанной ими оригинальной технологии. Для получения композитов были использованы многостенные углеродные нанотрубки диаметром 9 нм. С использованием полученных путем полимеризации этилена исходных МУНТ/ПЭ с концентрацией МУНТ 4 (тип 1) и 29 масс. % (тип 2) были получены полимерные композиты с содержанием МУНТ 0,1; 0,5; 1 и 4 вес. %. Для получения полимерных композитов с меньшим содержанием МУНТ к исходному порошку композита был добавлен порошок полиэтилена и произведено смешение в ножевой мельнице до однородного состояния. Для получения образцов для измерений порошок был

спрессован в пластину при температуре 190°C. Также в целях сравнения были приготовлены образы композитов с использованием только механического смешения МУНТ и порошка чистого полиэтилена. Были использованы следующие методы смешения порошков: механическое смешение в ножевой мельнице (тип 4) и смешение в ножевой мельнице с последующим экструдированием полученной смеси (тип 3). Для получения образцов для измерений порошок также был спрессован в пластину при температуре 190°C.

Измерения проводились с использованием стандартной установки импульсной терагерцевой спектроскопии (THz-TDS). Диаметр терагерцевого пятна на образце был порядка 1 см. Волновые формы регистрировались с помощью электрооптического детектирования в кристалле ZnTe толщиной 1 мм.

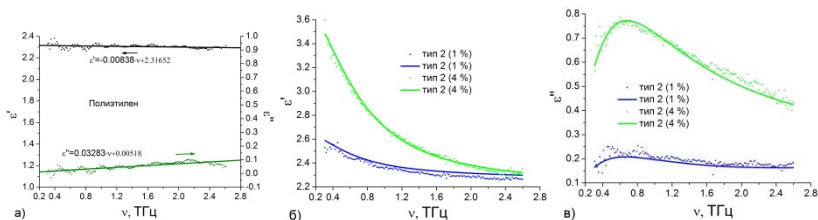


Рис. 1. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости (сплошные линии – модель, символы – данные измерений: *a* – чистый полиэтилен; *б*, *в* – МУНТ/ПЭ, тип 2, содержание МУНТ 1 и 4 масс. %

Сначала были проведены измерения для полиэтиленовой матрицы (рис. 1, *a*). Как видно, дисперсия измеряемых величин в диапазоне частот 0,3–2,7 ТГц достаточно мала и экспериментальные кривые были аппроксимированы линейными зависимостями

$$\epsilon' = -0,00838 \cdot \nu + 2,31652 \quad \text{и} \quad \epsilon'' = 0,03283 \cdot \nu + 0,00518.$$

Данные зависимости далее использовались при моделировании диэлектрических проницаемостей ϵ_{eff} МУНТ/ПЭ с помощью модели эффективной среды Максвелла–Гарнетта:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{PE} \frac{(N + f(1-N))\epsilon_{CNT} + (1-N)(1-f)\epsilon_{PE}}{N(1-f)\epsilon_{CNT} + (fN + 1-N)\epsilon_{PE}}$$

Здесь ϵ_{PE} и ϵ_{CNT} – диэлектрические проницаемости полиэтилена и ансамбля МУНТ, N – геометрический фактор, f – фактор заполнения. Так как на измеренных дисперсионных зависимостях не было обнаружено пиков, то для аппроксимации диэлектрических проницаемостей ансамбля МУНТ была выбрана простая модель Друде

$$\varepsilon_{CNT} = \varepsilon_{CNT}^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega},$$

где ω_p – плазменная частота, Γ – постоянная затухания.

Результаты измерений и моделирования приведены на рис. 1, б и в (для образцов типа 2) и в таблице. Обнаружено, что для МУНТ/ПЭ с малым содержанием МУНТ (0,1 и 0,5 масс. %) диэлектрические свойства близки к свойствам чистого полиэтилена. В процессе аппроксимации факторы заполнения f стремятся к минимальным значениям. Также выяснилось, что из-за разброса экспериментальных точек (возможно, обусловленного рассеянием) не для всех образцов получается качественная аппроксимация. В этой связи для части образцов подгоночные параметры были ограничены в области вокруг значений, полученных для образцов с наилучшим соответствием экспериментальных данных модельным кривым (тип 2 с 4 масс. % и типы 1–4 с 1 масс. %).

Подгоночные параметры модели эффективной среды Друде для МУНТ/ПЭ

Образец	$\varepsilon_{CNT}^{\infty}$	N	f	$\omega_p/2\pi$, ТГц	$\Gamma/2\pi$, ТГц
Тип 1 (0,5%)	2,57	0,5	0,08	12,2	33,49
Тип 1 (1%)	2,83	0,5	0,1	13,83	24,13
Тип 2 (1%)	2,23	0,5	0,07	9,83	33,49
Тип 2 (4%)	2,23	0,5	0,24	9,83	24,67
Тип 3 (1%)	2,23	0,5	0,06	9,83	21,55
Тип 3 (4%)	2,76	0,5	0,35	13,43	33,49
Тип 4 (1%)	2,23	0,5	0,06	9,83	33,49
Тип 4 (4%)	2,82	0,5	0,28	13,68	33,49

В результате выполненной работы подтверждено, что диэлектрические проницаемости МУНТ/ПЭ могут плавно варьироваться путем изменения содержания МУНТ. Найдены подгоночные параметры модели эффективной среды. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что такая модель может применяться для приближенного описания диэлектрических проницаемостей МУНТ/ПЭ.

Литература

1. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 6272–6280.
2. Jeon T.-I., Son J.-H., Lee Y.H., Lee Y.S. Terahertz absorption and dispersion of fluorine-doped single-walled carbon nanotube // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 034316.

Гетеронаноструктуры Ge/Si и GaAs/Ge: исследование поперечного среза

*А.А. Сушков¹, В.Т. Шенгуров², С.А. Денисов²,
В.Ю. Чалков², Д.А. Павлов¹*

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород

² Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ, 603950, г. Нижний Новгород
E-mail: sushkovartem@gmail.com

Study of the Ge/Si and GaAs/Ge nanostructure cross section

A.A. Sushkov¹, V.T. Shengurov², S.A. Denisov², V.Y. Volkov², D.A. Pavlov¹

¹ National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 603950, Nizhni Novgorod

² Research Physical-Technical Institute of UNN, 603950, Nizhni Novgorod
E-mail: sushkovartem@gmail.com

У GaAs и Si расхождение периодов решеток составляет 4%. В результате на начальной стадии эпитаксии GaAs на Si происходит псевдоморфный рост. Напряжения, вызванные рассогласованием параметров решеток, частично релаксируют с образованием различных дефектов вблизи границы раздела слой – подложка, количество которых определяет качество данных слоев. Разница в коэффициенте термического расширения также способствует образованию большого количества дислокаций и появлению трещин в пленке GaAs в процессе ее охлаждения. Плотность дислокаций в пленке GaAs достигает величин 10^9 – 10^{10} см⁻² [2]. Все это затрудняет создание оптоэлектронных устройств на основе гетероструктур GaAs/Si. Эта проблема уже решена путем использования буферного слоя германия [1, 2], рассогласование параметров решетки которого с GaAs составляет 0,07%. В литературе отмечается, что такой подход позволяет существенно улучшить качество выращиваемых слоев GaAs на кремнии, хотя оно все еще заметно уступает эпитаксиальным слоям GaAs, выращенным на GaAs подложке. Достигнутый уровень качества слоев позволяет создавать на таких структурах полупроводниковые лазеры, характеристики которых пока несколько хуже, чем для лазеров, выращенных на подложке GaAs. Технология выращивания релаксированных слоев Ge на Si отработана в Научно-исследовательском физико-техническом институте (НИФТИ) ННГУ им. Н.И. Лобачевского и параллельно в Институте физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН). Им удалось вырастить слой Ge на Si толщиной 460 нм с плотностью дислокаций $5 \cdot 10^5$ – 10^6 см⁻², что на четыре порядка меньше, чем плотность дислокаций в пленке GaAs на Si. Этот результат позволил вырастить

лазерную гетероструктуру InGaAs/GaAs/AlGaAs с двумя квантовыми ямами [1]. Цель данной работы состояла в исследовании атомарного строения поперечного среза гетеронаноструктур Ge/Si и GaAs/Ge/Si.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (JEM-2100F, 200 кВ) были исследованы структуры на подложках Si в виде кристаллических слоев Ge и GaAs с буферным слоем германия, выращенные методами «горячей проволоки» и МОС ГФЭ соответственно.

На ПЭМ-снимке поперечного среза GaAs/Ge (рис. 1) структурных дефектов в слое GaAs не выявлено.

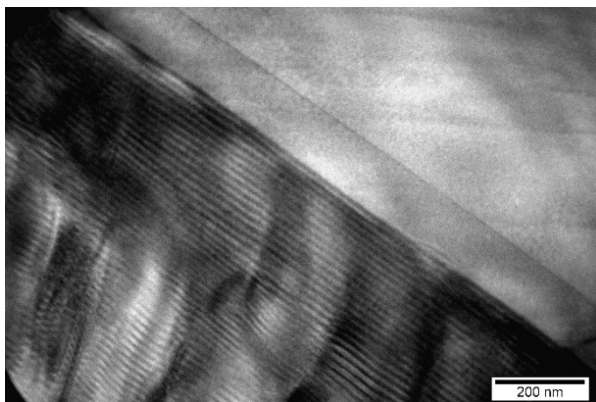


Рис. 1. ПЭМ-снимок поперечного среза структуры GaAs/Ge. Посередине – слой GaAs, выше – слой Ge

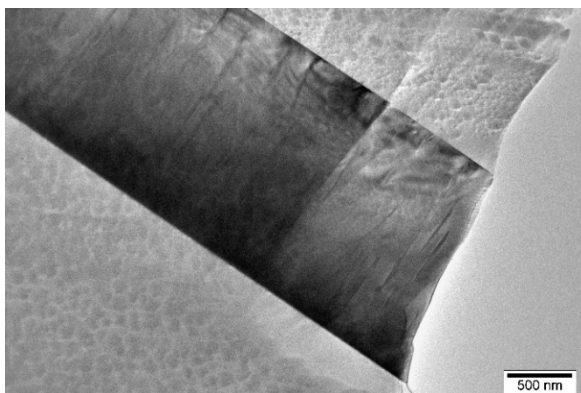


Рис. 2. ПЭМ-снимок поперечного среза структуры Ge/Si. Посередине – слой Ge, ниже закрытые эпоксидной смолой буферный слой Si и подложка Si (100)

Исследование поперечного среза гетеронаноструктур Ge/Si (рис. 2) показало, что толщина дефектного слоя Ge составляла ~ 420 нм, а полная релаксация происходила при толщине порядка 1 мкм. Этот результат сравним с данными, полученными в работе [1]. Таким образом, был подтвержден тот факт, что гетероэпитаксиальное наращивание германия на кремнии позволяет формировать релаксированные слои Ge, которые можно впоследствии использовать как основу для эпитаксии GaAs.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-7021.2015.2).

Литература

1. *Алешкин В.Я., Дикарева Н.В., Дубинов А.А. и др.* Стимулированное излучение из InGaAs/GaAs/AlGaAs гетероструктуры, выращенной на Si подложке // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100, вып. 12. С. 900–903.
2. *Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П.* Эпитаксия GaAs на кремниевых подложках: современное состояние исследований и разработок // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 5. С. 459–480.

Пересыщение в системах малого объема

Д.Н. Титаев, Е.К. Титаева, В.Б. Федосеев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород

E-mail: dmitriy151@yandex.ru

Supersaturation in a small volume systems

D.N. Titaev, E.K. Titaeva, V.B. Fedoseev

National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

E-mail: dmitriy151@yandex.ru

Фазовые превращения в материалах сложного химического состава в микро- и наноразмерных системах и связанные с ними размерные эффекты представляют большой интерес в связи с быстрым развитием нанотехнологии [1, 2] и медицины [3, 4].

В докладе описаны наблюдения, подтверждающие эти закономерности, в частности продемонстрировано «неостальдовское» поведение в ансамбле микроразмерных капель растворов кристаллических веществ, при котором время жизни мелких капель существенно превышает время испарения и кристаллизации в крупных. Экспериментально показано увеличение растворимости кристаллических веществ и достижение высокого пересыщения при малом объёме системы. Целью данной работы стала проверка данного утверждения.

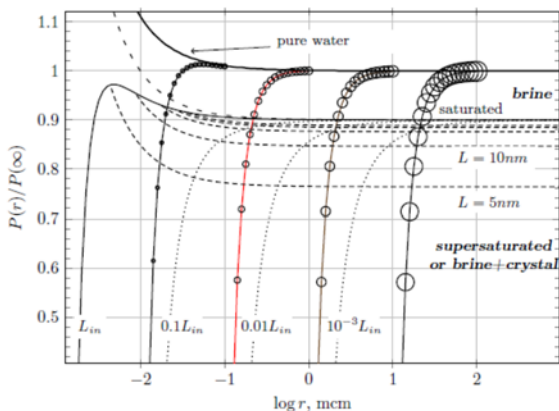


Рис. 1. Графики зависимости степени пересыщения возных растворов

Особенностью использованной в настоящей работе методики является одновременное наблюдение объектов разного размера (ансамбля капель) в одинаковых условиях. При сравнении поведения капель разного размера в

сопоставимых условиях можно получать количественные оценки концентрации раствора. В работе исследована зависимость пересыщения водных растворов ряда неорганических соединений (NaCl, KDP, NH₄Cl) от размера капель. Приведённые на рис. 1 графики демонстрируют зависимость степени пересыщения, при достижении которого в капле наблюдается появление кристалла. Графики позволяют оценить величину концентрации, при которой происходит кристаллизация, и утверждать, что пересыщение, при котором зарождается кристалл, в малых каплях заметно выше, чем в больших.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№16-32-00014 мол_а).

Литература

1. *Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105(4). P. 1025–1102.
2. *Андреева Л.В., Новоселова А.С., Иванов Д.А., Кошкин А.В., Петров А.Н., Алфимов М.В.* Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли // *Журнал технической физики.* 2007. № 77(2). С. 22–30.
3. *Ostafin A., Landfester K.* Nanoreactor engineering for life sciences and medicine. Artech House, 2009. 283 p.
4. *Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н.* Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера // *Письма в ЖЭТФ.* 2013. № 97(7). С. 473–478.

Рост нитевидных кристаллов в метасиликатном геле в системах микронного размера

Е.К. Титаева, Д.Н. Титаев, А.М. Большакова

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород

E-mail: zhe_1604@mail.ru

Growth of whiskers in meta silicate gel in micron-sized system

E.K. Titaeva, D.N. Titaev, A.M. Bolshakova

National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

E-mail: zhe_1604@mail.ru

Кристаллы тартратов (солей винной кислоты) являются перспективными материалами в пищевой промышленности, медицине, лазерной технике и электронике. Тартрат натрия в чистом виде наиболее часто применяется в пищевой промышленности в качестве регулятора кислотности пищевых продуктов [1]. Кристаллы тартратов, обладающие нелинейно-оптическими свойствами, являются перспективными материалами в области лазерной техники. Наличие сегнетоэлектрических свойств у некоторых кристаллов тартратов позволяет применять их в электронике.

Из-за малой растворимости тартратов в воде их принято выращивать из метасиликатного геля. Для этого в соотношении 3:1 смешивают раствор винной кислоты $C_4H_6O_6$ с раствором метасиликата натрия $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$.

Для опытов применялись одномолярные растворы, приготовленные по стандартной методике [2]. Далее на стеклянную подложку с помощью пипетки наносился полученный гель еще в жидком состоянии. Капля геля закрывалась покровным стеклом. Изучение кристаллизации проводилось на границе покровного стекла, так как зарождение является гетерогенным.

Расчет толщины слоя проводился с помощью микрометра. Для увеличения толщины использовались проволоочки с заранее известным диаметром.

В ходе экспериментов изучалось изменение длины нитевидных кристаллов в зависимости от времени.

Для фиксации изображений использовался цифровой микроскоп AXIO LAB.A1 (Carl Zeiss) с 10-кратным увеличением. Изображения фиксировались в виде отдельных кадров. При проведении экспериментов температура и влажность специально не контролировались.

Таким образом, в данной работе получены три серии кадров с толщиной слоя метасиликатного геля 220, 570 и 700 мкм.

Далее при анализе фотограмм были получены зависимости изменения длины нитевидных кристаллов от времени.

Для определения скорости роста и построения зависимости скорости от времени было проведено численное дифференцирование.

В результате данного исследования были выращены нитевидные кристаллы однозамещенного моногидрата тартрата натрия в слое метасиликатного геля толщиной 220 мкм.

Литература

1. *Титаева Е.К., Сомов Н.В., Портнов В.Н., Титаев Д.Н.* Структура однозамещенного моногидрата тартрата натрия // Кристаллография. 2015. № 60(1). С. 94–97.
2. *Гениш Г.* Выращивание кристаллов в гелях. М. : Мир, 1973. С. 15–21.

Контроль качества монокристаллов $ZnGeP_2$ методом цифровой голографии

К. С. Титов

Лаборатория оптических кристаллов, 634055, Томск

E-mail: Titovks@mail.ru

Monitoring the quality of single crystals $ZnGeP_2$ by digital holography

K.S. Titov

Laboratory of Optical Crystals, 634055, Tomsk

E-mail: Titovks@mail.ru

При контроле качества монокристаллов $ZnGeP_2$ следует обращать внимание на два типа дефектов – поверхностные и внутренние. Под поверхностными дефектами понимаются: неоднородности, царапины, неровности, шероховатости, сколы, расположенные на поверхности образца. Данный вид дефектов возникает вследствие несовершенства технологии обработки поверхности и может быть достаточно успешно устранён за счёт дополнительной механической, либо химической обработки монокристалла.

К внутренним дефектам относятся внутренние трещины и неоднородности химического состава (нарушение кристаллической структуры), физические неоднородности (включения вторых фаз и т.п.). Их появление преимущественно связано с технологией изготовления материала, а сами дефекты не могут быть технологически устранены из готового образца. Наличие внутренних дефектов в монокристалле является определяющим фактором с точки зрения его пригодности к использованию. Так, например, если монокристалл используется в качестве лазерно-активной среды, то при больших энергиях накачки данные дефекты могут привести к выгоранию и последующему разрушению кристалла. Выявление внутренних дефектов в данной работе предложено выполнять методами цифровой голографии, путём регистрации осевых голограмм на просвет.

Цель статьи – исследование дефектов в объёме монокристаллов $ZnGeP_2$, выращенных методом Бриджмена, с помощью цифровой голографии.

Обнаружение и детальное исследование внутренних дефектов образцов проведено путём регистрации цифровых голограмм по осевой схеме (схема Габо́ра). Данный метод позволяет зарегистрировать на голограмму весь внутренний объём монокристалла и обеспечить высокое разрешение одновременно. При этом в зависимости от поставленной задачи разрешение установки можно варьировать в достаточно широких пределах. Повышение разрешения достигается за счёт использования оптической системы, при этом уменьшается поле зрения.

На рис. 1 представлена осевая схема регистрации голограммы монокристалла. Часть излучения рассеивается на дефектах (в случае их наличия), другая часть проходит без изменения своего распространения. Излучение когерентно, интерферирует. В область интерференции волн, вышедших из кристалла, помещается матричный приёмник и регистрируется цифровая голограмма образца. В полученном таким образом bmp-файле (цифровой голограмме) сохранена информация об амплитуде и фазе волны, рассеянной на монокристалле, и возможно её восстановление.

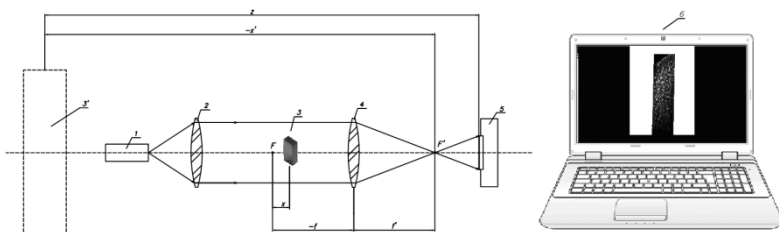


Рис. 1. Осевая схема макета для диагностики качества изготовления кристаллов:
 1 – лазерный источник; 2 – коллимирующая оптическая система; 3 – исследуемый образец;
 4 – объектив; 5 – матричное фотоприемное устройство; 6 – персональный компьютер

Восстановление цифровой голограммы выполняется численно, при помощи специально разработанного программного обеспечения (ПО), которое основано на расчёте дифракционного интеграла Кирхгофа в приближении Френеля (1):

$$u(\xi, \eta) = \frac{e^{ikz}}{i\lambda z} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y) e^{\frac{ik}{2z}((x-\xi)^2 + (y-\eta)^2)} dx dy \quad (1)$$

Для численного расчёта интеграла (1) обычно используют так называемый метод свёртки, в котором выполняется два раза быстрое преобразование Фурье.

На рис. 2 представлены восстановленные изображения, полученные с помощью описанной выше схемы цифровой голографии. Данный метод получения цифровых голограмм подходит не только для детектирования дефектов в объёме материала, но и для качественного определения нарушения кристаллической структуры монокристаллов $ZnGeP_2$ крупными включениями второй фазы, либо загрязнением другим соединением (не из компонент самого материала).

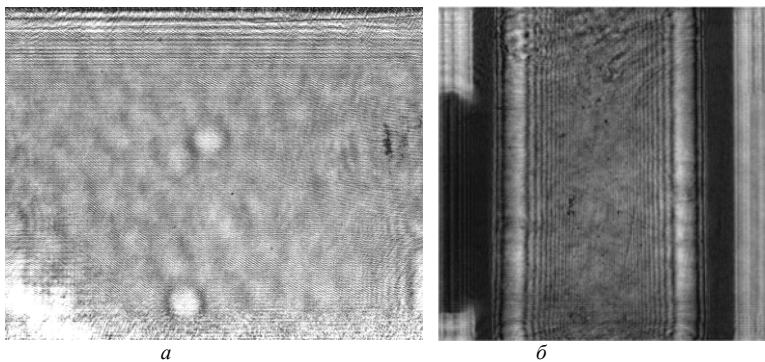


Рис. 2. Восстановленные цифровые голограммы образцов ZnGeP_2 : *a* – образец с нарушенной кристаллической структурой и дефектами; *б* – монокристаллический образец ZnGeP_2 с дефектами

Автор выражает благодарность В.В. Дёмину и Д.В. Каменеву, сотрудникам Национального исследовательского Томского государственного университета за предоставление рабочей системы для проведения исследования и научную дискуссию.

Исследование квазикристаллов на основе галлидов марганца

Ю.В. Усов

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород
E-mail: usov@phys.unn.ru

Research of quasicrystals on the basis of manganese halides

Y.V. Usov

National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,
603950, Nizhni Novgorod
E-mail: usov@phys.unn.ru

Квазикристалл – особый тип упаковки атомов в твёрдом веществе, характеризующийся некристаллографической осью симметрии, дальним ориентационным порядком и отсутствием трансляционной симметрии [1]. Впервые аналогичную упаковку наблюдал химик Дан Шехтман в 1984 г. в материале $Al_{0,86}Mn_{0,14}$. За свои исследования в 2011 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии. Впоследствии были обнаружены квазикристаллы среди галлидов марганца, в частности $Mn_{101,5}Ga_{162,5}$ (также обозначается как Mn_3Ga_5) и Mn_2Ga_5 , проявляющие ферромагнетизм при комнатной температуре. По этой причине они являются перспективными материалами для создания ферромагнитных инжекторов спиновых светоизлучающих диодов (ССИД) [2]. С помощью таких светодиодов возможна передача информации не только самой электромагнитной волной, но и её левой и правой поляризацией. Это позволяет увеличить объём передаваемых данных и применить новый способ шифрования сигнала.

Целью статьи – изучение особенностей структуры квазикристаллов галлида марганца, обнаруженных на поверхности арсенида галлия ориентации (001).

Исследуемый образец был получен чередованием газофазной эпитаксии (ГФЭ) и лазерного распыления в одном ростовом процессе. Буферный слой GaAs, нелегированный GaAs, квантовая яма (КЯ) $In_xGa_{1-x}As$ ($x = 0, 1-0,18$, толщина = 10 nm) и 30 nm, спейсерный GaAs были последовательно выращены при температуре 600°C на подложке *n*-GaAs (001) методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений. Затем лазерным распылением мишени на основе интерметаллического сплава Mn_3Ga_5 при 300°C в том же реакторе сформирован ферромагнитный слой толщиной 20 nm. Подложка представляла собой *i*-GaAs.

Структурные исследования были проведены на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе (ВРПЭМ) JEM-2100F фирмы JEOL. Химический состав определялся посредством энергодисперсионного анализа с помощью детектора X-MAX (Oxford instruments), смонтированном на этом же микроскопе.

Исследование проходило в один момент времени, без изменений настроек микроскопа; образец не изымался из ВРПЭМ. Были получены снимки высокого разрешения поперечного сечения выращенной структуры, на которых был отображён сформировавшийся монокристаллический гетероэпитаксиальный слой. На монокристалличность указывали как строгая ориентированность атомной структуры слоя относительно подложки, так и наличие согласования между атомными плоскостями GaAs и осаждённого материала. Интересным представлялся и тот факт, что на одном образце в рамках одного ростового эксперимента были получены сразу две устойчивые фазы соединения MnGa (рис. 1).

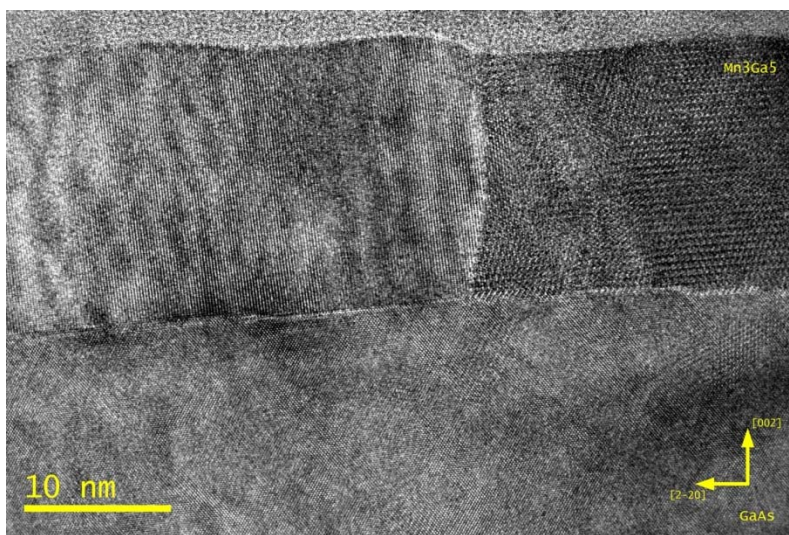


Рис. 1. Снимок высокого разрешения поперечного сечения исследованной структуры

Также для каждого квазикристалла были сняты и проиндексированы электронограммы (рис. 2), получены межплоскостные расстояния. Калибровка дифракционных картин осуществлялась по рефлексам материала подложки – арсениду галлия ориентации (100).

На основании полученных результатов была подтверждена возможность эпитаксиального наращивания квазикристаллов $Mn_{101,5}Ga_{162,5}$ и

Mn_2Ga_5 на подложке GaAs (001). Эпитаксия материала именно такого состава при выращивании методом ГФЭ продемонстрирована впервые.

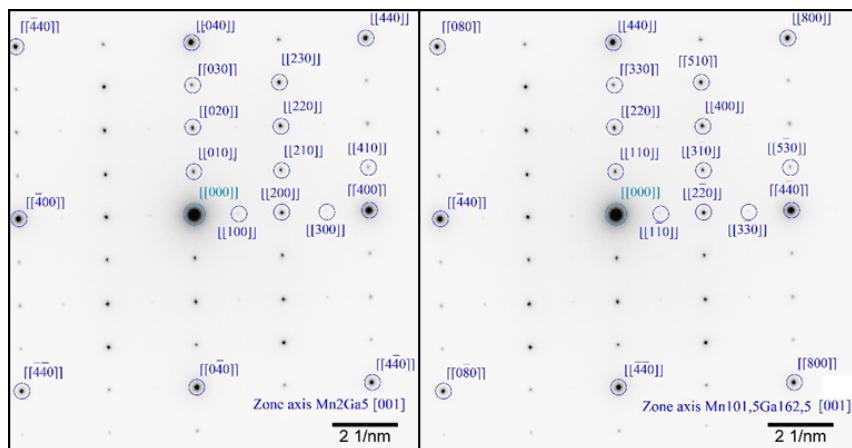


Рис. 2. Индексированные электронограммы от Mn_2Ga_5 и $Mn_{101,5}Ga_{162,5}$

Также исследование структуры гетерограницы (галлид марганца / арсенид галлия) и анализ полученных электронограмм позволили установить наличие деформации сжатия решётки квазикристалла до 10%.

Литература

1. Векилов Ю.Х. Что такое квазикристаллы // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 1. С. 88–91.
2. Измерение поляризационных характеристик излучения наногетероструктур : учеб.-метод. пособие / М.В. Дорохин, Ю.А. Данилов. Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2011. 81 с.

Исследование оптических свойств наночастиц серебра в зависимости от среды

О.В. Утробина

Национальный исследовательский Кемеровский государственный университет,
650043, Кемерово

E-mail: olga994u@mail.ru

Research of the optical properties of silver nanoparticles depending on the environment

O.V. Utrobina

National Research Kemerovo State University, 650043, Kemerovo

E-mail: olga994u@mail.ru

В работе проведен анализ спектров поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и определены характеристики для наночастиц серебра до и после добавления модификатора роста фенилмеркаптотетразола (ФМТ) и с разными водородными показателями среды. Оптические свойства гидрозолей серебра исследованы на спектрофотометре СФ-56 в спектральном диапазоне от 190 до 1100 нм. Размер и форму наночастиц серебра определяли по данным электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе Jeol Jem 2100.

На рис. 1. представлены спектры плазмонного поглощения золей серебра с различными значениями водородного показателя рН. Из графиков, представленных на рис. 1, видно, что наблюдаются снижение интенсивности поглощения и незначительное смещение пиков ППР золей серебра в кислой и щелочной средах.

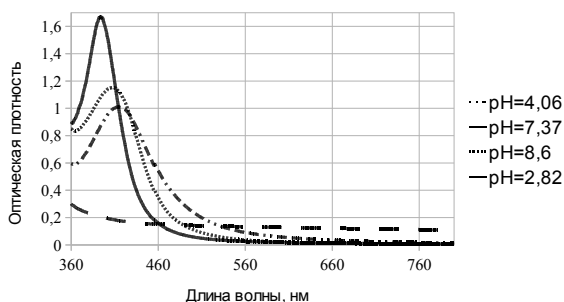


Рис. 1. Спектры плазмонного поглощения наночастиц серебра с разным значением рН

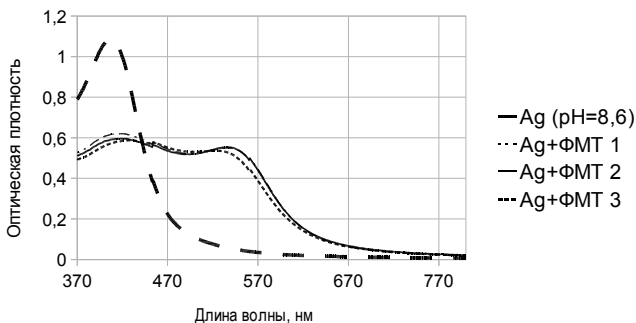


Рис. 2. Спектры плазмонного поглощения наночастиц серебра с разной концентрацией добавок ФМТ при pH = 8,6

На рис. 2 представлен спектр плазмонного поглощения зольей серебра со значением водородного показателя pH = 8,6 и с добавлением ФМТ в разных концентрациях. Наночастицы серебра характеризуются полосой поглощения в области 390 нм. При добавлении ФМТ в золь серебра в спектре появляется второй пик поглощения с длиной волны в максимуме 530–540 нм.

Для расчета характеристик наночастиц в рамках теории Ми использовалась линейная зависимость для коэффициента поглощения α [1]. В соответствии с теорией плазморезонансного поглощения были рассчитаны величины коэффициента затухания плазменных колебаний γ и эффективной концентрации электронов N_e [2, 3].

Результаты расчетов γ , N_e , NV в золе серебра при pH = 8,6 приведены в таблице.

Результаты расчетов γ , N_e , NV для золя с наночастицами серебра

Образцы (pH=8,6)	λ_{max} , нм	N_e , см ⁻³	γ , с ⁻¹	NV
Золь серебра	407	5,69E+22	6,51E+14	3,75E-06
Золь серебра + ФМТ 1	408	5,66E+22	8,15E+14	3,37E-06
Золь серебра + ФМТ 2	400	5,89E+22	1,02E+15	3,77E-06
Золь серебра+ ФМТ 3	403	5,80E+22	1,11E+15	4,01E-06

Сравнение результатов расчета для исходного раствора и после добавления модификатора показывает рост значения коэффициента γ , что указывает на повышение дефектности поверхности наночастиц и снижение времени релаксации электронов. Уменьшение концентрации электронов

№ свидетельствует об уменьшении донорно-акцепторного взаимодействия на границе «поверхность наночастицы / раствор», так как адсорбция модификаторов замедляет электрохимические реакции на поверхности металла. По данным электронной микроскопии (рис. 3), после адсорбции ФМТ изменение формы и размера частиц не происходит.

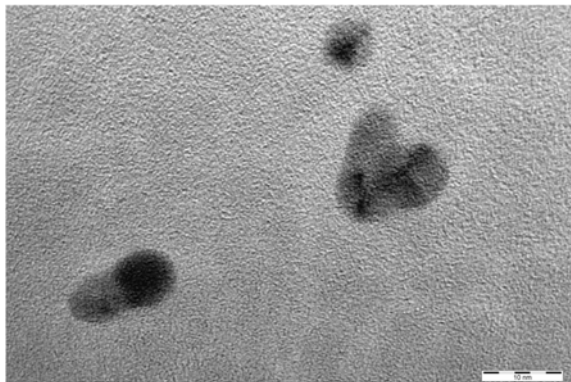


Рис. 3. Микрофотография наночастиц серебра с добавлением ФМТ и $\text{pH} = 8,6$

Введение модификаторов в гидрозоль серебра приводит к появлению второго пика поглощения, что свидетельствует о влиянии состава внешней среды на структуру гидрозоля. Появление второго максимума в плазморезонансных спектрах не связано с изменением размера и формы наночастиц и объясняется адсорбцией на наночастицах молекул модификаторов роста.

Литература

1. Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягдовский В.Д. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра // Журнал физической химии. 1989. Т. LXIII, № 12. С. 3295–3299.
2. Швайко И.Л., Герасимчук Н.В., Звиденцова Н.С. и др. Свойства наночастиц благородных металлов, полученных восстановлением из растворов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56, № 9(2). С. 92–94.

Исследование электронной структуры кристалла $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

Д.И. Филиппов, А.Б. Гордиенко

Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово

E-mail: filippovdaniil@gmail.com

A study of the electronic structure of $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ crystal

D.I. Filippov, A.B. Gordienko

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo

E-mail: filippovdaniil@gmail.com

Неорганические азиды металлов (общая формула $\text{Me}^{n+}(\text{N}_3)_n$) в настоящее время широко используются в качестве энергетических материалов, что обусловлено их способностью к быстрому разложению с сопутствующим выделением большого количества газообразного азота [1]. Несмотря на то, что в литературе можно встретить множество экспериментальных данных по соединениям такого типа, теоретических работ, направленных на исследование электронной структуры азидов тяжелых металлов, все еще очень мало. По этой причине дальнейшее теоретическое исследование данных соединений остается актуальной задачей и в наши дни.

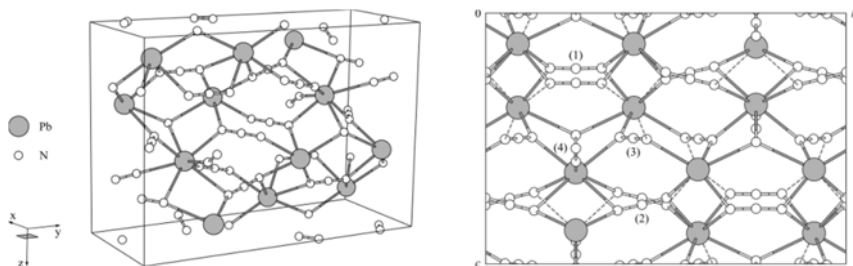


Рис. 1. Элементарная ячейка $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ и ее проекция на плоскость (Т00)

Кристалл азид свинца в α -модификации (стабильной при комнатной температуре; всего известно 4 модификации [1]) имеет орторомбическую решетку ($a = 6,63 \text{ \AA}$, $b = 16,25 \text{ \AA}$, $c = 11,31 \text{ \AA}$) с пространственной группой симметрии $Pnma$. В элементарной ячейке (см. рис. 1) содержится 12 формульных единиц (84 атома). Каждый атом свинца имеет в своем окружении 8 азидных групп. По длинам связей N-N ($2,57\text{--}2,90 \text{ \AA}$) и Pb-N ($4,2\text{--}4,5 \text{ \AA}$) эти группы разделяются на 4 типа (см. рис. 1) [Там же]

Целью данной работы было исследование электронной структуры α -модификации кристалла $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Для ее достижения были проведены расчеты зонных спектров, спектров полной и парциальной плотности состояний, а также распределения электронной плотности кристалла. Все вычисления проводились в рамках теории функционала плотности, в базисе численных псевдоатомных орбиталей [2]. Преимущество данного базиса над плосковолновым заключается в его значительно меньшей размерности, что позволяет рассчитывать сложные системы, электронная структура которых содержит сильно локализованные электронные состояния.

Расчет основного состояния проводился в LDA и GGA приближениях, с использованием потенциалов Пердью–Зангера [3] и Бекке–Джонсона [4] соответственно. Базисные функции разлагались в ряд по плоским волнам до максимальной энергии в 59,29 Ry, что соответствовало их общему числу в ~ 63000 .

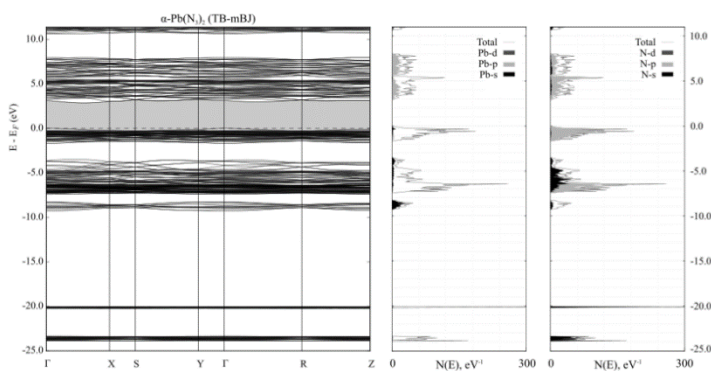


Рис. 2. Зонная структура, спектр полной и парциальной плотности состояний (GGA приближение)

На рис. 2 приведены зонная структура и спектр полной и парциальной плотности состояний кристалла для GGA приближения. Две нижних полосы состояний, содержащих по 24 зоны, соответствуют молекулярным $3\sigma_g$ и $2\sigma_u$ состояниям азид-аниона и практически не имеют дисперсии. В интервале от $-9,66$ до $-8,64$ эВ располагается группа из 12 зон, имеющая смешанный характер, и обусловленная как s -состояниями атомов свинца, так и sp -состояниями азота. В области от -8 до -3 эВ располагается наиболее сложная группа из 96 зон (с шириной в 3,93 эВ для GGA приближения и 5,32 эВ для LDA), которая обусловлена преимущественно $1\pi_u 4\sigma_g 3\sigma_u$ состояниями аниона. Самая верхняя группа из 48 зон с шириной в 1,69 эВ обусловлена $1\pi_g$ состояниями N_3 . Дно зоны проводимости имеет смешанный катион-анионный характер, с

основными вкладами от p -состояний азота, которые в GGA приближении отделяются от вышестоящих зон интервалом в 2,63 эВ. Значение ширины запрещенной зоны составило $E_g = 2,21$ эВ для LDA приближения и $E_g = 2,88$ эВ для GGA (экспериментальное значение при комнатной температуре оценивается в 3,5 эВ [5]). На рис. 3 приведены карты электронной плотности, посчитанные в плоскости $(00\bar{1})$. Видно, что кристалл является преимущественно ионным соединением со значительной концентрацией заряда в области молекулярного аниона. Также в химической связи присутствует ковалентная составляющая, которая хорошо заметна при совместном рассмотрении парциальной электронной плотности от $1\pi_g$ состояний аниона и s -зон катиона (рис. 3, в).

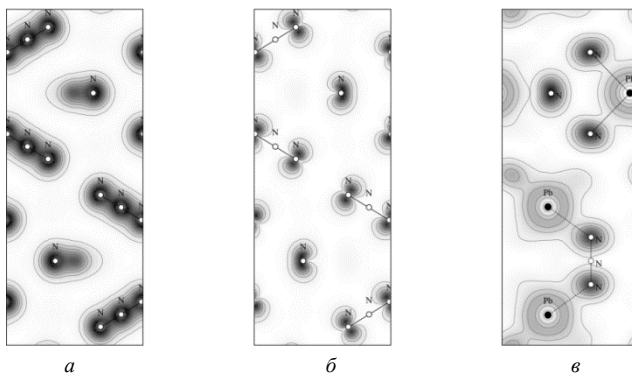


Рис. 3. Электронная плотность α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$: полная валентная (а), парциальная от зон $1\pi_g$ (б) и парциальная от зон $1\pi_g + \text{Pb-}s$ (в)

По общему строению валентной зоны, имеющей 4 хорошо отделенных по энергии полосы состояний N_3 , и характеру дна зоны проводимости зонная структура $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ подобна зонным спектрам для других азидов тяжелых металлов [6].

Литература

1. Fair H., Walker R. Physics and chemistry of the inorganic azides. Energetic materials. Plenum Press, 1977.
2. Jansen R.W., Sankey O.F. Ab-initio linear combination of pseudo-atomic-orbital scheme for the electronic properties of semiconductors: results for ten materials // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 6520–6531.
3. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 5048–5079.
4. Tran F., Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 226401.
5. Thaddeus G. Madelung energy and electronic structure of BaN_6 and α - PbN_6 // J. Phys. Chem. Solids 1971. Vol. 32, № 3. P. 529–534.
6. Гордиенко А.Б., Поплавной А.С. Электронная структура азидов тяжелых металлов // Изв. вузов. Физика. 2004. Т. 47, № 10. С. 84–88.

Влияние электрон-дырочного взаимодействия на оптические спектры азидов щелочных металлов

С.И. Филиппов, А.Б. Гордиенко

Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово

E-mail: filippov_sem@kemsu.ru

The influence of electron-hole interaction on the alkali metal azides optical spectra

S.I. Filippov, A.B. Gordienko

Kemerovo state university, 650043, Kemerovo

E-mail: filippov_sem@kemsu.ru

Экситонные эффекты, обусловленные сильным электрон-дырочным взаимодействием, являются важным звеном механизма фотоиндуцированного разложения азидов одновалентных металлов [1, 2] и играют определяющую роль в формировании спектров оптического поглощения этих соединений, которые не могут быть однозначно интерпретированы на основе расчетов в приближении независимых частиц (ИПА) в силу существенного расхождения результатов с экспериментальными данными.

Корректное описание структуры оптических спектров возможно путем решения уравнения Бете–Солпитера (BSE), которое в приближении Тамма–Данкова [3] имеет вид задачи на собственные значения

$$\sum_{v'c'k'} H_{vc k, v'c'k'}^{2p} A_{v'c'k'}^\lambda = E^\lambda A_{vc k}^\lambda, \quad (1)$$

где $H_{vc k, v'c'k'}^{2p}$ – матричные элементы резонансной части эффективного двухчастичного гамильтониана

$$H_{vc k, v'c'k'}^{2p} = (E_{c k} - E_{v k}) \delta_{c c'} \delta_{v v'} \delta_{k k'} + 2\bar{v}_{vc k, v'c'k'} - W_{vc k, v'c'k'}. \quad (2)$$

Диагональная часть матрицы гамильтониана соответствует возбуждениям невзаимодействующих электронов и дырок, тогда как второе и третье слагаемые описывают статически экранированное обменное и кулоновское взаимодействие. Решение уравнения (1) позволяет рассчитать спектр мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 на основе вычисленных значений E^λ :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2}{\Omega} \sum_{\lambda} \left| \sum_{cvk} A_{cvk}^\lambda \frac{\langle vk | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | ck \rangle}{E_{ck} - E_{vk}} \right|^2 \delta(E^\lambda - \omega), \quad (3)$$

где \mathbf{e} – вектор поляризации волны; \mathbf{p} – оператор импульса.

На практике решение уравнения (1) прямой диагонализацией затруднено быстрым ростом размерности матрицы \mathbf{H}^{2p} , которая достигает величин порядка 10^5 и выше. В настоящей работе для вычисления спектра $\epsilon_2(\omega)$ применялся предложенный в [4] итеративный подход, основанный на методе моментов (КРМ [5]), не требующий полной диагонализации гамильтониана (2).

Расчет основного состояния был выполнен в приближении LDA с использованием сепарабельных HGH-псевдопотенциалов, а одночастичные собственные функции гамильтониана Кона–Шэма, являющиеся базисными в решении BSE, раскладывались по базису псевдоатомных функций. Для азидов лития и натрия число валентных зон, учитываемых при расчете спектра, $N_v = 6$, число зон проводимости $N_c = 7$. Для азиды калия, с вдвое большим числом атомов в элементарной ячейке $N_v = 12$, $N_c = 10$.

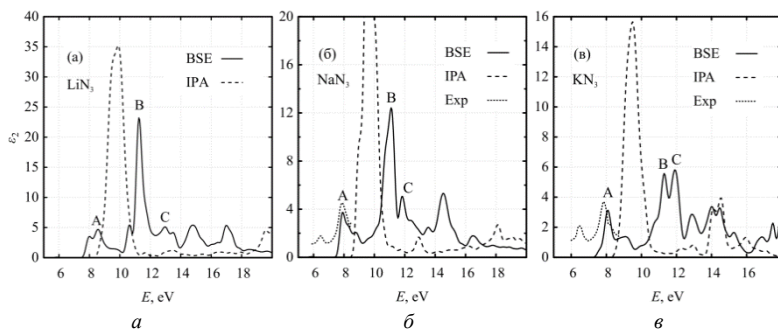


Рис. 1. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости азидов

На рис. 1 представлены спектры мнимой части диэлектрической проницаемости азидов LiN_3 , $\alpha\text{-NaN}_3$ и KN_3 , вычисленные для поляризации $\mathbf{e} \parallel \text{xу}$ (в плоскости азидных групп) в приближении невзаимодействующих электронов и дырок (IPA, пунктир) и с учетом многочастичных эффектов (BSE, сплошная линия).

На всех графиках, полученных в приближении IPA, выделяется интенсивный пик в области 10 эВ на краю спектра поглощения. Учет электрон-дырочного взаимодействия приводит к исчезновению данного пика и формированию двух полос: с меньшей и большей энергией. При этом край поглощения на графиках, полученных в многочастичном приближении, также имеет общие черты: пик А около 8 эВ, примерно равной интенсивности для всех кристаллов, и «ступеньку» в области 9 эВ.

Для кристаллов LiN_3 и NaN_3 учет многочастичных эффектов приводит к формированию узкого пика В при 11 эВ. Несмотря на разную кристал-

лическую структуру NaN_3 и KN_3 , их кривые BSE (рис. 1, б, в) имеют близкую форму: для азида калия также наблюдается дублетная структура в области 11–12 эВ, но пики В и С на рис. 1, в имеют примерно равную интенсивность.

Для азидов натрия и калия на рис. 1, б, в точками приведены экспериментальные кривые, полученные с помощью преобразований Крамерса-Кронига из данных в работе [2]. Интервал энергий на экспериментальной кривой ограничен значением 8,5 эВ из-за используемого источника света и устройства монохроматора [Там же]. Кроме того, облучение азидов щелочных металлов светом из области глубокого ультрафиолета и рентгеновских лучей приводит к образованию центров окраски [Там же].

В случае NaN_3 основной пик в области 8 эВ на экспериментальной кривой с высокой точностью совпадает по положению и форме с результатом расчета в многочастичном варианте, тогда как для KN_3 пик А смещен относительно экспериментально измеренного максимума на 0,2 эВ. В приближении невзаимодействующих частиц (IPA) поглощение начинается только с 8,5 эВ и форма спектра никак не согласуется с экспериментальными данными.

Второй пик на экспериментальных кривых около 6,5 эВ с меньшей интенсивностью не воспроизводится ни на одной из расчетных кривых. Авторы экспериментальной работы [2] предполагают, что именно этот пик при 6,5 эВ соответствует экситонному состоянию с минимальной энергией для NaN_3 и KN_3 .

Таким образом, учет эффектов электрон-дырочного взаимодействия при расчете спектров оптического поглощения азидов щелочных металлов приводит к существенной перестройке структуры края поглощения в сравнении с приближением независимых частиц, что согласуется с ранними предположениями о роли экситонов [2] и позволяет достичь хорошего согласия с экспериментальными данными для NaN_3 и KN_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 3.1235.2014К.

Литература

1. McLaren A.C., Rogers G.T. The Optical and Electrical Properties of Silver Azide and their Relation to Its Decomposition // Proc. Roy. Soc. A. 1957. Vol. 240. P. 484–498.
2. Deb S.K. Ultraviolet Absorption Spectra of Alkali Metal Azides // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 35, № 6. P. 2122–2127.
3. Fetter A., Walecka J. Quantum Theory of Many-particle Systems. N.Y. : McGraw-Hill, 1971.
4. Gordienko A.B., Filippov S.I. Kernel polynomial method as an efficient $O(N^2)$ scheme for optical spectra calculations including electron-hole interaction // Phys. Status Solidi (b). 2014. Vol. 251, № 3. P. 628–632.
5. Weiße A., Wellein G., Alvermann A. et al. The kernel polynomial method // Rev. Mod. Phys. 2006. Vol. 78. P. 275–306.

Определение времени жизни электронов в GaAs:Cr структурах

В.А. Цуканов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634045, г. Томск

E-mail: vladimir.tsukanov95@gmail.com

Electron lifetime measurement in GaAs:Cr structures

V.A. Tsukanov

National Research Tomsk State University, 634045, Tomsk

E-mail: vladimir.tsukanov95@gmail.com

Полупроводниковые детекторы нашли широкое применение в современной физике для регистрации ионизирующего излучения.

В настоящее время наиболее используемыми материалами для изготовления полупроводниковых детекторов являются соединения: GaAs, CdTe, CdZnTe и др. Компенсация хромом исходного GaAs приводит к увеличению удельного сопротивления и времени жизни, что позволяет использовать его при создании сенсоров ионизирующего излучения. Детекторы на основе GaAs:Cr обладают высокими эффективностью и энергетическим и пространственным разрешением.

Наиболее перспективными направлениями использования полупроводниковых детекторов является создание:

- дефектоскопов с высоким пространственным разрешением;
- малодозовых цифровых томографов, маммографов, систем диагностики раковых опухолей;
- систем таможенного досмотра, систем безопасности на вокзалах, в аэропортах [1].

В данной работе представлен метод определения времени жизни электронов с помощью анализа α -спектров.

Были проведены измерения амплитудных спектров при воздействии на детектор α -излучения, в качестве источника которого использовался радиоактивный изотоп ^{241}Am . Облучение происходило со стороны отрицательно заряженного электрода, и таким образом осуществлялся сбор электронной компоненты заряда.

Объектами исследования были образцы GaAs:Cr: пластины G5557_1.1 (№ 2, 3) и G5557_1.4 (№ 1, 2), полученные при различной температуре диффузии хрома ($T = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$). Толщина сенсоров составляла 530 и 540 мкм, площадь активной области – $0,09\text{ см}^2$.

Амплитудные спектры были получены при напряжении смещения в диапазоне 200–30 В за время 5 минут. Определялся номер канала АЦП N_C ,

соответствующий наибольшему числу событий. Он соответствует наибольшему собранному заряду в детекторе. С помощью коэффициентов, определенных из калибровки, считали количество электронно-дырочных пар, образованных при поглощении излучения: $N = aN_c + b$, и, следовательно, заряд носителей, дошедших до контактов Q . Зная энергию излучения и энергию, необходимую для образования одной электронно-дырочной пары, определялся заряд $Q_0 = eN_0 = e \frac{E_0}{E_i}$, а затем и эффективность сбора заряда (CSE). Полученные зависимости эффективности сбора заряда от напряженности поля представлены на рис. 1.

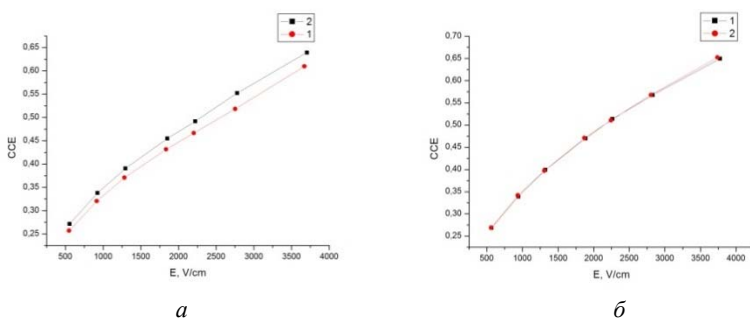


Рис. 1. Зависимости эффективности сбора заряда от напряженности электрического поля. а – пластина G5557_1.1, 1 – образец № 2, 2 – образец № 3; б – пластина G5557_1.4, 1 – образец № 1, 2 – образец № 2

Для всех исследуемых образцов можно сделать вывод о том, что эффективность сбора заряда увеличивается с увеличением напряженности поля. Поглощение альфа-частицы происходит в приконтактной области (на глубине ~ 20 мкм), а плотность носителей заряда в месте ее поглощения составляет $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$. В течение некоторого времени в приконтактной области существует большая плотность носителей заряда, схожая по характеристикам с плазмой. Образование плазмы носителей заряда в приконтактной области препятствует проникновению внутреннего поля детектора в эту область. Таким образом, в течение некоторого времени t_{pl} , называемого плазменным временем, носители заряда скапливаются в приконтактной области и отсутствует их дрейф к контактам [2]. Через время $t > t_{pl}$ за счет диффузии плотность носителей заряда уменьшается, и они расходятся к контактам за счет действия поля. При увеличении напряженности поля плазменное время уменьшается ($t_{pl} \sim E^{-n}$, $0,8 < n < 1,5$), и поэтому происходит увеличение эффективности сбора заряда.

Из рис. 1 видно, что, несмотря на разницу температур отжига пластин G5557_1.1 и G5557_1.4 в 10 градусов, эффективность сбора заряда для них

примерно одинакова. Также кривые зависимостей ССЕ для образцов 1 и 2 из G5557_1.4 совпадают, что говорит об однородности электрофизических характеристик пластины.

Был проведен расчет времени жизни электронов. В программе MathCad на основе уравнения Хехта:

$$ССЕ = \frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{d} \left[L_n \left(1 - \exp\left(-\frac{d-x}{L_n}\right) \right) + L_p \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) \right) \right],$$

где Q – средний заряд носителей, дошедших до контактов; Q_0 – заряд, сформированный в структуре единичной альфа-частицей; d – толщина образца; L_n, L_p – дрейфовые длины электронов и дырок соответственно; x – расстояние от катода до точки поглощения частицы, была построена кривая, аппроксимирующая полученную зависимость ССЕ(Е) для каждого образца. В результате были получены значения времен жизни электронов (таблица).

Образец	τ_n , нс
G5557 1.1 (№ 2)	6
G5557 1.1 (№ 3)	6,5
G5557 1.4 (№ 1)	7
G5557 1.4 (№ 2)	7

Малые времена жизни электронов в данных пластинах можно связать с наличием эффекта плазменного времени. При определении времен жизни носителей заряда из спектров, полученных при облучении гамма-излучением источника ^{241}Am , времена жизни составляют порядка 60–70 нс. Таким образом, для более точного определения времени жизни с помощью альфа-частиц необходимо предварительно проводить оценку плазменного времени для нашего материала.

Литература

1. Толбанов О.П. Детекторы ионизирующих излучений на основе компенсированного арсенида галлия // Вестник Томского государственного университета. 2005. № 285. С. 155–163.
2. Даргис А.Ю. Измерение дрейфовой скорости в твердых телах. Вильнюс : Моклас, 1987. 204 с.

Люминесценция фторида кальция при электронном и синхронном оптическом возбуждении

Е.Ю. Кутькин, В.Е. Коломин, Е.П. Чинков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск
E-mail: petrovich@tpu.ru

Luminescence of calcium fluoride under an electronic and a simultaneous optical excitation

E.Yu. Kut'kin, E.V. Kolomin, E.P. Chinkov

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk
E-mail: petrovich@tpu.ru

Кристаллы фторида кальция интенсивно люминесцируют при возбуждении вблизи края фундаментального поглощения. Процессы описываются на основе принципа Франка–Кондона. Большой сдвиг Стокса (~7 эВ) предполагает значительную релаксацию решетки в возбужденном состоянии. В зависимости от расстояния между компонентами (*F-H*)-пары в решетке флюорита возможны четыре конфигурации автолокализованных экситонов (self-trapped excitons – STE) [1]. Излучательная аннигиляция STE сопровождается появлением триплетной люминесценции на $h\nu_{\max} = 4,43$ эВ и возвращает решетку в невозмущенную конфигурацию.

В работе [2] обнаружено быстрозатухающее свечение (БС) в УФ области при синхронном воздействии на кристаллы флюорита импульса ускоренных электронов и интенсивной подсветки в области электронных компонентов поглощения STE. Поскольку природа этого свечения остается предметом дискуссий, то целью работы являлось получение дополнительной информации.

Монокристаллы CaF₂ выращены методом Стокбаргера. Образцы облучались импульсом электронов с параметрами: максимальная энергия электронов 0,28 MeV, длительность импульса на полувысоте 12 ns, временное разрешение 7 ns, плотность энергии 0,2 J·cm⁻². Синхронное оптическое возбуждение кристаллов CaF₂ осуществлялось вынужденным излучением (ВИ) кристаллов ZnSe ($h\nu_{\max} = 2,61$ эВ, полуширина полосы $\delta = 0,011$ эВ) и CdSe ($h\nu_{\max} = 1,87$ эВ, $\delta = 0,015$ эВ), которое при высоких уровнях возбуждения носит вынужденный характер, а величина энергии достигает десятков миллиджоулей [3]. Спектры люминесценции корректировались на чувствительность измерительного тракта.

На рис. 1 (кривой 1) представлен фрагмент спектра оптического поглощения кристалла CaF₂, измеренный в области электронного компонента по-

глощения STE. Спектр катодолюминесценции представлен на рис. 2 (кривая 1). Спектрально-кинетические характеристики наведенного импульсом ускоренных электронов оптического поглощения и возбуждаемой люминесценции хорошо согласуются с известными параметрами STE в кристалле CaF_2 [1, 4].

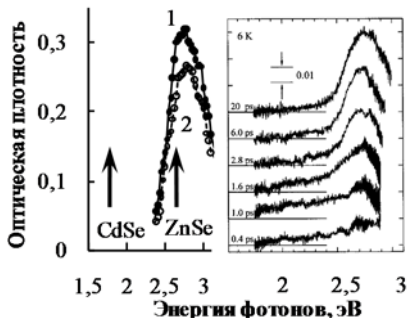


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла CaF_2 при облучении электронами (1) и синхронном довозбуждении ВИ кристалла ZnSe (2), измеренные при 295 К спустя 10 ns после окончания облучения (слева). Стрелками показано спектральное положение максимумов ВИ кристаллов ZnSe и CdSe. Временная эволюция спектров поглощения кристалла CaF_2 (справа) (по: [4])

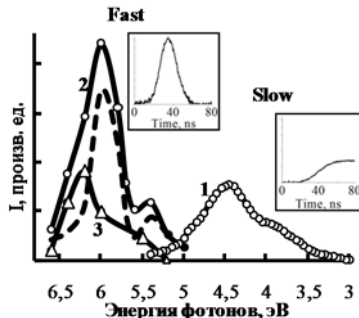


Рис. 2. Спектры люминесценции кристалла CaF_2 при облучении электронами (1) и синхронном возбуждении ВИ кристаллов ZnSe (2) и CdSe (3). Спектры измерены при 295 К спустя 10 ns после окончания облучения. Пунктиром показана разность между спектрами 2 и 3. На вставках показаны кинетики затухания люминесценции в разных спектральных диапазонах

Синхронное воздействие на кристалл CaF_2 импульса электронов и интенсивного оптического излучения полупроводников сопровождается уменьшением эффективности создания STE и появлением БС в УФ области спектра (рис. 1, 2).

Оптическое возбуждение только тех STE, которые находятся на стадии решеточной релаксации, приводит к появлению БС в УФ области. Прямым подтверждением этого является обнаружение БС в УФ области при синхронном возбуждении кристалла CaF_2 ВИ кристалла CdSe (рис. 2, кривая 3). В спектральной области, соответствующей оптической стимуляции кристалла CaF_2 ВИ кристалла CdSe ($h\nu_{\text{max}} = 1,87 \text{ eV}$), оптическое поглощение STE, прошедших стадию релаксации, отсутствует (см. рис. 1).

С одной стороны, можно предположить, что БС с максимумом $\sim 6 \text{ eV}$ (см. рис. 2) в кристалле CaF_2 возникает при переходах из синглетных состояний STE. Однако, во-первых, не ясно, почему эти состояния не заселяются в процессе создания и дальнейшей релаксации STE. Во-вторых, это

противоречит распространенному мнению о том, что в кристаллах флюорита синглетные переходы STE ($h\nu \approx 3,6$ eV) расположены по шкале энергии ниже, чем триплетные ($h\nu \approx 4$ eV).

С другой стороны, БС УФ свечение в кристалле CaF_2 может быть приписано переходам из возбужденных состояний, которые предшествуют образованию релаксированных STE.

Таковыми предсостояниями в кристалле CaF_2 могут являться нерелаксированные состояния различных конфигураций STE, поскольку затраты энергии на их образование различны [5].

Таким образом, импульсная спектроскопия диэлектрических материалов с синронным оптическим возбуждением может служить наиболее информативным методом тестирования возбужденных состояний различных дефектов.

Литература

1. *Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W., Stott J.P.* Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals // *Phys. Rev.* 1976. V. B14, № 2. P. 725–740.
2. *Штанько В.Ф., Чинков Е.П.* Структура спектров короткоживущего поглощения и свечения фторидов бария и кальция при импульсном облучении электронами // *Письма в ЖТФ.* 1997. Т. 23, № 21. С. 45–50.
3. *Штанько В.Ф., Олешко В.И., Намм А.В. и др.* Импульсная катодолуминесценция CdS и $\text{CdS}_{0.83}\text{-Se}_{0.17}$, выращенных кристаллизацией из газовой фазы // *ЖПС.* 1991. Т. 55, № 5. С. 788–793.
4. *Tanimura K.* Femtosecond time-resolved spectroscopy of the formation of self-trapped excitons in CaF_2 . // *J. Phys. Rev.* 2001. B. 63. P. 184303.
5. *Adair M., Leung C.H., Song K.S.* Equilibrium configuration of the self-trapped exciton in CaF_2 and SrF_2 // *J. Phys. C: Sol. State Phys.* 1985. V. 18, № 28. P. L909–L913.

Механические свойства II, IV, VIII и XI фаз льда

Е.С. Шайкомалова

Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово

E-mail: L6930@mail.ru

Mechanical properties of the ice in II, IV, VIII and XI phases

E.S. Shaykomalova

Kemerovo State University, 650043, Kemerovo

E-mail: L6930@mail.ru

Замечательными свойствами обладает одно из самых распространенных веществ на Земле – вода. Ее способность находиться в трех разных агрегатных состояниях уже давно не удивляет, современные ученые продвинулись дальше в их изучении. Теперь речь идет об исследовании различных фазовых состояний воды, определении условий их существования, структуры и свойств. Настоящая работа посвящена изучению кристаллов льда, занимающих огромное место на поверхности и в самой земной коре, а также являющихся предметом поиска на других планетах. Проведение экспериментального исследования осложняется необходимостью работы в области низких температур и высоких давлений, поэтому довольно часто ученые прибегают к теоретическому изучению [1, 2]. Несмотря на наличие определенных трудностей при решении ряда сложных уравнений, новые разработанные методы компьютерного моделирования позволяют получать достаточно точные результаты и прогнозировать свойства новых структур, существующих в экстремальных условиях.

Целью данной работы является первопринципное исследование механических свойств малоизученных II, XI, VIII и IV фаз льда при помощи реализованных в программном пакете CRYSTAL14 [3] методов Хартри-Фока, теории функционала плотности (DFT) в формы гибридного функционала B3LYP и базисного набора локализованных функций H_3-1p1G и O_6-2111d1G [3].

При исследовании фазовых состояний льда следует отметить принципиальные отличия в их структуре и условиях существования. Так, форму призмы с параллелограммом в основании имеет элементарная ячейка моноклинной IV фазы, существующей при давлении 0,81 ГПа и температуре 260 К. Низкотемпературная XI фаза является орторомбической, элементарная ячейка имеет вид прямоугольного параллелепипеда с равными сторонами, существует при давлении 0,05 ГПа и температуре 60 К. Тетрагональную кристаллическую решетку имеет VIII фаза, существует в довольно широком диапазоне давления 8 ГПа и температуры 200 К, в качестве элементарной ячейки – параллелепипед с квадратом в основании.

Упорядоченную структуру имеет гексагональная фаза II, элементарная ячейка является призмой с основанием правильного центрированного шестиугольника. Она существует при давлении 0,3 ГПа и температуре 200 К (рис. 1). Подробнее фазы рассмотрены в работе [4].

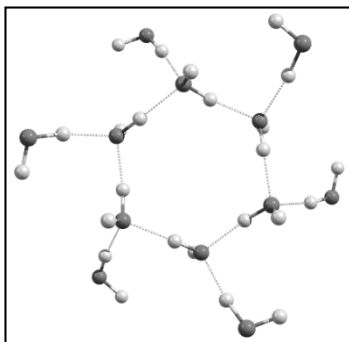


Рис. 1. Элементарная ячейка II фазы льда

Упругие свойства относятся к фундаментальным характеристикам твердого тела. Для установления взаимно однозначной функциональной зависимости между компонентами тензора напряжений и тензора деформаций рассчитываются упругие константы по формуле (1), значения констант для монокристаллов II, XI, VIII и IV фаз льда представлены в табл. 1.

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (1)$$

Т а б л и ц а 1
Симметричные упругие константы для монокристаллов IV, XI, VIII и II фаз льда, Гпа

Фаза	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
XI	29,54	37,41	29,79	17,9	12,06	17,32	6,34	6,48	8,29
IV	34,36	26,11	26,70	15,92	17	12,78	4,49	6,45	7,73
VIII	121,90	121,90	77,81	-2,55	30,64	30,64	39,89	39,89	21,18
II	43,01	43,01	33,31	17,84	13,03	13,03	9,21	9,21	12,58

В первую очередь было установлено полное соответствие критериям механической стабильности: в случае гексагонального льда II $C_{44}>0$, $C_{11}>C_{12}$, $(C_{11} + 2C_{12})C_{33}>2C_{13}^2$; для тетрагональной VIII фазы $C_{11}>0$, $C_{33}>0$, $C_{44}>0$, $C_{66}>0$, $(C_{11} - C_{12})>0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})>0$, $[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]>0$; в случае орторомбической XI фазы $C_{11}>0$, $C_{22}>0$, $C_{33}>0$, $C_{44}>0$, $C_{55}>0$, $C_{66}>0$, $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]>0$, $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})>0$, $(C_{11} + C_{33} - C_{13})>0$, $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})>0$; для моноклинной IV фазы $C_{11}>0$, $C_{22}>0$,

$C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$ [5].

Одной из часто используемых для оценки упругих характеристик поликристаллических материалов является усреднение величин, получаемых при расчетах монокристаллов, называемое процедурой Фойгта–Реусса–Хилла. Расчет значений модулей объемного сжатия B_0 , сдвига G и Юнга E , коэффициента Пуассона $\nu(N)$, твердости по Виккерсу H , поперечных (ν_T) и продольных (ν_L) компонентов скорости звука, акустического параметра Грюнайзена (γ_a) и температуры Дебая Θ представлен в табл. 2. При сравнении с экспериментом следует иметь в виду, что лед является пористой структурой, тогда как расчеты приведены для идеальной [6].

Т а б л и ц а 2

Упругие параметры II, IV, VIII и XI фаз поликристаллов льда

Фаза	B , ГПа	G , ГПа	E , ГПа	N , ГПа	H , МПа	ν_T , км/с	ν_L , км/с	γ_a	Θ , К
XI	17,96	8,24	21,45	0,3	3,98	2,822	5,289	1,78	441,03
IV	20,09	7,01	18,85	0,34	2,60	2,706	5,546	2,08	414,43
VIII	27,89	19,44	47,32	0,22	11,75	3,341	5,558	1,35	614,96
II	22,7	11,02	28,45	0,29	5,21	3,013	5,550	1,72	496,03

Таким образом, были исследованы механические свойства малоизученных II, XI, VIII и IV фаз льда. Соответствие критериям механической стабильности подтверждает существование данных фаз. Несмотря на общий химический состав, кристаллические структуры в различных условиях обладают отличающимися физическими свойствами. Наименьший объемный модуль имеет IV фаза, наибольший – VIII.

Литература

1. Zheligovskaya E.A. Molecular dynamics study of crystalline water ices // Journal of Structural Chemistry. 2008. V. 49, No. 3. P. 459–471.
2. Santra B., Klimeš J., Tkatchenko A., Alfè D., Slater B., Michaelides A., Car R., Scheffler M. On the Accuracy of van der Waals Inclusive Density-Functional Theory Exchange-Correlation Functionals for Ice at Ambient and High Pressures // J. Chem. Phys. 2013. V. 139, No. 154702
3. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. [et al.]. CRYSTAL14 User's Manual. Torino : University of Torino, 2014.
4. Шайкомалова Е.С., Журавлев Ю.Н. Исследование структуры фазовых состояний воды // Физическое образование в вузах. 2015. Т. 21, № 1. С. 42–43.
5. Felix Mouhat, Francois-Xavier Coudert. Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems // Phys. Rev. 2014. B. 90. 224104.
6. Jyotirmayee Satapathy, Musku Venkata Ramana Reddy. Study of elastic moduli of low temperature sintered Ni_{0.5}A_{0.5}Nb₂O₆ for LTCC (A = Ca, Mg, Cu) // J. mater res technol. 2013. № 2(2). P. 130–1340.

Влияние методов обработки поверхности на вольт-амперные характеристики арсенидгаллиевых сенсоров рентгеновского излучения

Л.К. Шаймерденова, А.В. Тяжсев, А.Н. Зарубин, О.П. Толбанов

Лаборатория функциональной электроники ТГУ, 634045, г. Томск

E-mail: shaimerdenova.l@gmail.com

The influence of surface treatment methods on the current-voltage characteristics of gallium arsenide X-ray sensors

L.K. Shaimerdenova, A.V. Tyazhev, A.N. Zarubin, O.P. Tolbanov

Laboratory of Functional Electronics TSU, 634045, Tomsk

E-mail: shaimerdenova.l@gmail.com

Детекторы ионизирующего излучения на основе GaAs являются перспективными для использования в физике высоких энергий, медицине и других отраслях. В связи с этим требуется оптимизация технологии производства: уменьшение количества технологических операций и, как следствие, удешевление технологии. Для решения данных задач проведено исследование влияния различной обработки поверхности до нанесения металлических контактов на вольт-амперные характеристики единичных сенсоров.

Пластина GaAs:Сг была разделена на части, каждая из которых была обработана различным методом (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Метод 1 (химико-механическая полировка)	Метод 2 (контрольная обработка)	Метод 3 (контрольная обработка+травление)
<ul style="list-style-type: none"> – механическая шлифовка пластин; – механическая полировка пластин; – отмывка пластин 	<ul style="list-style-type: none"> – механическая шлифовка пластин; – механическая полировка пластин; – химико-динамическая полировка пластин; – отмывка пластин 	<ul style="list-style-type: none"> – механическая шлифовка пластин; – механическая полировка пластин; – химико-динамическая полировка пластин; – травление в сернокислотном травителе в течение 1 минуты; – отмывка пластин

Морфология поверхности каждой части пластины исследовалась с использованием атомно-силового микроскопа. Полученные результаты представлены в табл. 2. Размер анализируемой области составлял 100×100 мкм².

Метод обработки поверхности	Расположение анализируемой области по направлению от центра пластины к краю:		
	Центр пластины	Середина пластины (между центром и краем)	Край пластины
	Среднеквадратичная шероховатость поверхности, нм		
Метод 1	5,1	6	10
Метод 2	1,73	1,69	1,79
Метод 3	13,7	5,4	4,4

Затем при помощи электронно-лучевого напыления с обеих сторон каждой части пластины были нанесены металлические контакты на основе тонких пленок Cr–Ni. Далее из пластин были выколоты единичные образцы с площадью $S = 3 \times 3 \text{ мм}^2$. Толщина образцов обработанных методом 1, – $d = 411 \text{ мкм}$, методом 2 – $d = 474 \text{ мкм}$, методом 3 – $d = 450 \text{ мкм}$.

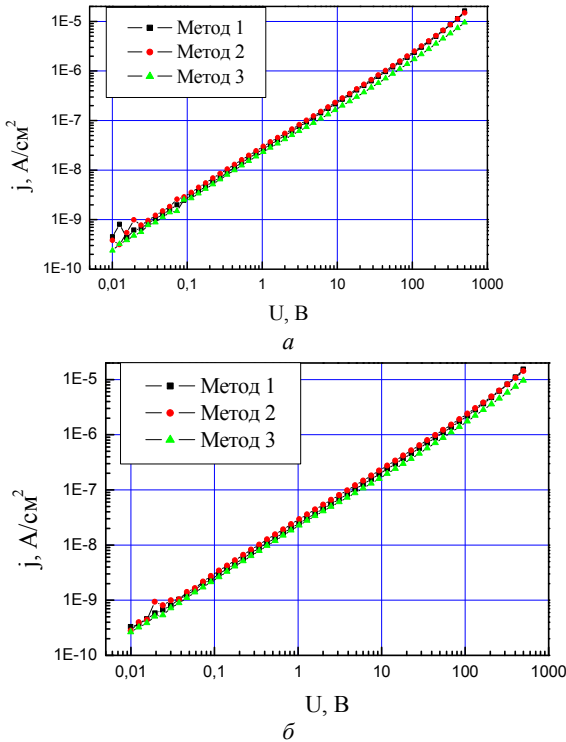


Рис. 1. Зависимость плотности тока от напряжения: a – «прямая» ветвь, b – «обратная» ветвь

Были выполнены измерения вольт-амперных характеристик единичных образцов в диапазоне напряжений от 0 до 500 В при комнатной температуре. Стоит отметить, что под «прямой» и «обратной» ветвью подразумевается положительный или отрицательный потенциал на одном из контактов сенсора. Результаты измерений вольт-амперных характеристик представлены на рис. 1.

Анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет сказать, что при использовании метода 3 для обработки поверхности GaAs:Cr достигается наименьшее значение силы тока во всем диапазоне измерений. Тем не менее все вольт-амперные характеристики имеют вид, типичный для структур на основе GaAs:Cr с металлическими контактами [1].

Наилучшие результаты по минимальной величине шероховатости и однородности морфологии поверхности достигаются при обработке методом 2.

Литература

1. Tyazhev A., Novikov V., Tolbanov O. et al. Investigation of the current – voltage characteristics, the electric field distribution and the charge collection efficiency in X – ray sensors based on chromium compensated gallium arsenide // Proc. SPIE 9213, Hard X – Ray, Gamma – Ray, and Neutron Detectors Physics XVI. 92130G. September 5, 2014. doi: 10.1117/12.2061302.

Исследование процессов рекомбинации неосновных носителей заряда в легированных In и As гетерозпитаксиальных структурах CdHgTe/Si(310), выращенных методом МЛЭ

Д.А. Шефер, Д.В. Марин, В.С. Варавин, М.В. Якушев

Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630000, г. Новосибирск
E-mail: nsk.sheferdmitriy@gmail.com

The research of recombination processes of minority carriers for In and As doped heteroepitaxial structures CdHgTe/Si(310), grown by MBE

D.A. Shefer, D.V. Marin, V.S. Varavin, M.V. Yakushev

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630000, Novosibirsk
E-mail: nsk.sheferdmitriy@gmail.com

Одной из важнейших задач современной инфракрасной техники является увеличение рабочей температуры фотодиодных матриц относительно температуры жидкого азота. Рабочую температуру можно повысить за счет снижения величины темнового тока фотодиодов.

Темновой ток можно снизить за счет перехода от традиционных структур $n-p$ (с базой p -типа) к структурам $p-n$ (с базой n -типа). Поскольку величина диффузионного темнового тока определяется временем жизни неосновных носителей заряда и подвижностью, преимущество $p-n$ структуры заключается в уменьшении диффузионной составляющей темнового тока на 2–3 порядка по сравнению со структурой $n-p$.

Для создания $p-n$ -структур необходимо легировать КРТ атомами As (p -тип) и In (n -тип) с последующим проведением высокотемпературного отжига для перевода As в акцепторное состояние.

В многоэлементных матрицах больших размеров (форматом до 2048×2048) необходимо использовать структуры КРТ, выращенные на Si подложке, так как требуется соответствие коэффициентов термического расширения между подложкой фоточувствительной матрицы и кремниевой подложкой считывающей микросхемы.

Однако при росте КРТ на Si подложке возникает проблема, связанная с большим рассогласованием между постоянной решетки Si и постоянной решетки КРТ (19%). Из-за этого в слоях КРТ после роста присутствует гораздо большее число ростовых дефектов, создающих центры рекомбинации, и наблюдаются низкие времена жизни неосновных носителей заряда. Существование рекомбинационных центров приводит к росту генерационно-рекомбинационной компоненты темнового тока, поэтому необходим поиск способов подавления рекомбинационных центров.

Для выявления механизмов рекомбинации и оценки параметров рекомбинационных центров в структурах КРТ/Si исследовались температурные зависимости времени жизни неосновных носителей заряда.

Гетероструктуры КРТ были выращены методом МЛЭ на подложках Si(310). Фоточувствительные слои с $x = 0,3-0,4$ и толщиной 4–6 мкм легировались в процессе роста атомами In с концентрацией $(1\div 5)\cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и мышьяка с концентрацией до $1\cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. После роста слои подвергались термическим отжигам для перевода атомов мышьяка в акцепторное состояние, а также для заполнения вакансий ртути.

Проведены расчеты температурных зависимостей времён жизни с привлечением Оже-рекомбинации, излучательной рекомбинации Шокли–Рида. Из сопоставления измеренных и расчетных зависимостей получены значения концентрации и энергетического положения рекомбинационных центров в структурах после роста и отжига.

В структурах, легированных As в диапазоне $(1\div 100)\cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, после роста наблюдаются низкие значения времени жизни $(2\div 5)\cdot 10^{-8} \text{ с}$ при комнатной температуре, которые не зависят от концентрации As. После отжига таких структур в режиме активации As время жизни при комнатной температуре увеличивается до $5\cdot 10^{-7} \text{ с}$. При азотной температуре время жизни составляет несколько сотен наносекунд, что на порядок выше, чем в вакансионном КРТ p-типа, и объясняется тем, что в легированных As КРТ энергетически ловушки расположены в запрещенной зоне менее глубоко по сравнению с вакансионным материалом.

Отжиг нелегированных и легированных In структур в насыщенных парах ртути (при температуре около 220°C) приводит к увеличению времени жизни до $5\cdot 10^{-6} \text{ с}$ при 77 К, что в несколько раз больше по сравнению с образцами после роста. Это объясняется уменьшением количества рекомбинационных центров, связанных с дефектами упаковки, присутствующими в структурах КРТ/Si после выращивания методом МЛЭ. Показана корреляция времени жизни с плотностью дефектов упаковки и плотностью дислокаций.

Исследования выполнены при финансовой поддержке соглашения Минобрнауки РФ RFMEFI60414X0134.

Исследование распределения удельного сопротивления по пластине GaAs:Cr

И.Д. Щербаков

Лаборатория функциональной электроники
Томского государственного университета, 634050, г. Томск
E-mail: ivan_sherbakov94@mail.ru

Investigation of resistivity uniformity of GaAs:Cr wafers

I.D. Chsherbakov

Laboratory of Functional Electronics of Tomsk State University, 634050, Tomsk
E-mail: ivan_sherbakov94@mail.ru

Арсенид галлия (GaAs) – химическое соединение галлия и мышьяка. Широко применяется наряду с Si и Ge. Полупроводниковые приборы на основе GaAs генерируют меньше шума, чем кремниевые приборы на той же частоте, а также имеют более высокую радиационную стойкость, чем кремниевые, что обуславливает их использование в условиях радиационного излучения. Как известно, рентгеновское и гамма-излучения обладают большой проникающей способностью и для них становятся прозрачными все предметы. Излучение, прошедшее через какой-либо предмет, несет в себе информацию о внутреннем содержании данного объекта, и с помощью детектора ионизирующего излучения на основе GaAs:Cr можно фиксировать изменение энергетического спектра и интенсивности. Все это позволяет полностью охарактеризовать исследуемый объект [1]. Процесс компенсации хромом полупроводникового материала, вероятнее всего, происходит неравномерным образом. И поэтому в структуре детектора распределение удельного сопротивления может быть неравномерным. Для устранения неоднородности по пластине необходимо в корне изучить данную проблему, в связи с этим данный эксперимент представляет большой интерес.

Детектор представляет собой симметричную структуру металл–полупроводник–металл. Для получения данной структуры использовались кристаллы n-GaAs, выращенные методом Чохральского. Для того чтобы увеличить времена жизни носителей заряда и удельную глубину проникновения электрического поля, GaAs компенсируют Cr. Концентрация Cr в структуре полупроводникового материала определяется температурой отжига. Были исследованы структуры с температурой отжига T°C (образец № 1), (T+15)°C (образец № 2), (T–7)°C (образец № 3). T°C подразумевает температуры отжига от 900 ÷ 1100°C. Данные пластины были расколоты на малые образцы с площадью $S \sim 9 \text{ мм}^2$ и имели толщину $d \sim 500 \text{ мкм}$.

Для исследования однородности пластины необходимо определить удельное сопротивление, характеризующее способность вещества препятствовать прохождению электрического тока [2]. Оно выражается формулой

$$\rho = \frac{US}{Id} \quad (1)$$

Используя прибор Keithley 2410, были построены ВАХ. Измерения проводились при «прямом» и «обратном» напряжениях смещения (от 0 до 500 В), положительное и отрицательное напряжения смещения подавались на верхний контакт детектора. Так как пластина представляет собой симметричную структуру, то ВАХ, снятые при прямом и обратном напряжении смещения полностью совпадают. В ходе анализа ВАХ, используя формулу (1), было найдено удельное сопротивление для каждой пластины.

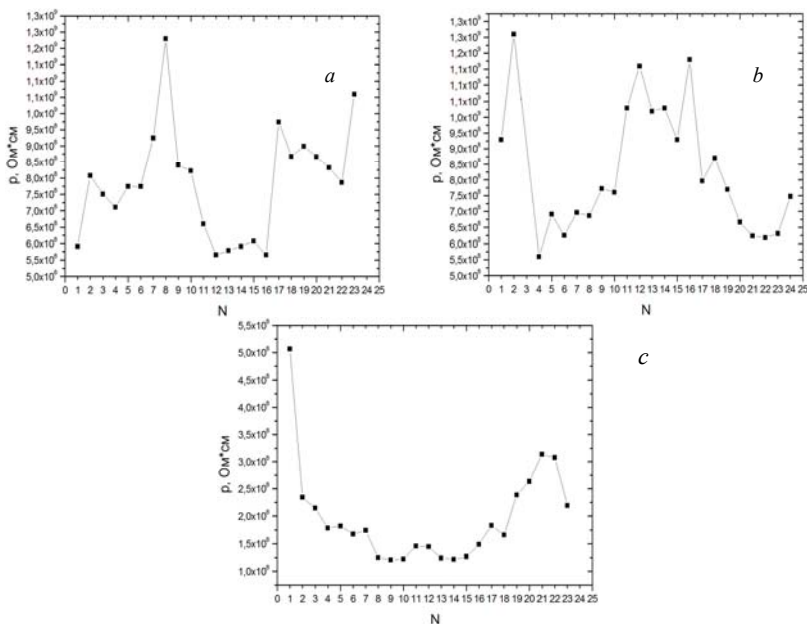


Рис. 1. Распределение удельного сопротивления для образцов № 1 (а), № 2 (б), № 3 (с)

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что образец № 1 недокомпенсировался до конца, наблюдается изменение удельного сопротивления с координатой. У образца № 2 середина компенсировалась достаточно хорошо, сопротивление достигло высокого значения, а на краях еще не дошло, т.е. степень компенсации на краях недостаточна. Вероятнее

всего, это связано с тем, что исходное распределение примеси по пластинам неравномерно, в центре концентрация меньше, а на краях больше. Для образца № 3 видно, что на краях пластины удельное сопротивление принимает высокие значения и понижается к центру. Это связано с тем, что исходная концентрация электронов на краях пластины больше, чем в центральной части. Но невозможно отжечь пластину с разной температурой. Температура по пластине во время отжига всегда одна. Поэтому оказывается, что для центра она больше, чем нужно, а для края меньше.

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что перекомпенсация хромом приводит к тому, что полупроводник переходит из n-типа проводимости в p и распределение удельного сопротивления становится более однородным. С другой стороны, перекомпенсация приведет к уменьшению времени жизни носителей заряда, а значит, и к уменьшению эффективности сбора заряда.

Литература

1. Толбанов О.П. Детекторы ионизирующих излучений на основе компенсированного арсенида галлия // Вестник Томского государственного университета. 2005. С. 155–163.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М. : Мир, 1984. Т. 1. 455 с.

Рост и изучение свойств кристаллов органоминерального перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbJ}_3$

Е.С. Юданова

Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, Новосибирск
E-mail: ivashkoekaterina@gmail.com

Growth and properties of crystals of organic-mineral perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbJ}_3$

E.S. Yudanova

Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk
E-mail: ivashkoekaterina@gmail.com

В последние годы стремительно возрастает интерес к разработке и созданию новых типов солнечных элементов (СЭ) на основе органических, а также гибридных материалов. Это обусловлено тем, что органические соединения, как правило, не содержат редких химических элементов, способы их синтеза не требуют применения дорогого вакуумного оборудования и энергоемких процессов, а потому перспективны для уменьшения стоимости производства солнечных батарей. Среди гибридных фотоактивных материалов для СЭ особое внимание привлекает органоминеральный перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbJ}_3$ (ОМП). Ширина запрещенной зоны этого материала составляет 1,5 eV, что является оптимальным значением для спектрального диапазона солнечного излучения. Такие свойства ОМП, как низкая энергия разложения экситонов и большая длина пробега носителей заряда, позволили получить за период с 2013 по 2015 г. в лабораторном варианте и на малой площади элементы с самыми высокими значениями КПД, равными 17%, чего не удавалось достигнуть для СЭ на основе других гибридных материалов [1].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств кристаллов ОМП. Поскольку температура разложения ОМП низкая, то выращивание его кристаллов проводится преимущественно из растворов. Известно четыре метода синтеза кристаллов ОМП: из пересыщенного раствора с постепенным понижением температуры раствора; рост кристаллов с использованием затравок из пересыщенного раствора, находящегося в температурном градиенте; рост кристаллов с использованием испарения антирастворителя [2]; выращивание кристаллов из растворов с аномальной температурной зависимостью растворимости с постепенным повышением температуры раствора [3].

Кристаллы ОМП были синтезированы методом, который представляет из себя комбинацию первых двух (с использованием затравок из пересы-

щенного раствора, находящегося в температурном градиенте, с постепенным снижением температуры раствора). Состав выращенных кристаллов был подтвержден методом EDS (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии).

Достоверных данных о растворимости ОМП в йодистоводородной кислоте (HI) нет. Исследование температурной зависимости растворимости ОМП ранее проводилось в работе [4], однако диапазон температур был небольшой: 60–67°C, а масса растворенного вещества была оценена как суммарная масса прекурсоров.

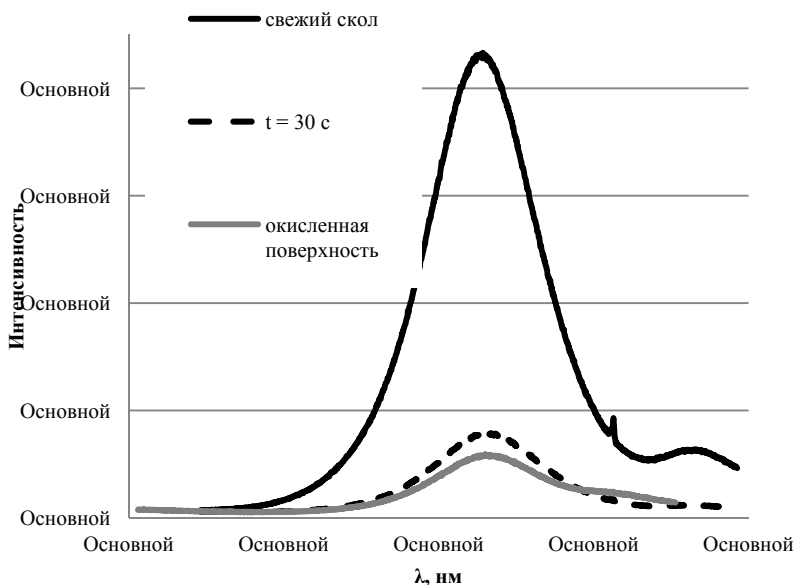


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции чистой поверхности скола кристалла ОМП и окисленной

В данной работе была исследована растворимость кристаллов ОМП в стабилизированном растворе HI. Также было проведено исследование оптического спектра и спектра фотолюминесценции (ФЛ) чистой и окисленной поверхности скола кристалла (рис. 1). Измерения спектра ФЛ проводили при температуре 300 К, для возбуждения второй гармоники ФЛ использовалось излучение диодного лазера на основе GaN (длина волны 405 нм) с плотностью мощности 10 Вт/см². Спектр анализировался с помощью спектрометра, оснащенного CCD-камерой.

Литература

1. *Snath H.J.* Perovskites: the emergence of a new era of low-cost, high-efficiency solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4. P. 3623–3630.
2. *Jinsong Huang, Qingfeng Dong et al.* Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals // *Science*. 2015. Vol. 347. P. 967–970.
3. *Makhsud I. Saidaminov et al.* High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 7586.
4. *Yangyang Dang et al.* Bulk crystal growth of hybrid perovskite material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *Cryst. Eng. Comm.* 2015. Vol. 17. P. 665–670.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Физика металлов

<i>Аккузин С.А.</i> Способ повышения прочности аустенитных сталей	5
<i>Алмаева К.В., Ясенчук Ю.Ф., Артюхова Н.В.</i> Модификация поверхности пористого никелида титана при СВС под влиянием примесных газов	8
<i>Бабихина М.Н., Кудияров В.Н.</i> Исследование процессов активации, сорбции и накопления водорода в порошке чистого титана при различных параметрах наводороживания из газовой среды	11
<i>Байгонакова Г.А., Марченко Е.С., Гюнтер В.Э.</i> Влияние серебра на мартенситные превращения сплавов на основе никелида титана	12
<i>Бардова А.Е., Федорищева М.В., Калашиников М.П.</i> Фазовые превращения в наноструктурных покрытиях на основе Zr–Y–O, сформированных методом магнетронного напыления	15
<i>Буюков А.С., Васильева Е.О., Кульков С.Н.</i> Исследование структуры спеченного композита ZrO ₂ (Mg)–MgO	18
<i>Ветошкина Н.Г., Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е., Чумляков Ю.И.</i> Эффект памяти формы и сверхэластичность в [123]- и [001]-монокристаллах Ni ₄₉ Fe ₁₈ Ga ₂₉ Co ₆	21
<i>Вязовская А.Ю.</i> Электронная структура поверхности интерметаллидов редкоземельных и переходных элементов GdTM ₂ Si ₂ (TM = Cu, Ag, Au)	24
<i>Ефтифеева А.С., Панченко Е.Ю.</i> Стабилизация L1 ₀ -мартенсита под нагрузкой в монокристаллах ферромагнитного сплава CoNiAl	27
<i>Жакипбекова А.С., Бикбаева З.Г., Иванов Ю.Ф.</i> Структура и свойства системы «пленка (Ti) / (керамика В ₄ C) подложка», облученной интенсивным электронным пучком	30

<i>Завазиева Д.Т.</i> Получение порошка на основе титана для аддитивных технологий посредством гидрирования	33
<i>Зоммер В.Ю., Марченко Е.С.</i> Теоретический прогноз поведения серебра как легирующего элемента в сплаве TiNi	36
<i>Калашиникова Ю.Г., Моногенов А.Н.</i> Прочностные и пластические свойства тонкой никелид-титановой нити, полученной с применением ИК-излучения	39
<i>Кравченко Д.А., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю.</i> Микроструктура и механические свойства 12%-ной хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП-823 после различных режимов термической обработки	41
<i>Креницын М.Г.</i> Электронно-лучевые покрытия, наплавленные композиционными порошками титан – карбид титана	44
<i>Креницын М.Г.</i> Структура металлокерамических порошков титан – карбид титана	46
<i>Москвина В.А., Астафурова Е.Г., Рамазанов К.Н.</i> Влияние размера зерна на механические свойства и характер разрушения аустенитной стали 01X17H13M3, подвергнутой ионному азотированию	49
<i>Никоненко А.В., Калашиников М.П., Федорищева М.В., Сергеев В.П.</i> Структура и фазовый состав сплава VT10 при взаимодействии с ионами меди	52
<i>Осипович К.С., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.</i> Исследование формирования функциональных свойств <111>-монокристаллов $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$, состаренных под нагрузкой	54
<i>Панченко М.Ю., Куц О.А.</i> Ориентационная зависимость осевых напряжений и сверхэластичности в монокристаллах сплава на основе железа FeNiCoAlNbV	57
<i>Петров Е.К.</i> Теоретическое исследование электронной структуры и влияния внешнего давления на электронные свойства соединения Bi_2Mg_2Ca	60

<i>Пичкалёва М.В., Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.</i> Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах NiMnGa	63
<i>Подгорный М.Е., Куксгаузен И.В.</i> Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах сплава на основе железа	66
<i>Поклонов В.В.</i> Влияние времени старения на сверхэластичность в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi	69
<i>Радишевский В.Л., Смирнов И.В., Гриняев К.В.</i> Влияние температуры на параметры микроструктуры и микротвердость дисперсно-упрочненного сплава V–Cr–Zr–W после деформации кручением под давлением	72
<i>Реунова К.А., Платонова Ю.Н.</i> Механические и функциональные свойства монокристаллов ферромагнитного сплава FeNiCoAlTa	75
<i>Рыгина М.Е., Петрикова Е.А., Тересов А.Д.</i> Модифицирование приповерхностного слоя заэвтектического силумина электронно-пучковым методом	78
<i>Сёмин В.О., Мейснер С.Н., Гирсова С.Л., Гудимова Е.Ю., Яковлев Е.В.</i> Изменение структуры и кратерообразование в сплаве TiNi, вызванные воздействием импульсного электронного пучка	81
<i>Сергеев А.В., Великосельская А.А., Уколова С.М.</i> Генерация третьей гармоники в сверхпроводниках Bi–Sr–Ca–Cu–O в области температур сверхпроводящего перехода	84
<i>Сосунов А.В., Пономарев Р.С., Вольнцев А.Б.</i> Влияние приповерхностного слоя монокристалла ниобата лития на стабильность характеристик оптических модуляторов	86
<i>Суриков Н.Ю., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.</i> Эффект памяти формы и сверхэластичность в высокопрочных состаренных кристаллах Ni _{50,2} Ti _{13,3} Hf _{12,5}	88
<i>Суханов И.И., Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А.</i> Мультипольные конфигурации частичных дисклинаций в области упругих дисторсий	91

<i>Тагильцев А.И., Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.</i> Ориентационная зависимость сверхэластичности в [117]- и [011]- монокристаллах сплава Ni _{45,3} Ti _{29,7} Hf ₂₀ Pd ₅ при деформации сжатием	94
<i>Топорова Н.М., Шерокалова Е.М., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.</i> Влияние интеркалации хрома на формирование гидридов на основе диселенида ниобия	97
<i>Филинкова М.С., Надольский А.Л., Стулов И.Е.</i> Фазовый состав и магнитные свойства кальциевых и стронциевых перовскитов, легированных железом	100
<i>Шабалина О.И., Гудимова Е.Ю.</i> Изменение топографии поверхности образцов сплава TiNi после обработки пучками ионов кремния и тантала	103
<i>Шамиева А.Р., Толкачев О.С., Петрикова Е.А., Лопатин И.В., Иванов Ю.Ф.</i> Структура нитрида алюминия, синтезированного на поверхности алюминия при азотировании в плазме газового разряда низкого давления	106
<i>Швец И.А., Еремеев С.В.</i> Теоретическое исследование травления поверхности BiTeCl атомарным водородом	109
<i>Шестаков Р.М., Рыбалка С.Б.</i> Определение контролирующей стадии процесса фазового распада сплава Y ₂ Fe ₁₇	112
<i>Шмидт Е.Ю., Гирсова С.Л.</i> Исследование градиентной структуры поверхностных слоев NiTi, формирующейся при ионной имплантации	115

Секция 2. Физика полупроводников и диэлектриков

<i>Алмаев А.В., Максимова Н.К., Минникеева Р.Д.</i> Характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO ₂ :Sb, Ag, Y	121
<i>Бацанов С.А., Гутаковский А.К.</i> Атомная структура и механизм формирования нанокристаллов сульфидов металлов в плёнках Ленгмюра–Блоджетт	124

<i>Безпальый А.Д., Верхотуров А.О., Шандаров В.М.</i> Поточечное формирование волноводных элементов в фоторефрактивной поверхностной области ниобата лития оптическим методом	126
<i>Брудный П.А.</i> Распределение поверхностного потенциала на гетерогранице $Al_xGa_{1-x}As$	129
<i>Важинская К.С., Важинский О.Т., Паргачёв И.А.</i> Исследование влияния температуры на мощность излучения второй гармоники в высокоомном кристалле РКТР	132
<i>Важинский О.Т., Паргачёв И.А.</i> Исследование влияния динамической подстройки управляющего напряжения на коэффициент контраста электрооптических затворов, основанных на высокоомном кристалле РКТР, при повышенных рабочих температурах	134
<i>Верхотуров А.О., Безпальый А.Д., Шандаров В.М.</i> Исследование формирования дифракционных элементов в ниобате лития с фоторефрактивной поверхностью с использованием амплитудного транспаранта	137
<i>Воеводин В.И., Терещенко Е.В.</i> Образование собственного оксида на поверхности (1000) GaSe	139
<i>Грибко В.В., Трушин В.Н., Маркелов А.С.</i> Интерактивное управление кривизной профиля поверхности дифракционных элементов	142
<i>Денисова С.С., Важов В.Ф.</i> Влияние объёма полимерной изоляции на одноимпульсную электрическую прочность полимеров	145
<i>Дю В.Г.</i> Фотоиндуцированные изменения спектров поглощения в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}:Al$	148
<i>Зайцева Э.Г., Наумова О.В., Фомин Б.И.</i> Температурные зависимости подвижности электронов в полностью обедняемых слоях КНИ	151
<i>Замковская А.И., Максимова Е.М.</i> Ориентационная зависимость пьезоэлектрических характеристик монокристаллов	154

<i>Шмидт А.А., Злобин А.О., Иволина С.В., Меньшикова Н.Б.</i> Флексоэлектрический вклад в фоторефрактивный отклик при попутном взаимодействии световых волн в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	157
<i>Зятиков И.А., Шульга А.Ю.</i> Переходная электролюминесценция в органических светодиодах	160
<i>Кобцев Д.А., Саркисов С.Ю., Скакунов М.С., Толбанов О.П., Тяжеев А.В., Зарубин А.Н.</i> Влияние длины и формы дипольных антенн на основе $\text{SI-GaAs}<\text{Cr}>$ на спектры генерации терагерцового излучения	163
<i>Колотовкина Д.А., Гутаковский А.К.</i> Структурно-морфологические особенности эпитаксиальных пленок A(III)Sb в матрице AlAs	166
<i>Кондрасенко Е.М., Вершинина А.И.</i> Фильтрация наночастиц серебра с помощью однослойных углеродных нанотрубок	169
<i>Конфедератова К.А.</i> Формирование GaN квантовых точек низкой плотности на поверхности $(0001)\text{AlN}$ в аммиачной МЛЭ	172
<i>Копьев В.В., Романов И.С., Прудаев И.А.</i> Применение короткопериодных сверхрешеток в светодиодных структурах на основе InGaN/GaN	175
<i>Кузнецов К.А.</i> Кинетика образования и движения ступеней на боковых гранях нитевидного нанокристалла при наличии барьера Эрлиха–Швёбеля	178
<i>Курасова А.С., Березная С.А., Коротченко З.В., Саркисов С.Ю.</i> Выращивание монокристаллов GaSe методом направленного градиента	181
<i>Мамежанов М.К., Березная С.А., Коротченко З.В., Редькин Р.А., Саркисов С.Ю.</i> Исследование возможностей термического напыления тонких слоев Ga_2O_3 и GaSe на подложки из сапфира и селенида галлия	184
<i>Назариков Г.И.</i> Высокотемпературное осаждение Au на поверхность $\text{Si}(111)$ с ультраширокими террасами	187

<i>Недомолкина А.А., Гутаковский А.К.</i> Исследование двумерных массивов нанокристаллов CdSe методом высокоразрешающей электронной микроскопии	189
<i>Неустроев А.С., Захарьевич Д.А.</i> Особенности переноса протонов в композитах $H_2Sb_2O_6/KH_2PO_4$	191
<i>Олейник В.Л., Прудаев И.А.</i> Влияние конструкции активной области AlGaInP светодиодов на низкотемпературные вольт-амперные характеристики	194
<i>Алмаев А.В., Максимова Н.К., Пнёв В.Н.</i> Характеристики сенсоров водорода на основе тонких пленок Au/SnO ₂ :Sb, Au, Ni	197
<i>Порохнов А.Н.</i> Модель полимеризации органической массы угля	200
<i>Празян Т.Л.</i> Исследование методами теории функционала плотности электронной структуры высокоэнергетических материалов	203
<i>Редькин Р.А.</i> Влияние облучения высокоэнергетическими электронами на спектры оптического поглощения кристаллов GaSe	206
<i>Ремизова И.Л.</i> Влияние термического отжига на свойства структур Ga _x O _y /n-GaAs	209
<i>Родионов А.А., Голяшов В.А., Чистохин И.Б., Ярошевич А.С., Шамирзаев Т.С., Дербезов И.А., Гайслер В.А., Бакаров А.К., Мараховка И.И., Коптилов А.В., Кислых Н.В., Миронов А.В., Аксенов В.В., Терещенко О.Е.</i> Фотоэмиссионные свойства полупроводникового вакуумного диода	212
<i>Рыбин Н.Е., Рогило Д.И.</i> Распределение концентрации адатомов на экстраширокой атомно-гладкой террасе поверхности Si(111)	215
<i>Савченко М.Л., Козлов Д.А., Квон З.Д., Михайлов Н.Н., Дворецкий С.А.</i> Слабая антилокализация в трёхмерном топологическом изоляторе на основе высокоподвижной плёнки HgTe	218

<i>Салиев Д.Н., Саркисов С.Ю.</i> Диэлектрические свойства композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок в полиэтилене в терагерцовом диапазоне частот	220
<i>Сушков А.А., Шенгуров В.Т., Денисов С.А., Чалков В.Ю., Павлов Д.А.</i> Гетеронаноструктуры Ge/Si и GaAs/Ge: исследование поперечного среза	223
<i>Титаев Д.Н., Титаева Е.К., Федосеев В.Б.</i> Пересыщение в системах малого объема	226
<i>Титаева Е.К., Титаев Д.Н., Большакова А.М.</i> Рост нитевидных кристаллов в метасиликатном геле в системах микронного размера	228
<i>Титов К.С.</i> Контроль качества монокристаллов ZnGeP ₂ методом цифровой голографии	230
<i>Усов Ю.В.</i> Исследование квазикристаллов на основе галлидов марганца	233
<i>Утробина О.В.</i> Исследование оптических свойств наночастиц серебра в зависимости от среды	236
<i>Филиппов Д.И., Гордиенко А.Б.</i> Исследование электронной структуры кристалла Pb(N ₃) ₂	239
<i>Филиппов С.И., Гордиенко А.Б.</i> Влияние электрон-дырочного взаимодействия на оптические спектры азидов щелочных металлов	242
<i>Цуканов В.А.</i> Определение времени жизни электронов в GaAs:Сг структурах	245
<i>Кутькин Е.Ю., Коломин В.Е., Чинков Е.П.</i> Люминесценция фторида кальция при электронном и синхронном оптическом возбуждении	248
<i>Шайкомалова Е.С.</i> Механические свойства II, VIII, XI и IV фаз льда	251

<i>Шаймерденова Л.К., Тяжеев А.В., Зарубин А.Н., Толбанов О.П.</i> Влияние методов обработки поверхности на вольт-амперные характеристики арсенидгаллиевых сенсоров рентгеновского излучения	254
<i>Шефер Д.А., Марин Д.В., Варавин В.С., Якушев М.В.</i> Исследование процессов рекомбинации неосновных носителей заряда в легированных In и As гетероэпитаксиальных структурах CdHgTe/Si(310), выращенных методом МЛЭ	257
<i>Щербаков И.Д.</i> Исследование распределения удельного сопротивления по пластине GaAs:Cr	259
<i>Юданова Е.С.</i> Рост и изучение свойств кристаллов органоминерального перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbJ}_3$	262

Научное издание

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XV РОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ
СТУДЕНЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

18–20 мая 2016 г., г. Томск, Россия

Редактор Н.А. Афанасьева
Оригинал-макет А.И. Лелоюр
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 07.09.2016 г. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.
Усл. печ. л. 8.
Тираж 250 экз. Заказ № 1829.

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28
Сайт: <http://publish.tsu.ru>
E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-561-9



9 785946 215619