



*140 лет ТГУ  
90 лет СФТИ*

**Сборник материалов  
XVI Российской научной  
студенческой конференции**

# **ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Томск, 17–20 апреля 2018 г.**

# **ФТТ-2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ



Национальный исследовательский  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# **ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Сборник материалов  
XVI Российской научной  
студенческой конференции**

**Томск, 17–20 апреля 2018 г.**



ТОМСК  
«Издательство НТЛ»  
2018

УДК 539.2; 539.9; 537  
Ф503

**Физика твердого тела:** сб. материалов XVI Российской науч-  
Ф503 ной студенческой конференции (г. Томск, 17–20 апреля 2018 г.) /  
под ред. И.Ю. Литовченко. – Томск: Изд-во НТЛ, 2018. – 242 с.

ISBN 978-5-89503-616-7

Сборник содержит материалы, представленные студентами, аспирантами и молодыми учеными на XVI Российской научной студенческой конференции по физике твердого тела (ФТТ-2018). Тематика конференции посвящена исследованию электронного строения, кристаллической структуры, фазовых переходов, электрофизических, поверхностных, оптических и механических свойств твердых тел.

Для широкого круга исследователей, занимающихся проблемами физики твердого тела.

УДК 539.2; 539.9; 537

**Организаторы:**

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

**Редакционная коллегия:**

канд. физ.-мат. наук, доцент И.Ю. Литовченко, д-р физ.-мат. наук, доцент И.А. Дитенберг; д-р физ.-мат. наук, профессор А.Н. Тюменцев, д-р физ.-мат. наук, профессор А.Д. Коротаев, д-р физ.-мат. наук, профессор И.В. Киреева; д-р физ.-мат. наук, доцент Е.Ю. Панченко, д-р физ.-мат. наук, профессор Л.Л. Мейснер, канд. физ.-мат. наук, доцент А.А. Тухфатуллин; канд. физ.-мат. наук Е.С. Марченко, канд. физ.-мат. наук В.А. Новиков; д-р физ.-мат. наук Ю.Ю. Эрвье; мл. науч. сотр. К.В. Гриняев.

ISBN 978-5-89503-616-7

© ООО «Издательство НТЛ», 2018

# СОДЕРЖАНИЕ

## Секция 1

### ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

<b>Аккузин С.А.</b> Механизмы фрагментации структуры аустенитных сталей в процессе термомеханических обработок.....	9
<b>Алмаева К.В.</b> Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на кратковременную высокотемпературную прочность ферритно-мартенситной стали ЭК-181 .....	12
<b>Арямкин А.А.</b> Исследование поверхностного слоя пористого никелида титана, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в проточном реакторе.....	14
<b>Ахметшин Л.Р., Москвичев Е.Н., Кушнарев А.Г.</b> Численное моделирование деформационного поведения образцов из листового проката при обработке рифлением.....	16
<b>Безрядина Т.В.</b> Изучение гетероструктур на основе магнитных и топологических изоляторов .....	18
<b>Буяков А.С., Васильева Е.О., Кульков С.Н.</b> Зависимость механических параметров от фазовой структуры в пористом керамическом композите $ZrO_2$ – $MgO$ .....	21
<b>Валимухаметова А.Р.</b> Роль оксида графена в стабилизации структуры высокотемпературной фазы железа – $\gamma$ - $Fe$ .....	24
<b>Васильева Е.О., Буяков А.С.</b> Структура и свойства керамического композиционного материала $ZrO_2(MgO)$ – $MgO$ с бимодальной пористостью .....	26
<b>Выродова А.В., Победенная З.В.</b> Ориентационная зависимость механического поведения монокристаллов сплава $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ при деформации растяжением .....	28
<b>Вязовская А.Ю.</b> Влияние эффектов магнетизма на электронную структуру поверхности соединений $REY_2Si_2$ .....	31
<b>Гафаров Р.Е., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г.</b> Расчет времени нагрева и испарения тугоплавких оксидов в потоке термической плазмы .....	34
<b>Гуков М.И., Шаненков И.И., Циммерман А.И.</b> Оценка влияния энергетических параметров процесса плазмодинамического синтеза в системе « $Fe$ – $O$ » на получаемый продукт .....	37
<b>Ефтифеева А.С.</b> Влияние режима термомеханической обработки в мартенсите на двусторонний эффект памяти формы в монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ .....	39



<b>Звягин А.С., Чернозем Р.В., Сурменова М.А., Сурменев Р.А.</b> Влияние кальций-фосфатного покрытия на смачиваемость гиб- ридных полимерных скэффолдов.....	43
<b>Зыкова Ю.А., Кудрявцева В.Л.</b> Влияние ультразвука на систему доставки водорастворимых лекарственных веществ, состоящей из упорядоченных микрокамер .....	46
<b>Ивков С.А., Домашевская Э.П., Ситников А.В., Стогней О.В.</b> Влияние относительного содержания металлической и диэлек- трической компонент на фазовый состав и субструктуру нано- композитов $Co_x(MgF_2)_{1-x}$ , $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{1-x}$ .....	49
<b>Казакбаева А.А., Седельникова М.Б., Егоркин В.С.</b> Сравнитель- ные исследования кальций-фосфатных покрытий на основе три- кальций-фосфата и Sr-замещенного гидроксиапатита на поверх- ности магниевого сплава .....	52
<b>Колесник И.М., Кудрявцева В.Л., Твердохлебов С.И.</b> Радиацион- ная обработка скаффолдов из полимолочной кислоты и исследо- вание их свойств.....	55
<b>Криницын М.Г.</b> Наноструктурирование карбида титана при механи- ческой активации металломатричных композиционных порошков .....	58
<b>Кузьмин А.С.</b> Электронная структура объема InGeTe .....	60
<b>Кушнарев А.Г., Ахметшин Л.Р.</b> Численное изучение эффектов на- копления пластической деформации при обработке образцов из алюминиевых сплавов методом равноканального углового прес- сования .....	63
<b>Ларченкова Н.Г., Тохметова А.Б.</b> Циклическая стабильность в ге- террофазных [001]-монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ (ат.%) при деформации сжатием .....	65
<b>Леонов А.А.</b> Керамический композит корунд/многостенные угле- родные нанотрубки, полученный по технологии электроимпульс- ного плазменного спекания.....	68
<b>Майрамбекова А.М., Ерошенко А.Ю.</b> Формирование ультрамелко- зернистого состояния в чистом титане VT1-0 и сплаве Zr – 1 мас.% Nb в результате интенсивной пластической деформации.....	71
<b>Микушина В.А., Смолин И.Ю.</b> Компьютерное моделирование ке- рамики с иерархической поровой структурой .....	74
<b>Москвина В.А., Майер Г.Г., Рамазанов К.Н., Загибалова Е.А., Астафурова Е.Г.</b> Влияние ионного азотирования на фазовый состав и структуру поверхностного слоя аустенитной нержавеющей стали .....	76
<b>Мухамедова Р.Р., Сёмин В.О., Нейман А.А.</b> Неупругие свойства слоевого композита на основе TiNi и аморфного поверхностного сплава на основе Ti–Ta .....	78

<b>Никоненко А.В., Федорищева М.В.</b> Особенности фазового состояния покрытий на основе Zr–Y–O .....	81
<b>Осипович К.С.</b> Влияние продолжительности старения в мартенсите под нагрузкой на функциональные свойства [001]-монокристаллов сплава $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ .....	84
<b>Пайгин В.Д., Двилис Э.С., Алишин Т.Р.</b> Исследование процессов электроимпульсного плазменного спекания прозрачной YSZ-керамики .....	87
<b>Панченко М.Ю.</b> Влияние бора на функциональные свойства в монокристаллах $\text{FeNiCoAlNb(B)}$ при деформации растяжением .....	91
<b>Пасынков М.В., Янилкин И.В., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Киямов А.Г., Зиннатуллин А.Л., Юсупов Р.В., Тагиров Л.Р.</b> Синтез и исследование тонкой плёнки сплава PdFe с упорядоченной $L1_0$ -структурой .....	93
<b>Петров А.В., Юсупов Р.В., Никитин С.И., Валиуллин А.А., Камзин А.С.</b> Подавление фотоиндуцированного размагничивания тонких пленок $L1_0\text{-FePt}_{1-x}\text{Rh}_x$ с ростом содержания родия .....	95
<b>Петров Е.К.</b> Антиферромагнитный топологический изолятор $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ .....	97
<b>Пешков Я.А., Юраков Ю.А., Логачёв В.В., Барков К.А., Лукин А.Н., Домашевская Э.П.</b> Комплексный анализ межатомных взаимодействий в многослойных наноструктурах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}$ .....	100
<b>Пичкалёва М.В., Тимофеева Е.Е.</b> Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ .....	103
<b>Погорелова С.О., Насырбаев А.Р., Никитин Д.С.</b> Анализ микроструктуры порошкообразного продукта, полученного плазмодинамическим методом, в системе Ti–V .....	106
<b>Поклонов В.В.</b> Сверхэластичность в закаленных монокристаллах сплава $\text{FeMnAlNi}$ .....	108
<b>Реунова К.А.</b> Влияние ориентации на функциональные свойства в монокристаллах $\text{FeNiCoAlTa}$ при растяжении .....	111
<b>Рикун Ю.А., Чайковская Т.В.</b> Компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния сегмента шейного отдела позвоночника и протеза межпозвоночного диска .....	114
<b>Саад М., Никитин С.И., Таюрский Д.А., Юсупов Р.В.</b> Ферромагнетизм и незатухающие токи в тонкодисперсных образцах высокоориентированного пиролитического графита .....	116
<b>Салова Ю.С.</b> Структурно-фазовые превращения в высокоазотистой аустенитной стали в процессе отжига .....	118

<b>Сёмин В.О.</b> Исследования структуры ближнего порядка в аморфных поверхностных сплавах Ti-Ta, сформированных на подложке TiNi <sub>3</sub> , методом электронной дифракции .....	121
<b>Синкевич А.И., Косолапов Н.А.</b> Формирование гистерезисных характеристик в спеченных гетерогенных композициях на основе смеси порошков редкоземельных интерметаллидов .....	124
<b>Страумал П.Б., Мартыненко Н.С.</b> Фазовый состав и свойства композита магниевое сплава с керамикой, подвергнутого интенсивной пластической деформации .....	126
<b>Суриков Н.Ю.</b> Влияние температуры отжига на закономерности развития термоупругих мартенситных превращений под нагрузкой в моно- и поликристаллах высокопрочного сплава Ni <sub>50,2</sub> Ti <sub>37,3</sub> Hf <sub>12,5</sub> .....	129
<b>Суханов И.И.</b> Анализ полей напряжений и упругих энергий в окрестности границ нанозерен в рамках дисклинационного подхода .....	133
<b>Суханов И.И.</b> Нанодиполи частных дисклинаций и механизм локализации деформации в области упругих дисторсий .....	135
<b>Тагильцев А.И.</b> Влияние термической обработки на изменение функциональных свойств в поликристаллах сплава Ni <sub>50,3</sub> Ti <sub>32,2</sub> Hf <sub>17,5</sub> .....	137
<b>Ткачев Д.А., Буяков А.С.</b> Прочность при изгибе пористого композита ZrO <sub>2</sub> -MgO для остеозамещения .....	141
<b>Тохметова А.Б., Ларченкова Н.Г.</b> Оптимизация режимов старения в мартенсите для наведения двустороннего эффекта памяти формы в [011]-монокристаллах сплава Ni <sub>49</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub> Co <sub>6</sub> .....	144
<b>Угодчикова А.В., Седельникова М.Б.</b> Исследование влияния состава электролита и параметров процесса микродугового оксидирования на свойства кальций-фосфатных биопокрытий .....	147
<b>Хайруллин Р.Р., Бордулев Ю.С., Власов И.В.</b> Роль кривизны кристаллической решетки в усталостном разрушении титанового сплава ВТ6 .....	150
<b>Хороших А.Д., Кабдылкаков Е.А., Родионов И.С.</b> Влияние диффузионного распределения водорода на мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана .....	153
<b>Цверова А.С., Смирнов И.В., Гриняев К.В.</b> Особенности низкотемпературного диффузионного легирования кислородом сплава системы V-Cr-Zr-Ta .....	155
<b>Чернозем Р.В., Сурменева М.А., Сурменев Р.А.</b> Наноплазмонные пьезоэлектрические волокна как эффективная подложка для регистрации отдельных биомолекул методом поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии .....	158
<b>Шабалина О.И., Гудимова Е.Ю., Мейснер Л.Л.</b> Проблема, способы оценки и сравнительный ангиографический анализ рентгено-	

контрастности проволоки из никелида титана с микронными покрытиями на основе Ti-Ta .....	162
<b>Шамиева А.Р., Иванов Ю.Ф., Крысина О.В., Петрикова Е.А., Денисов В.В.</b> Особенности и закономерности азотирования алюминия в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом.....	165
<b>Швец И.А.</b> Влияние стехиометрии и беспорядка на электронную структуру топологического изолятора $PbBi_2Te_{4-x}Se_x$ .....	168
<b>Янушоните Э.И., Ефтифеева А.С.</b> Функциональные свойства [001]-монокристаллов сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ , состаренных под нагрузкой в мартенситном состоянии .....	170

## Секция 2

### ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

<b>Алексеев А.О.</b> Компьютерное моделирование эшелонирования винциальных ступеней при кристаллизации из молекулярного пучка ....	173
<b>Алмаев А.В., Гаман В.И.</b> Изгиб энергетических зон на границах раздела нанокристаллов $SnO_2$ в поликристаллических тонких пленках диоксида олова.....	176
<b>Барков К.А., Домашевская Э.П., Терехов В.А., Турищев С.Ю., Ивков С.А., Нестеров Д.Н., Синельников А.А., Коновалов А.В., Фоменко Ю.Л.</b> Исследование влияния кислорода на фазовый состав и электрические свойства полуизолирующих пленок SIPOS .....	180
<b>Брудный П.А.</b> Исследование квантовых ям в светодиодных структурах на основе твердого раствора $AlGaInP$ методом спектроскопии адмиттанса .....	184
<b>Буйлов Н.С., Домашевская Э.П., Терехов В.А., Барков К.А., Ситников А.В.</b> Состав диэлектрических и полупроводниковых прослоек и интерфейсов в сложных гетерофазных аморфных многослойных структурах с композитными металлосодержащими слоями $[(CoFeB)_{60}C_{40}/SiO_2]_{200}$ и $[(CoFeB)_{34}(SiO_2)_{66}/C]_{46}$ по данным ИК-спектроскопии .....	187
<b>Дирко В.В., Заяханов В.А.</b> Исследование эпитаксиального роста тонких пленок кремния и германия методами дифракции электронов и с помощью кварцевого измерителя толщины .....	191
<b>Духан Р.М.Х.</b> Расчет параметров фоточувствительных структур на основе наногетероструктур $Ge/Si$ .....	195
<b>Ермаченков П.А.</b> Влияние высокочастотного наносекундного объемного разряда в воздухе атмосферного давления на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок КРТ .....	198

<b>Есин М.Ю., Тимофеев В.А., Никифоров А.И.</b> Изучение формирования ступенчатой поверхности Si(100) при молекулярно-лучевой эпитаксии .....	201
<b>Карева К.В., Дирко В.В., Заяханов В.А.</b> Исследование эпитаксиальных гетерослоев GeSi/Si методом рентгеновской дифрактометрии.....	205
<b>Ким С.В., Максимова Н.К., Черников Е.В.</b> Сенсоры дозврывоопасных концентраций водорода на основе тонких пленок диоксида олова.....	207
<b>Кобцев Д.А.</b> Фотопроводящие дипольные антенны на основе LT-GaAs и SI-GaAs:Cr для генерации и детектирования терагерцового излучения.....	210
<b>Кравцова Н.С.</b> Моделирование параметров транзисторов на основе эпитаксиальных пленок GeSi/Si, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии .....	213
<b>Курасова А.С.</b> Синтез поликристаллического CdSiP <sub>2</sub> в градиентном температурном поле.....	215
<b>Лаврова Е.Ю., Вирченко М.В.</b> Дислокационная структура эпитаксиальных магнитооптических пленок на основе феррит-гранатов.....	218
<b>Насырбаев А.Р., Погорелова С.О., Никитин Д.С.</b> Плазмодинамический синтез в системе Si-C при различном соотношении прекурсоров .....	220
<b>Пидченко М.Б.</b> Учет дисперсионных сил при расчете поверхностной энергии низкоиндексных граней кремния.....	222
<b>Сабурова В.И., Камаев Г.Н., Черкаев А.С.</b> Моделирование температурной зависимости проводимости пленок поликристаллического кремния в среде TCAD Sentaurus .....	225
<b>Смирнова Т.Е.</b> Диффузия Fe в GaAs в открытой системе .....	228
<b>Терещенко Е.В.</b> Электрические характеристики полевого транзистора на основе пентацена.....	230
<b>Терещенко Е.В.</b> Влияние нанесения LiF на электрические характеристики тонких пленок пентацена.....	232
<b>Терещенко Е.В., Крестов В.А., Мармаков С.П., Жданов А.Е., Полломарчук Н.М., Шубина А.А.</b> Изменение поверхности монокристаллов антрацена в процессе травления.....	234
<b>Уразбеков А.Е.</b> Формирование ступеней на боковых гранях нитевидных нанокристаллов.....	237
<b>Шульга А.Ю., Хомякова К.И.</b> Солнечные батареи на основе органических полупроводников.....	240

# Секция 1

## ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

### Механизмы фрагментации структуры аустенитных сталей в процессе термомеханических обработок

С.А. Аккузин

*Томский государственный университет, г. Томск*

В последнее время исследуются термомеханические обработки, направленные на формирование субмикро- и нанокристаллических структурных состояний в аустенитных сталях [1, 2]. Такие состояния достигаются в процессе фрагментации зерен с участием механического двойникования и мартенситных превращений. В [3] показано, что параметром, определяющим реализацию конкретного механизма деформации, является энергия дефекта упаковки (ЭДУ) аустенитных сталей.

В настоящей работе представлены результаты влияния термомеханических обработок на фазовый состав и механические свойства аустенитных сталей 08X18H10T (Fe–18,02Cr–9,77Ni–1,4Mn–0,59Ti–0,08 C, вес.%) и 02X17H14M3 (Fe–16,8Cr–14,1Ni–0,59Si–2,7Mo–1,7Mn–0,013 C, вес.%) и проведены оценки ЭДУ этих сталей при разных температурах. Подробная методика термомеханической обработки представлена в [1]. Механические испытания осуществляли при комнатной температуре. Расчет ЭДУ проводили по концентрации элементов [4] и с учетом ее зависимости от температуры [5]:

$$\gamma_{\text{ЭДУ}}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 16,7 + 2,1(\text{Ni вес.}\%) - 0,9(\text{Cr вес.}\%) + 26(\text{C вес.}\%) \quad (1)$$

$$\gamma_{\text{ЭДУ}}(T) = \gamma_{20\text{ }^\circ\text{C}} + 0,07(T - 20\text{ }^\circ\text{C}). \quad (2)$$

При комнатной температуре по формуле (1) для аустенитных сталей 08X18H10T и 02X17H14M3  $\gamma_{\text{ЭДУ}} \approx 23$  и  $31,5$  мДж/м<sup>2</sup>. Согласно [3], при полученных значениях ЭДУ в сталях должно наблюдаться двойникование. По формуле (2) вблизи температуры жидкого азота ЭДУ снижается для 08X18H10T и 02X17H14M3 –  $\gamma_{\text{ЭДУ}} \approx 7,9$  и  $16,4$  мДж/м<sup>2</sup> соответственно. Более низкие значения ЭДУ способствуют не только двойникованию, но и развитию мартенситных превращений. Оценки ЭДУ подтверждаются результатами фазового анализа: в стали 08X18H10T низкотемпературная деформация приводит к формированию значительного (55 %) количества  $\alpha'$ -мартенсита, в то время как в стали 02X17H14M3 формируется до 7 % этой фазы (таблица).

### Фазовый состав и механические свойства сталей

Состояние	Марка	Содержание фаз			Механические свойства		
		$\alpha'$ , %	$\varepsilon$ , %	$\gamma$ , %	$\sigma_{0,1}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
НД*	08X18H10T	55	$\leq 5$	$\geq 40$	930	1110	14,6
НД + ТД**	08X18H10T	28	0	72	1250	1340	3,7
НД	02X17H14M3	7	0	92	1050	1215	9,3
НД + ТД	02X17H14M3	1,7	0	98,3	1150	1365	8

Пр и м е ч а н и е. НД\* – низкотемпературная деформация, ТД\*\* – теплая деформация,  $\sigma_{0,1}$  – предел текучести,  $\sigma_B$  – предел прочности,  $\delta$  – относительное удлинение.

Электронно-микроскопические исследования показали, что низкотемпературная деформация обеспечивает формирование двухфазной ( $\gamma + \alpha'$ ) субмикроструктурной ламельной структуры в стали 08X18H10T, состоящей из микродвойников аустенита, пакетного  $\alpha'$ -мартенсита и небольшого количества пластин  $\varepsilon$ -мартенсита (рис. 1, *a*). В стали 02X17H14M3 наблюдается ламельная аустенитная структура, содержащая множественные микро- и нанодвойники деформации нескольких ориентаций, отдельные пластины  $\alpha'$ -мартенсита (рис. 1, *б*).

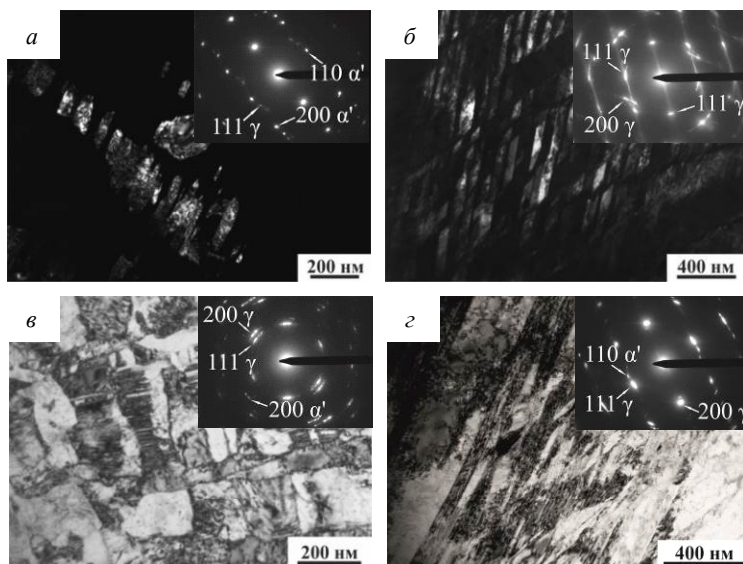


Рис. 1. Микроструктура сталей 08X18H10T (*a*, *в*) и 02X17H14M3 (*б*, *з*): *a*, *б* – после низкотемпературной деформации; *в*, *з* – после низкотемпературной и последующей теплой деформации

Последующая теплая деформация при  $T = 600$  °С в 08X18H10T приводит к обратным ( $\alpha' \rightarrow \gamma$ )-мартенситным превращениям. Объемная доля аустенита увеличивается до 72 % (таблица). Для данного состояния характерна ламельная субмикроструктурная структура. Внутри некоторых ламелей обнаруживаются микро- и нанодвойники деформации, а также высокая плотность дислокаций (рис. 1, в). Теплая деформация стали 02X17H14M3 способствует обратному ( $\alpha' \rightarrow \gamma$ )-мартенситному превращению – объемная доля  $\alpha'$ -мартенсита уменьшается до  $\approx 1,7$  % (таблица). В микродвойниковой структуре наблюдается формирование полос локализации деформации (рис. 1, г). Оценки ЭДУ по формуле (2) при  $T = 600$  °С для стали 08X18H10T дают значения  $\approx 63,6$  МДж/м<sup>2</sup>, а для стали 02X17H14M3  $\approx 72$  МДж/м<sup>2</sup>. При таких значениях ЭДУ двойникование невыгодно и для его реализации требуются высокие напряжения.

Испытания на растяжение показали, что после низкотемпературной и последующей тепловой деформации предел текучести сталей 08X18H10T и 02X17H14M3 возрастает относительно исходных значений в 3–4 раза и составляет  $\approx 1250$  и  $1150$  МПа соответственно (таблица).

В процессе термомеханических обработок фрагментация аустенитного зерна в стали 08X18H10T развивается в результате прямых и обратных мартенситных превращений, а в стали 02X17H14M3 – при распространении полос локализации деформации в микродвойниковой структуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Akkuzin S.A., Litovchenko I.Yu., Polekhina N.A., et al. The effect of thermomechanical treatments modes on the structural-phase states and mechanical properties of metastable austenitic steel // AIP Conf. Proc. – 2016. – V. 1783. – P. 020001-1–020001-4.
2. Eskandari M., Kermanpur A., Najafzadeh A. Formation of nano-grained structure in a 301 stainless steel using a repetitive thermos-mechanical treatment // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – P. 1442–1444.
3. Lee T.-H., Shin E., Oh C.-S., et al. Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 3173–3186.
4. Brofman P.J., Ansell G.S. On the effect of carbon on the stacking fault energy of austenitic stainless steels // Metallurgical Transactions A. – 1978. – V. 9A. – P. 879–880.
5. Максимкин О.П. Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов. – Алматы, 2010. – 70 с.

---

**Akkuzin S.A.** Mechanisms of structure fragmentation of austenitic steels by thermomechanical treatments

**Аккузин** Сергей Александрович, аспирант; s.a.akkuzin@gmail.com



# Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на кратковременную высокотемпературную прочность ферритно-мартенситной стали ЭК-181

К.В. Алмаева

*Томский государственный университет, г. Томск*

В последнее время было показано, что с помощью высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) можно существенно повысить прочностные свойства ферритно-мартенситных сталей. Такая обработка приводит к повышению эффективности дисперсного и субструктурного упрочнения за счет увеличения плотности дислокаций и объемной доли наноразмерных частиц карбидных (карбонитридных) фаз [1–3]. Однако влияние режимов ВТМО на прочностные свойства этих сталей изучено недостаточно.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния степени деформации в условиях ВТМО и продолжительности отпуска на особенности микроструктуры и механические свойства 12 %-й хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181(Fe–12Cr–2W–V–Ta–B–C). Обработка стали включала аустенизацию, горячую пластическую деформацию прокаткой ( $\epsilon \approx 30\text{--}65\%$ ), отпуск при  $T = 720\text{ }^\circ\text{C}$ , 1–3 ч. Механические испытания осуществляли методом активного растяжения при температуре  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Па. Структурные исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM12 при ускоряющем напряжении 120 кВ.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры стали показали, что после ВТМО, по сравнению с обычной закалкой, увеличивается объемное содержание наноразмерных частиц ( $\leq 10$  нм) карбонитрида ванадия V(C, N), повышается плотность дислокаций. После ВТМО (без отпуска) объемная доля наноразмерных частиц V(C, N) сопоставима с таковой после традиционной термической обработки (ТТО), при этом наблюдается незначительное количество равноосных грубодисперсных карбидов  $M_{23}C_6$ . Отпуск стали после ВТМО приводит к формированию ферритно-мартенситной структуры, в которой плотность грубодисперсных карбидов значительно меньше, чем после ТТО [3].

Механические испытания на растяжение показали, что после ВТМО (без отпуска) предел текучести увеличивается относительно аналогичных значений после закалки и достигает значений 430–767 МПа (таблица). Максимальные, превышающие почти в 2 раза значения предела текучести после закалки достигнуты при наиболее высокой степени деформации ( $\epsilon = 65\%$ ).

### Механические свойства стали ЭК-181

Режим обработки	$\sigma_{0,1}$ , МПа	$\delta$ , %
Закалка в воду от 1100 °С, 1 ч	400–417	6,8–7,7
ВТМО ( $\epsilon \approx 30\%$ )	430–435	6,9–7,7
ВТМО ( $\epsilon \approx 55\%$ )	670	6,2
ВТМО ( $\epsilon \approx 60\%$ )	554	6,4
ВТМО ( $\epsilon \approx 65\%$ )	767	4,4
ТТО (1100 °С, 1 ч + 720 °С, 3 ч)	290–296	6,2–10,9
ВТМО ( $\epsilon \approx 30\%$ ) + 720 °С, 3 ч	297–300	14,1–15,0
ВТМО ( $\epsilon \approx 30\%$ ) + 720 °С, 1 ч	352–398	9,5–11,7
ВТМО ( $\epsilon \approx 55\%$ ) + 720 °С, 1 ч	468	9,0
ВТМО ( $\epsilon \approx 60\%$ ) + 720 °С, 1 ч	445	10,2
ВТМО ( $\epsilon \approx 65\%$ ) + 720 °С, 1 ч	457	8,7

В процессе отпуска после ВТМО положительный эффект упрочнения снижается. Тем не менее значения предела текучести (ВТМО + отпуск 1 ч) превышают таковые после ТТО на  $\approx 50$ –170 МПа.

На основании исследований особенностей микроструктуры основным эффектом в увеличении прочности стали в условиях ВТМО является повышение эффективности дисперсного упрочнения наноразмерными частицами V(C, N) и субструктурного упрочнения дислокациями, плотность которых увеличена за счет пластической деформации в аустенитной области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Clueh R.L., Hashimoto N., Maziasz P.J.* New nano-particle-strengthened ferritic/martensitic steels by conventional thermo-mechanical treatment // *J. Nuclear Materials.* – 2007. – V. 367–370. – P. 48–53;
2. *Hoffman J., Rieth M., Commin L., et al.* Improvement of reduced activation 9 % Cr steels by ausforming // *Nuclear Materials and Energy.* – 2016. – V. 6. – P. 12–17.
3. *Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., и др.* Влияние высокотемпературной термомеханической обработки в аустенитной области на микроструктуру и механические свойства малоактивируемой 12 %-й хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // *ЖТФ.* – 2017. – Т. 87. – Вып. 5. – С. 716–721.

**Almaeva K.V.** Influence of high-temperature thermomechanical treatment on the short-term high-temperature strength of ferritic-martensitic steel EK-181

Алмаева Ксения Викторовна, аспирантка; [kseni\\_ya\\_almaeva@mail.ru](mailto:kseni_ya_almaeva@mail.ru)

# **Исследование поверхностного слоя пористого никелида титана, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в проточном реакторе**

**А.А. Арямкин**

*Томский государственный университет, г. Томск*

Успех интеграции и длительного функционирования пористого имплантата в биологические ткани определяется его биохимической и биомеханической совместимостью. Синтез пористого никелида титана в инертной атмосфере со значительным количеством примесей кислорода, азота и углерода позволяет создать условия для градиентной кристаллизации интерметаллических карбидов и нитридов на поверхности сплава. Образование поверхностных интерметаллических карбидов и нитридов не вредит сверхэластичности и памяти формы, улучшая при этом электрохимическую пассивность пористого сплава.

Работа посвящена исследованию участия газов в формировании поверхности при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) пористых сплавов никелида титана в проточном реакторе в атмосфере аргона [1–3], а также исследованию полученных поверхностных слоёв и поверхностей разрушения. Утверждается, что первичные поры размером 5–15 мкм и связанный с ними зернистый слой образуются благодаря ликвации и действию капиллярных сил в ходе перитектической кристаллизации некоторых участков пористого сплава.

Для решения поставленных задач методами СЭМ и энергодисперсионного анализа исследованы поверхностные слои и поверхности разрушения пористого никелида титана. Определение коррозионной стойкости пористых образцов оценивали на основании анодного поведения в электрохимических ячейках при потенциодинамической поляризации.

Образцы для исследования были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошков титана и никеля карбонильного. Синтез проводили в защитной газовой среде, значение которой чрезвычайно велико. Определяющее значение на формирование поверхностных слоёв оказывает наличие газифицирующихся примесей (углерода, азота и кислорода) в исходных материалах, а также содержание этих примесей в защитной газовой среде, роль которой в данном случае играет газ аргон.

Из сравнительного анализа анодных зависимостей потенциодинамической поляризации установлено, что монолитные образцы никелида титана, модифицированные анодным окислением и имплантацией ионов азота

с примесью углерода, ведут себя в хлоридсодержащих средах подобно пористому СВС-никелиду титана, который не был подвергнут никаким дополнительным обработкам. Из этого можно заключить, что на поверхности пористого никелида титана, полученного методом СВС, присутствуют слои оксикарбонитридов, придающие ему высокую коррозионную стойкость.

При исследовании пористого никелида титана были выделены четыре типа пор: 1 тип – тупиковые многоугольные поры; 2 тип – тупиковые сглаженные поры в виде каналов, которые имеют выход в поры 3-го типа; 3 тип – открытые сглаженные макропоры в виде каналов; 4 тип – закрытые сферические. Причиной возникновения многоугольных пор является недостаток питающего расплава на участках перитектической кристаллизации. Дефицит расплава приводит к образованию зазоров между зёрнами TiNi благодаря действию капиллярных сил. В результате внутри скоплений округлых зёрен образуются многоугольные поры размером 5–15 мкм, часть которых являются закрытыми, а часть тупиковыми. Избыточное давление реакционных газов вызывает рост подвижных закрытых микропор и способствует их сфероидизации. Степень покрытия поверхности наслоениями продуктов реакционной диффузии сильно различается в порах разного типа.

В разрушении межпоровых перемычек следует особенно отметить разрушение поверхностного слоя, которое носит хрупкий характер в отличие от вязкого разрушения основного массива перемычки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. – 214 с.
2. *Итин В.И., Братчиков А.Д., Доронин В.Н., Прибытков Г.А.* Формирование продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системах Ti–Ni и Ti–Co // Изв. вузов. Физика. – 1981. – Т. 24. – № 12. – С. 75 – 78.
3. *Касымов М.К., Колобов Ю.Р., Итин В.И. и др.* Структура и механические свойства никелида титана, полученного синтезом в режиме горения // Изв. вузов. Физика. – 1986. – Т. 29. – № 12. – С. 49 – 54.

---

**Aryamkin A.A.** Investigation of the surface layer of porous nickel titanium produced by self-propagating high-temperature synthesis in a flow reactor

**Арямкин** Александр Анатольевич, студент; gearbox.v360@gmail.com

# **Численное моделирование деформационного поведения образцов из листового проката при обработке рифлением**

Л.Р. Ахметшин, Е.Н. Москвичев, А.Г. Кушнарев

*Томский государственный университет, г. Томск*

Повышение прочности и надежности элементов конструкции сводится к развитию методов обработки легких конструкционных сплавов с целью повышения их прочностных свойств. Эффективным путем получения высоких прочностных свойств является использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД), в основе которых лежит применение больших степеней деформаций сдвига. Среди методов ИПД широко используются кручение под высоким давлением, всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия [1], прессование рифлением [2].

Для заготовок из листового проката большой интерес представляет метод обработки прессованием рифлением. Суть метода заключается в том, что плоские заготовки, вырезанные из листового проката, подвергаются прессованию между двух рифленых частей пресс-формы. Один цикл обработки состоит из следующих четырех этапов: прессование рифлением; выпрямление; смещение заготовки и повторное прессование рифлением; второе выпрямление. Предполагается, что один цикл способствует равномерной обработке материала заготовки.

Основной целью работы являлось выявление особенностей накопления пластических деформаций при прессовании рифлением листового проката методами компьютерного моделирования.

Исследование проводилось для листового проката из отечественного магниевого сплава Ма2-1, который нашел широкое применение в аэрокосмической отрасли. Определение напряженно-деформированного состояния плоских заготовок из исследуемого сплава при обработке прессованием рифлением проводили методами численного моделирования. Для решения системы уравнений механики сплошной среды применяли метод конечных элементов в лагранжевом подходе для плоско-деформированного состояния. Использовано определяющее уравнение, учитывающее упругопластическое поведение материала, основанного на билинейной аппроксимации экспериментальной кривой деформирования исследуемого сплава.

В результате серии вычислительных экспериментов установлено, что оптимальные режимы прессования достигаются при повышенных температурах, близких к 473 К. При данной температуре напряжения, возникающие при обработке магниевой заготовки, не превышают критических вели-

чин. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно из-за эффектов температурной рекристаллизации [3]. Показано, что за один этап прессования максимальная величина накопленной пластической деформации реализуется в области сдвига и равна  $\sim 1,3$ , что эквивалентно однопроходной обработке равноканальным угловым прессованием объемных заготовок. Большие степени деформации должны явиться причиной измельчения внутренней структуры материала [4], что приводит к изменению его физико-механических свойств. Увеличение числа циклов прессования ведет к пропорциональному увеличению степени накопленной деформации. В местах локализации больших пластических деформаций при рифлении происходит сужение образца, величина максимального сужения местами может достигать 50 %. Однако за счет стесненных условий последующего выпрямления геометрические размеры образца восстанавливаются. Данный факт следует учитывать при проведении обработки, концы заготовок должны всегда иметь жесткий упор.

Результаты теоретических исследований должны стать основой создания оснастки пресс-форм для проведения обработки методом прессования рифлением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Маркушев М.В.* К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – № 1. – С. 36–42.
2. *Москвичев Е.Н., Скрипняк В.А., Лычагин Д.В. и др.* Влияние структуры на сопротивление пластической деформации алюминиевого сплава 1560 после обработки методом прессования рифлением // Письма о материалах. – 2016. – Т. 6. – № 2 (22). – С. 141–145.
3. *Антуков В.Н., Романов П.В., Скрязина Н.Е., Фрушар Д.* Получение мелкодисперсных материалов на основе магния. Результаты численного моделирования и эксперимент // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2017. – № 3. – С. 5–16.
4. *Козулин А.А., Скрипняк В.А., Красношейкин В.А. и др.* Исследование физико-механических свойств ультрамелкозернистых магниевых сплавов после интенсивной пластической деформации // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 9. – С. 98–104.

---

**Akhmetshin L.R., Moskvichev E.N., Kushnarev A.G.** Numerical simulation of deformation behavior of flat billets at groove pressing

**Ахметшин** Линар Ришатович, магистрант; akhmetshin.lr@gmail.com;

**Москвичев** Евгений Николаевич, аспирант; em\_tsu@mail.ru;

**Кушнарев** Андрей Георгиевич, студент; Kushnarev97@gmail.com

# Изучение гетероструктур на основе магнитных и топологических изоляторов

Т.В. Безрядина

*Томский государственный университет, г. Томск*

Одной из практически важных задач физики твердого тела является снижение диссипативных потерь энергии при протекании электрического тока через образец, или поиск таких материалов, в которых потери энергии, вызванные рассеянием электронов, сведены к минимуму. Шагом навстречу решению данной проблемы является изучение топологически нетривиальных материалов, в частности двумерных и трёхмерных топологических изоляторов.

Топологические изоляторы – это соединения, имеющие в объеме инвертированную энергетическую щель, а на поверхности – бесщелевые проводящие состояния [1, 2]. Отличительной особенностью поверхностных состояний топологических изоляторов является то, что электроны в таких состояниях защищены от рассеяния назад симметрией обращения времени. В таких системах возможна реализация квантового эффекта Холла и квантового аномального эффекта Холла [3]. Квантовый эффект Холла проявляется в квантовании холловского сопротивления в квазидвумерном электронном газе в сильных магнитных полях, а квантовый аномальный эффект Холла является его разновидностью, реализующейся при отсутствии внешнего магнитного поля при наличии собственной намагниченности [4]. При КЭХ и КАЭХ продольное сопротивление, то есть сопротивление вдоль направления распространения тока обращается в нуль, это говорит о том, что электроны движутся без рассеяния [5].

Квантовый аномальный эффект Холла может наблюдаться при допировании топологических изоляторов магнитными примесями, приводящими к формированию щелевого топологического состояния [6]. Другим способом организовать обменное расщепление в топологическом состоянии является формирование двумерных магнитных материалов на поверхности топологических изоляторов. В работе [7] было показано, что осаждение монослоя MnSe на поверхность слоистого топологического изолятора, селенида висмута, приводит к его диффузии внутрь слоя и формированию атомно-упорядоченной двумерной магнитной фазы. В рамках данной работы рассмотрен выявленный механизм формирования гетероструктур магнитный изолятор/топологический изолятор на основе других магнитных элементов. Были изучены электронные и спиновые структуры тонкопленочных ван-дер-ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов типа

селенида висмута и двумерных магнитных материалов на основе хрома и ванадия, которые могут формироваться за счет диффузии магнитных атомов и атомов халькогена в приповерхностный слой топологического изолятора, формируя упорядоченную структуру. Кроме того, также были рассмотрены гетероструктуры на основе топологического изолятора и дихалькогенида ванадия.

Исследования проводились методами функционала электронной плотности при помощи первопринципного кода VASP. Были получены равновесные параметры решеток и позиций атомов в элементарной ячейке, а также рассчитаны зонные структуры объемных фаз VSe, VSe<sub>2</sub> и CrSe и их тонких пленок для равновесных параметров решетки и параметров гетероструктуры. В методе линейного отклика самосогласованным образом получены значения хаббардовских поправок для учета сильных корреляций локализованных *d*-электронов магнитных атомов [8]. На основе расчетов полной энергии гетероструктур дан положительный ответ на вопрос о возможности диффундирования магнитных атомов в центр топологического изолятора. Получены энергетические спектры гетероструктур (см. рис. 1 и 2).

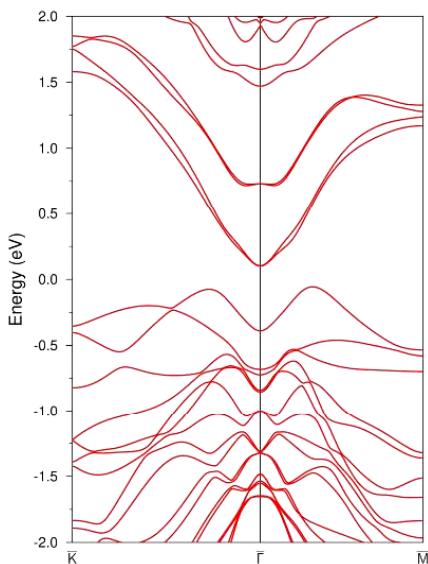


Рис. 1. VBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>SL

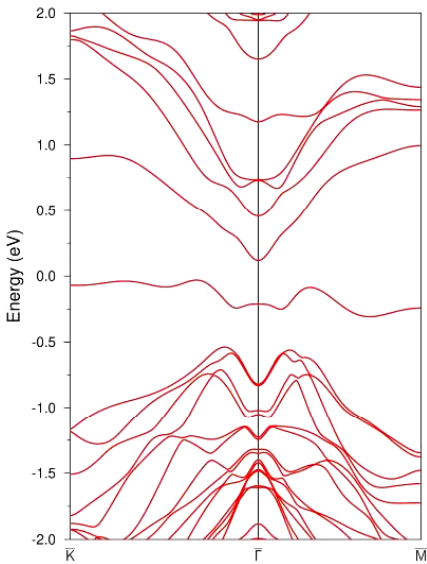


Рис. 2. CrBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>SL



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hasan M.Z.* Colloquium: topological insulators // *Reviews of Modern Physics*. – 2010. – V. 82. – No. 4. – P. 3045.
2. *Kane C.L.* Z<sub>2</sub> topological order and the quantum spin Hall Effect // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95. – No. 14. – P. 146802.
3. *Кибис О.В.* Квантовый эффект Холла // *Соросовский образовательный журнал*. –1999. – Вып. 9. – С. 89–93.
4. *Yu R. et al.* Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological insulators // *Science*. – 2010. – V. 329. – No. 5987. – P. 61–64.
5. *Liu C.X.* The Quantum Anomalous Hall Effect: Theory and Experiment // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. – 2016. – V. 7. – P. 301–321.
6. *Chang C.Z.* Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator // *Science*. – 2013. – V. 340. – P. 167–170.
7. *Hirahara T.* Large-Gap Magnetic Topological Heterostructure Formed by Subsurface Incorporation of a Ferromagnetic Layer // *NanoLetters*. – 2017. – V. 8. – No. 17. – P. 3493–3500.
8. *Cococcioni M.* Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method // *Physical Review*. – 2005. – V. 71. – No. 035105. – P. 035105–1 – 035105–16.

---

**Bezryadina T.V.** The study of heterostructures based on magnetic and topological insulators

**Безрядина** Татьяна Владимировна, студентка; [tatiana.bezryadina@gmail.com](mailto:tatiana.bezryadina@gmail.com)

# Зависимость механических параметров от фазовой структуры в пористом керамическом композите $ZrO_2-MgO$ \*

А.С. Буяков<sup>1</sup>, Е.О. Васильева<sup>1</sup>, С.Н. Кульков<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Пористые керамические материалы давно привлекают внимание исследователей, и в первую очередь по причине широкого спектра областей их использования – от энергетики до медицины. Исследования таких материалов не ограничиваются анализом влияния пористости на эксплуатационные характеристики, такие, как проницаемость, теплоизоляционная способность или механические свойства, но и направлены на изучение влияния объёма порового пространства на микроструктуру керамик, что имеет большое значение с точки зрения управления их структурно-фазовым состоянием и макрохарактеристиками.

Компоненты керамического композита  $ZrO_2-MgO$  обладают высокой термо- и химической стойкостью, прочностью и инертностью по отношению к биологическим средам, что позволяет использовать такую керамику в качестве теплоизоляционных элементов, носителей катализаторов или остеозамещающих материалов. Несмотря на то, что рядом авторов уже проведены исследования данного пористого композита, они ограничивались областью низких концентраций  $MgO$  и не оценивали влияние параметров спекания керамики на свойства и микроструктуру материала [1–3].

Цель исследований – изучение влияния соотношения компонентов в пористых керамических композитах  $ZrO_2-MgO$  на параметры тонкой кристаллической структуры.

Исследованы керамические композиционные материалы  $ZrO_2-MgO$  с бимодальной поровой структурой, в широком диапазоне концентраций компонент, спеченные при температуре 1600 °С с высокотемпературной выдержкой от 10 до 600 мин. Было изучено влияние состава и длительности высокотемпературной выдержки на фазовый состав, средний размер кристаллитов, микродеформацию кристаллической решетки и предел прочности при радиальном сжатии.

Использование органической выгорающей порообразующей добавки позволило получить бимодальную поровую структуру со средним разме-

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026).

ром пор 70 и 3 мкм. С увеличением длительности высокотемпературной выдержки происходит уменьшение среднего размера макропор до 40 мкм и увеличение микропор до 8 мкм, что объясняется действием механизма коалесценции пор.

Рентгеноструктурный анализ показал, что керамика представлена преимущественно кубической фазой  $ZrO_2$ , а моноклинная фаза  $ZrO_2$  присутствует только в зоне низких концентраций MgO.

Микроискажения кристаллической решетки с ростом кристаллитов снижаются, соответственно снижается величина напряжений второго рода, оценённых как произведение микродеформации кристаллической решетки на модуль упругости [4].

Предел прочности исследуемой керамики растёт с ростом концентрации MgO и увеличением длительности высокотемпературной выдержки, кроме того, видно, что прочность в значительной мере определяется микронапряжениями, с ростом которых прочность снижается (рис. 1).

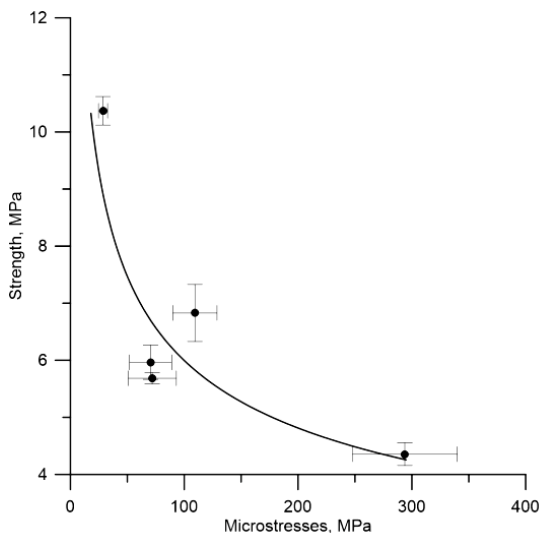


Рис. 1. Зависимость прочности от напряжений второго рода

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Davydova M., Uvarov S., Naimark O. The effect of porosity on fragmentation statistics of dynamically loaded  $ZrO_2$  ceramics // *Frattura ed Integrità Strutturale*. – 2018. – V. 12. – No. 43. – P. 106–112.

2. *Kalatur E., Buyakova S., Kulkov S., Narikovich A.* Porosity and mechanical properties of zirconium ceramics // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1623. – No. 1. – P. 225–228.
3. *Kulkov S.N., Buyakova S.R., ChatziniKolaidou M., Kocserha I.* Rheology and porosity effect on mechanical properties of zirconia ceramics // Épitöanyag. – 2015. – No. 4. – P. 155.
4. *Dye D., Stone H.J., & Reed R.C.* Intergranular and interphase microstresses // Current opinion in Solid State and Materials Science. – 2001. – V. 5. – No. 1. – P. 31–37.

---

**Buyakov A.S., Vasilyeva E.O., Kulkov S.N.** Dependence of mechanical parameters on the phase structure of the porous ceramic composite ZrO<sub>2</sub>–MgO

**Буяков** Алесь Сергеевич, аспирант; alesbuyakov@gmail.com;

**Васильева** Елизавета Олеговна, магистрантка; akchuch@gmail.com;

**Кульков** Сергей Николаевич, зав. кафедрой ТГУ, профессор ТПУ, зав. лаб. ИФПМ СО РАН; kulkov@ms.tsc.ru

# Роль оксида графена в стабилизации структуры высокотемпературной фазы железа – $\gamma$ -Fe

А.Р. Валимухаметова

*Институт физики КФУ, г. Казань*

В последние годы наночастицы металлов на структурной подложке все больше находят свое применение в качестве систем для новых поколений катализаторов, электродных материалов в устройствах для преобразования/хранения энергии [1]. В качестве структурной подложки часто используется оксид графена (ГО) [2]. Оксид графена получают из графита путем введения кислородных функциональных групп, наличие которых в плоскости и на краях ГО позволяет диспергировать его в воде и органических растворителях. Данное свойство ГО обеспечивает большие возможности для создания материалов на его основе, например композита с наночастицами железа, так как кислородные функциональные группы могут выступать центрами зародышеобразования для ионов железа [3].

Термический отжиг разнообразных железосодержащих соединений в присутствии ГО дает в основном оксиды железа и карбид железа. Только в немногих исследованиях сообщается об образовании магнитной фазы  $\alpha$ -Fe вместе с оксидами железа [4, 5]. В температурном диапазоне 769–917 °C образуется  $\beta$ -форма железа ( $\beta$ -Fe), которая в отличие от  $\alpha$ -Fe является парамагнитной. При температуре 917 °C в  $\beta$ -Fe происходит превращение решетки из ОЦК в ГЦК, и этот аллотроп называют  $\gamma$ -железом ( $\gamma$ -Fe), который стабилен только при температурах выше этой критической температуры. Согласно диаграмме фазы железо – углерод,  $\gamma$ -Fe может включать в себя до 2,03 % углерода. При понижении температуры атомы углерода диффундируют из структуры, а кристаллическая решетка возвращается к типу ОЦК ( $\alpha$ -Fe). В промышленности для стабилизации фазы  $\gamma$ -Fe железо легируют такими примесями, как Cr, Ni и Mn. До сих пор  $\gamma$ -Fe не был получен без вышеуказанных примесей при комнатной температуре. Поэтому целью исследования было получение композитного материала на основе ГО и наночастиц железа, в которых наблюдается стабилизация ГЦК-структуры наночастиц  $\gamma$ -Fe даже при понижении температуры до комнатной.

В данной работе был проведен синтез наночастиц железа на поверхности оксида графена путем его восстановления из водного раствора соли нитрата железа (III). Полученные дисперсии высушивались и отжигались в инертной атмосфере от 300 до 950 °C. Нанокompозиты были охарактеризованы методами физико-химического анализа: рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, сканирующая и просвечивающая электронная

микроскопии, мессбауэровская спектроскопия, которая является одним из информативных методов, позволяющих проводить качественный и количественный фазовый анализ синтезируемых материалов и получать микроскопическую информацию об особенностях локального электронного окружения атомов железа. В ходе исследования было установлено, что предложенный нами метод синтеза позволяет получить стабильные наночастицы железа на поверхности ГО. Между температурами отжига 300 и 950 °С образуются несколько разных фаз Fe, которые были идентифицированы с помощью рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии. При отжиге до 700 °С железо находится преимущественно в оксидных формах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, после 700 °С в композите оксидные фазы практически отсутствуют, появляется металлическое железо α-Fe и γ-Fe. Повышение температуры отжига до 950 °С позволило получить около 90 % наночастиц железа с ГЦК-структурой (γ-Fe), которая стабильна при комнатной температуре. Таким образом, в результате наших исследований раскрылась еще одна возможность применения перспективного материала – оксида графена – для получения и стабилизации высокотемпературной ГЦК-фазы железа, что ранее достигалось только легированием переходных элементов. Вероятно, ГО играет существенную роль в зародышеобразовании в виде восстановительного агента, источника углерода и стабилизатора ГЦК-кристаллической структуры для образовавшихся наночастиц γ-Fe. Можно ожидать, что материалы на основе наноструктурной γ-формы железа будут перспективны для каталитического применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Pyun J.* Angew. Graphenoxidals Katalysator: Kohlenstoffmaterialien in Anwendungen jenseits der Nanotechnologie // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 123. – Iss. 50. – P. 46–48.
2. *Dimiev M., Eigler S.* Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. – 439 p.
3. *Jiang X.* Self-Assembly of Reduced Graphene Oxide into Three-Dimensional Architecture by Divalent Ion Linkage // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 22462–22465.
4. *Wang Y. et al.* Magnetic graphene oxide nanocomposites: nanoparticles growth mechanism and property analysis // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – P. 9478–9488.
5. *Schettino M.A. et al.* Synthesis and characterization of nanostructured iron compounds prepared from the decomposition of iron pentacarbonyl dispersed into carbon materials with varying porosities // J. Nanopart. Res. – 2016. – V. 18. – P. 90.

---

**Valimukhametova A.R.** The role of graphene oxide in stabilizing the structure of the high-temperature phase γ-Fe

**Валимухаметова** Алина Рестемовна, студентка; valimukhametova.alina1@gmail.com

# **Структура и свойства керамического композиционного материала $ZrO_2(MgO)-MgO$ с бимодальной пористостью\***

Е.О. Васильева, А.С. Буяков

*Томский государственный университет, г. Томск*

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее разнообразных физических и химических свойств.

С точки зрения медицины композит  $ZrO_2(Mg) - MgO$  интересен своей высокой биологической совместимостью, благодаря чему применяется для создания костных, суставных и зубных протезов, а также хирургических инструментов. Кроме этого, можно говорить о возможности его применения в качестве остеоимплантов в альтернативу титану, так как пористая структура такого композиционного материала наиболее схожа со структурой неорганического костного матрикса. Целью являлось изучение влияния состава и длительности высокотемпературной выдержки при спекании композита  $ZrO_2 - MgO$  на его механические параметры.

В работе исследованы пористые композиционные керамические материалы на основе стабилизированного оксидом магния диоксида циркония ( $ZrO_2(MgO)$ ) и оксида магния ( $MgO$ ) с добавлением частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для достижения высокой пористости, которые спекались при температуре  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой в течение 10, 60, 180, 300 и 600 мин. Полученные образцы после спекания имели цилиндрическую форму, диаметр которых менялся в пределах 7–9 мм, а высота 7–12 мм.

Проведены рентгеноструктурные исследования, изучены зависимости областей когерентного рассеяния (ОКР) от микроискажений. Также проанализированы микроструктура и механические характеристики образцов.

Исследования показали, что ОКР кубической фазы  $ZrO_2$  линейно растут с увеличением содержания  $MgO$  в составе композита. Микродисторсия  $ZrO_2$  резко снижается при увеличении количества  $MgO$  до 25 %, в дальнейшем практически не изменяясь. Средний размер ОКР и микродисторсия  $MgO$  с увеличением содержания его в композите снижается линейно [1].

Анализ диаграмм «напряжение – деформация» показал, что предел прочности при сжатии керамики  $MgO$  равен 33 МПа. С ростом концентрации кубической фазы  $ZrO_2$  прочность снижается до 18 МПа [2]. На основе

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026).

данных о пределе прочности и микродеформациях построена зависимость между макронапряжениями, соответствующими нагрузке при разрушении, и микронапряжениями, соответствующими произведению микродисторсии и теоретического модуля упругости. Показано, что зависимость прочности от микронапряжений имеет вид логарифмической зависимости [3].

Механические характеристики образцов керамик изучались при помощи бразильского метода [4, 5]. Выявлено, что с увеличением времени выдержки и содержания MgO в составе прочность образцов снижается.

Анализ микроструктуры показал, что форма и строение порового пространства изменяются с увеличением времени изотермической выдержки от изолированных пор до сообщающихся поровых групп, при сохранении бимодальности в распределениях пор по размерам.

Установлено, что с увеличением времени выдержки размер пор уменьшается и керамика становится более плотной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Канаки А.В.* Структура и свойства порошков  $ZrO_2$ -MgO, синтезированных в плазме высокочастотного разряда, и керамики на их основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2015. – 147 с.
2. *Лукин Е.С., Попов Н.А., Здвижкова Н.И. и др.* Особенности получения плотной керамики, содержащей диоксид циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 9.
3. *Kalatur E.S. et al.* Deformation behavior of zirconia-based porous ceramics // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2013. – V. 47. – No. 1. – P. 012004.
4. *Гольцев В.Ю., Осинцев А. В., Плотников А.С.* Применение дискового образца, нагружаемого по схеме «бразильского теста», для оценки хрупкой прочности материалов негеологического происхождения // Письма о материалах. – 2017. – № 7.1 – С. 21–25.
5. *Standard, A. S. T. M.* Standard test method for splitting tensile strength of intact rock core specimens. – 2008 – P. 1–3.

---

**Vasilyeva E.O., Buyakov A.S.** Structure and properties of ceramic composite material  $ZrO_2$ (MgO)-MgO with bimodal porosity

**Васильева** Елизавета Олеговна, студентка; akchuch@gmail.com

**Буяков** Алесь Сергеевич, аспирант; alesbuyakov@gmail.com



# Ориентационная зависимость механического поведения монокристаллов сплава $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ при деформации растяжением\*

А.В. Выродова<sup>1</sup>, З.В. Победенная<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Томского государственного университета, г. Томск

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это класс металлических соединений, в котором за счет смешивания пяти и более элементов в равных атомных пропорциях достигается значительный эффект деформационного упрочнения в широком температурном интервале от 300 до 77 К, физическая природа которого до конца остается еще не выясненной [1]. В настоящей работе представлены исследования стадийности  $\sigma(\varepsilon)$ -кривых течения, коэффициента деформационного упрочнения  $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$  и пластичности на монокристаллах ГЦК  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  сплава с энергией дефекта упаковки (ДУ)  $\gamma_0 = 0,022$  Дж/м<sup>2</sup>, ориентированных вдоль направлений [001],  $[\bar{1}11]$  и  $[\bar{1}23]$ , при деформации растяжением.

Монокристаллы  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  были получены методом Бриджмена. Химический состав монокристаллов после роста и закалки определяли рентгенофлуоресцентным методом: Co = 10,47 %, Cr = 10,09 %, Fe = 40,28 %, Mn = 39,16 % (ат. %). Энтропия смешения полученных монокристаллов, определенная по соотношению

$$\Delta S^{\text{см}} = - R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $c_i$  – атомное содержание  $i$ -го компонента в сплаве;  $N$  – число элементов, равна 9,97 Дж/(моль·К). Таким образом, согласно [2], монокристаллы данного сплава по количеству элементов и энтропии смешения относятся к классу среднеэнтропийных сплавов, но по своим механическим свойствам, как показали исследования на поликристаллах [3], они близки к классу высокоэнтропийных. Критические скальвающие напряжения для скольжения определяли, используя выражение  $\tau_{\text{кр}}^{\text{ск}} = \sigma_{0,1} \cdot m_{\text{ск}}$  ( $\sigma_{0,1}$  – осевые напряжения на пределе текучести,  $m_{\text{ск}}$  – фактор Шмида для скольжения). Коэффициент деформационного упрочнения рассчитывали по формуле  $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ .

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-19-10193.

На рис. 1 приведены кривые течения  $\sigma(\varepsilon)$  для монокристаллов ГЦК  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  сплава трех ориентаций при 296 К.

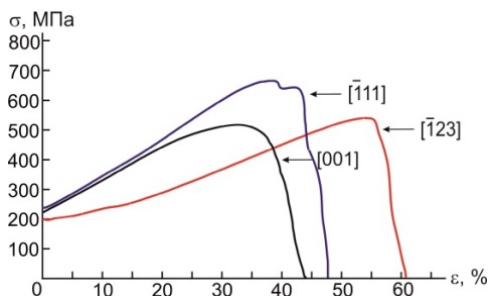


Рис. 1. Кривые течения  $[\bar{1}11]$ -,  $[\bar{1}23]$ -,  $[001]$ - монокристаллов сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  при растяжении

Анализ данных, представленных на рис. 1, показывает, что  $\tau_{\text{кр}}^{\text{СК}}$ , стабильность кривых течения, коэффициент деформационного упрочнения  $\Theta_{\text{II}}$  и пластичность зависят от ориентации кристалла.

В  $[\bar{1}23]$ - и  $[001]$ -монокристаллах  $\tau_{\text{кр}}^{\text{СК}}$  оказываются близки по величине, а в  $[\bar{1}11]$ -кристаллах ниже на 24 и 26 МПа соответственно (таблица). Таким образом, в кристаллах исследуемого сплава с  $\gamma_0 = 0,022 \text{ Дж/м}^2$  закон Боаса – Шмида не выполняется, в отличие от монокристаллов  $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$  ВЭС с  $\gamma_0 = 0,05 \text{ Дж/м}^2$ , как было показано ранее в работе [4]. При исследовании дислокационной структуры в  $[001]$ -кристаллах наблюдаются нерасщепленные дислокации, а в  $[\bar{1}11]$ -кристаллах – расщепленные дислокации и дефекты упаковки. Следовательно, ориентационная зависимость  $\tau_{\text{кр}}^{\text{СК}}$  определяется ориентационной зависимостью типа дислокационной структуры.

#### Механические свойства сплава $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ при деформации растяжением в зависимости от ориентации оси кристалла

Ориентация	Механические свойства					
	$m_{\text{СК}}$	$\sigma_{0,1}$ , МПа	$\tau^{\text{СК}} \pm 2$ , МПа	$\theta_{\text{II}}$ , МПа	$\delta_{\text{max}}$	$\sigma_{\text{B}}$ , МПа
$[001]$	0,41	222±5	90±2	1107	44	517
$[\bar{1}11]$	0,27	236±5	64±1,5	1114	47	665
$[\bar{1}23]$	0,45	196±5	88±2	660	61	540

Пластическое течение в  $[001]$ - и  $[\bar{1}11]$ -кристаллах развивается преимущественно в одну линейную стадию и имеет вид, типичный для ГЦК-кристаллов, ориентированных для множественного сдвига, при деформации растяжением. При  $\varepsilon = 0,1\text{--}15\%$   $\Theta_{\text{II}}$  в этих кристаллах оказывается близким

(таблица), тогда как при  $\varepsilon > 15\%$  в  $[\bar{1}11]$ -кристаллах  $\Theta_{II}$  возрастает. Увеличение  $\Theta_{II}$  в  $[\bar{1}11]$ -кристаллах, как показывают исследования дислокационной структуры, связано с двойникованием, которое при взаимодействии со скольжением приводит не только к росту  $\Theta_{II}$ , но и к повышению уровня напряжений для разрушения (рис. 1, таблица) [5], в отличие от  $[001]$ -кристаллов, где двойникования не наблюдается.

В отличие от  $[001]$ - и  $[\bar{1}11]$ -кристаллов, в  $[\bar{1}23]$ -кристаллах на  $\sigma(\varepsilon)$  кривой наблюдается классическая стадийность, характерная для кристаллов, ориентированных для одиночного сдвига: при  $\varepsilon = 0,1-10\%$  – имеет место стадия I легкого скольжения с  $\Theta_I = 370$  МПа, при  $\varepsilon > 10\%$  – стадия II линейного упрочнения, где  $\Theta_{II}$  увеличивается до 660 МПа и при  $\varepsilon > 45\%$  происходит переход к стадии III динамического возврата с низким  $\Theta_{III}$ . Как видно из таблицы,  $\Theta_{II}$  в  $[\bar{1}23]$ -кристаллах оказывается меньше, а пластичность, напротив, больше, чем в  $[001]$ - и  $[\bar{1}11]$ -кристаллах, ориентированных для множественного сдвига. Таким образом, исследования на монокристаллах  $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$  сплава показывают, что величина  $\Theta_{II}$  и пластичность определяются числом систем сдвига и механизмом деформации – скольжением и двойникованием.

Авторы выражают благодарность своим руководителям гл.н.с. И.В. Киреевой и проф. Ю.И. Чумлякову за помощь в эксперименте и в обсуждении полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science – 2014. – V. 61. – P. 1–93.
2. Древаль Л.А., Агравал П.Г., Турчанин М.А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов // Вестник ДГМА. – 2014. – № 1(32). – С. 58–64.
3. Deng Y., Tasan C.C., Pradeep K.G., et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy // Acta Materialia – 2015. – V. 94. – P. 124–133.
4. Киреева И.В., Ю Чумляков И., Победенная З.В. и др. Ориентационная зависимость критических скальвающих напряжений в монокристаллах высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,3}CoCrFeNi$  // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – Вып. 13. – С. 51–57.
5. Киреева И.В., Чумляков Ю.И., Победенная З.В. и др. Скольжение и двойникование в  $[\bar{1}49]$ -монокристаллах высокоэнтропийного сплава // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 8. – С. 106–113.

---

**Vyrodova A.V., Pobedennaya Z.V.** Orientation dependence of the mechanical behavior of single crystals of  $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$  alloy under tensile strain

**Выродова** Анна Вячеславовна, студентка, [wirodowa@mail.ru](mailto:wirodowa@mail.ru);

**Победенная** Зинаида Владимировна, н.с.; [pobedennaya\\_zina@mail.ru](mailto:pobedennaya_zina@mail.ru)

# Влияние эффектов магнетизма на электронную структуру поверхности соединений $REY_2Si_2$

А.Ю. Вязовская

*Томский государственный университет, г. Томск*

Интерметаллиды на основе редкоземельных и переходных (либо благородных) металлов на протяжении многих лет являются платформой для наблюдения таких свойств, как сверхпроводимость и флуктуации валентности, а также эффекта Кондо или квантового критического поведения. Примером семейства соединений, интенсивно исследуемого в последнее время, является  $REY_2Si_2$  (RE – редкоземельный элемент, Y – переходный либо благородный металл), демонстрирующее необычные спин-зависимые свойства поверхности (001) с кремниевым окончанием [1]. На примере соединений  $GdRh_2Si_2$  и  $EuRh_2Si_2$  известно, что электронный спектр кремниевой поверхности содержит как состояния типа Шокли, так и резонансные состояния. Ожидается, что спиновое расщепление указанных состояний на поверхностях  $REY_2Si_2$  будет зависеть от компонентного состава соединения. Следовательно, меняя компоненты соединений  $REY_2Si_2$ , можно варьировать спин-орбитальное (СО) и обменное расщепления состояний в широких пределах: от практически чисто обменного или СО-расщепления до их комбинации. Интерфейсные состояния последнего типа представляют интерес с точки зрения спинтроники, поскольку играют важную роль в процессе переключения намагниченности, индуцируемом электрическим током [2].

Целью данной работы является теоретическое исследование влияния магнитного упорядочения и магнитной анизотропии на электронную структуру Si-поверхности (001) соединений  $REY_2Si_2$  (RE = Gd, Dy, Er; Y = Cu, Ag, Au, Ir), демонстрирующих сильное СО-взаимодействие (COB).

Первопринципные расчеты проводились в рамках метода проекционных плоских волн [3]. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение [4]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, а COB учитывалось по методу второй вариации [5].

Было установлено, что системы  $GdY_2Si_2$  (Y = Cu, Ag, Au) демонстрируют сложный тип антиферромагнитного (АФМ) упорядочения, называемого АФМ-структурой IV-го типа. Существенным для настоящего исследования фактом является то, что магнитные моменты в (001)-слоях Gd в таком случае упорядочены антиферромагнитно (т.е. намагниченность каждого слоя в отдельности равна нулю). Расчет электронной структуры Si-поверхности

(001) показал, что такое магнитное упорядочение не приводит к качественному изменению спинового расщепления поверхностных и резонансных состояний  $GdY_2Si_2$  по сравнению с парамагнитной (ПМ) фазой, что обусловлено отсутствием нескомпенсированного магнитного момента в АФМ-упорядоченном RE-слое. Таким образом, в соединениях  $GdY_2Si_2$  ( $Y = Cu, Ag, Au$ ) АФМIV-упорядочение не изменяет спинового расщепления, которое является чисто спин-орбитальным.

Системы  $DyIr_2Si_2$  и  $ErIr_2Si_2$  демонстрируют АФМI-упорядочение, характеризующееся наличием ферромагнитно-упорядоченных слоев. Поэтому, в отличие от ранее рассмотренного случая  $GdY_2Si_2$ , при организации поверхности вблизи нее образуется нескомпенсированный ферромагнитный слой. В ПМ-фазе соединений  $ErIr_2Si_2$  и  $DyIr_2Si_2$  поверхностное типа состояние Шокли представлено электронными и дырочными зонами (рис. 1 а, б соответственно). В точке  $\bar{M}$  хорошо различимы как собственное спин-орбитальное расщепление, так и расщепление по типу Бычкова – Рашбы.

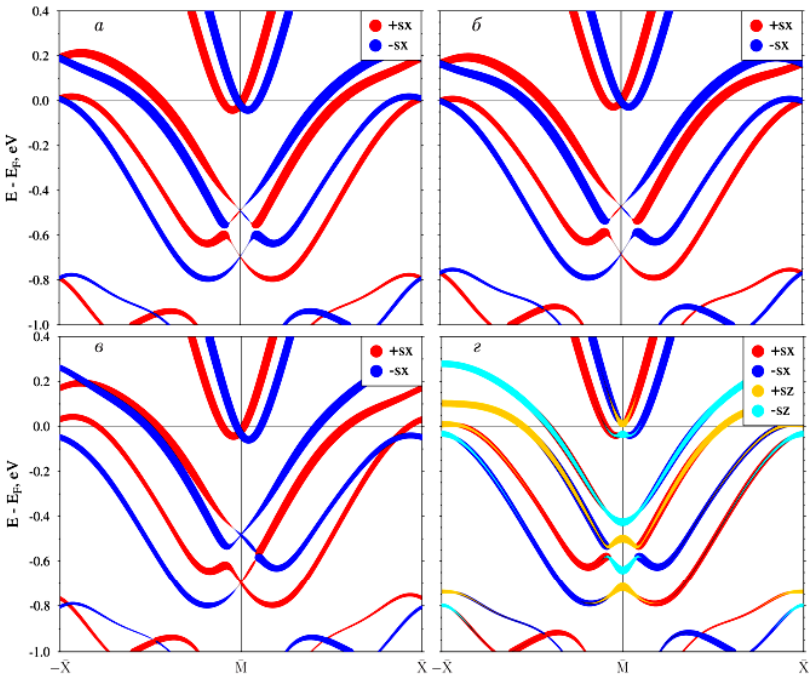


Рис. 1. Зонные структуры поверхности (001)  $ErIr_2Si_2$  для ПМ (а), АФМ (б) случаев и  $DyIr_2Si_2$  для ПМ (в), АФМ (г) случаев

Свойства поверхностных состояний существенно модифицируются при переходе в АФМ-упорядоченную фазу.  $4f$ -моменты RE по-разному влияют на спин-зависимые свойства данных состояний, поскольку в  $\text{DyIr}_2\text{Si}_2$  они направлены вдоль оси  $z$ , а в  $\text{ErIr}_2\text{Si}_2$  – вдоль оси  $x$ . Так, для  $\text{ErIr}_2\text{Si}_2$  наблюдается сильная асимметрия спектра относительно точки  $\bar{M}$  под влиянием магнитных моментов, направленных вдоль оси  $x$  (рис. 1, *в*). Этим же фактом обусловлено снятие двукратного вырождения для верхней и нижней пар электронных и дырочных зон в точке  $\bar{M}$  за счет смещения точки пересечения зон из угла двумерной зоны Бриллюэна. Также происходит снятие вырождения в точке  $\bar{M}$  для  $\text{DyIr}_2\text{Si}_2$  (рис. 1, *г*), однако при этом наблюдается поверхностное состояние, расщепленное на четыре отдельные зоны. Принципиальная разница между  $\text{DyIr}_2\text{Si}_2$  и  $\text{ErIr}_2\text{Si}_2$ , приводящая к таким различиям электронных структур, заключается в направлении оси легкого намагничивания.

Кроме того, для соединения  $\text{ErIr}_2\text{Si}_2$  из рассмотрения спиновой текстуры зон следует, что при переходе в АФМ-фазу в случае намагниченности, лежащей в плоскости поверхности, спины, которые параллельны и антипараллельны магнитным моментам, становятся мажоритарными и миноритарными соответственно, что приводит к появлению обменного расщепления зон. Для случая  $\text{DyIr}_2\text{Si}_2$  в АФМ-фазе с намагниченностью, направленной перпендикулярно поверхности, расчеты выявили изменение спиновой текстуры состояния Шокли: появляется значительная  $s_z$ -компонента, которая сопоставима по абсолютному значению с компонентой в базальной плоскости. Иначе говоря, спины двумерных электронных состояний поворачиваются по направлению к нормали базальной плоскости. Таким образом, обнаруженные спиновые текстуры являются результатом специфической комбинации СОВ и намагниченности RE-слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Chikina A. et al.* Strong ferromagnetism at the surface of an antiferromagnet caused by buried magnetic moments // Nature Communication. – 2014. – V. 5. – No. 3171 – P. 1–5.
2. *Moras P. et al.* Magnetization-dependent Rashba splitting of quantum well states at the Co/W interface // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 91. – No. 19. – P. 195410.
3. *Bloch P.E.* Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
4. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – No. 18. – P. 3865–3868.
5. *Koelling D.D., Harmon B.N.* A technique for relativistic spin-polarised calculations // J. Physics C: Solid State Physics. – 1977. – V. 10. – No. 16. – P. 3107.

---

**Vyazovskaya A.Yu.** Magnetic effects on surface electronic structure of  $\text{REY}_2\text{Si}_2$

**Вязовская** Александра Юрьевна, аспирантка; alex\_vyaz93@mail.ru

# Расчет времени нагрева и испарения тугоплавких оксидов в потоке термической плазмы\*

Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин

Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск

Ранее на кафедре прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета экспериментальным путем установлена возможность получения микросфер на основе агломерированных порошков алюмосиликатного состава в потоке термической плазмы [1–4]. В качестве исходного сырья были выбраны золошлаковые отходы (ЗШО), которые являются многокомпонентной системой, включающей набор тугоплавких оксидов и силикатов. Доминирующей частью состава неизменно остается диоксид кремния  $\text{SiO}_2 \approx 60\%$ , что позволяет получать микросферы с высокими фактором термической устойчивости и механическими характеристиками.

Ввиду высокой скорости протекающих процессов при взаимодействии несущего потока термической плазмы с частицами [5–7], актуальным является рассмотрение характера нагрева и испарения с использованием численных расчетов. Для проведения численного расчета разработана математическая модель [8, 9] динамики движения и нагрева частиц. Согласно данной модели, время плавления частицы в предположении постоянства ее температуры определяется из уравнения изменения во времени массы частицы

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{Q_{\text{melt}}} \pi D^2 \alpha (T - T_{\text{melt}}),$$

где  $Q_{\text{melt}}$  – теплота плавления;  $T$  – температура плазменного потока;  $T_{\text{melt}}$  – температура плавления;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $D$  – диаметр частицы. Из этого уравнения можно получить соотношение для изменения относительной доли  $\varphi$  расплавленной массы частицы:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\pi D^2}{Q_{\text{melt}} m} \alpha (T - T_{\text{melt}}) = \frac{\pi D}{Q_{\text{melt}} m} \lambda \text{Nu} (T - T_{\text{melt}}) = \frac{1}{t_{\text{melt}}}.$$

В процессе плавления  $0 \leq \varphi \leq 1$ , откуда время плавления частицы равно

$$t_{\text{melt}} = \frac{Q_{\text{melt}} m}{\pi D} \frac{1}{\lambda \text{Nu} (T - T_{\text{melt}})}.$$

---

\* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МД-553.2018.8) и стипендии Президента РФ (СП-313.2018.1). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 17-38-50002 мол\_нр и № 17-38-50017 мол\_нр.

Аналогично можно получить время испарения частицы при постоянной температуре испарения  $T_{\text{vap}}$ :

$$t_{\text{var}} = \frac{Q_{\text{var}} m}{\pi D \lambda \text{Nu}(T - T_{\text{var}})},$$

где  $Q_{\text{var}}$  – теплота испарения.

На рис. 1 представлено влияние температуры плазменного потока на содержание жидкой фазы и потерю массы частицей  $\text{SiO}_2$  в процессе движения в плазменном потоке протяженностью 70 мм.

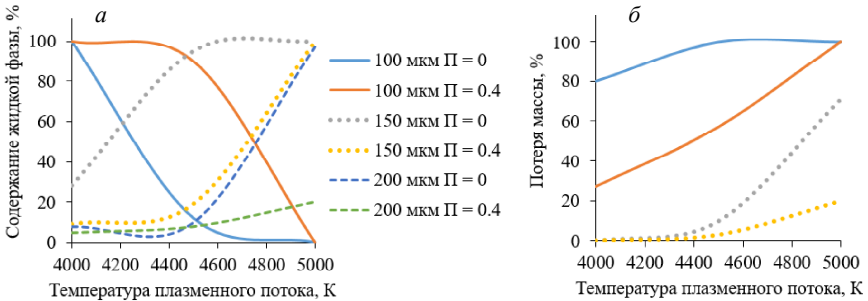


Рис. 1. Влияние температуры истечения плазменного потока на содержание жидкой фазы (а) и потери массы частицей в процессе движения в рассматриваемой несущей среде (б)

Исходя из представленных графиков, установлено влияние несущего потока в диапазоне температур 4000–5000 К на параметры расплавляемых частиц. Процесс образования жидкой фазы (рис. 1, а) с учетом исходной пористости частиц характеризуется неравновесностью. Содержание пор в частице приводит к уменьшению содержания жидкой фазы, так как скорость движения частицы в потоке термической плазмы выше. Данный эффект можно просматривать по потере массы частицей (рис. 1, б). У частицы диаметром 200 мкм потеря массы отсутствует независимо от исходной пористости, однако содержание жидкой фазы отличается. В интервале температур несущей среды 4000–4500 К образование жидкой фазы протекает равномерно несмотря на пористость частицы и составляет 5–10 %. При увеличении температуры до 5000 К количество жидкой фазы в частице плотной структуры ( $\Pi = 0$ ) стремится к 100 %, в то время как частица пористой структурой ( $\Pi = 0,4$ ) расплавится на 20 %. Это связано со скоростью протекания тепловой диффузии в процессе передачи энергии от несущей среды (поток плазмы) к частице, так как разность между температуропроводностью частиц пористостью 0 и 0,4 составляет 37,5 %. Достаточно низкое содержание жидкой фазы у частиц диа-



метром 200 мкм в интервале температур 4000–4500 К обусловлено высокой температурой образования и первичной эвтектической жидкой фазой высококремнеземистых материалах (1443 К).

Основываясь на полученных результатах численного расчета, установлено влияние исходной пористости частицы  $\text{SiO}_2$  на характер нагрева и испарения в ходе движения в потоке термической плазмы температурой 3000–5000 К. Установлена концентрация жидкой фазы в частице в зависимости от температуры несущей среды (4000–5000 К).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шеховцов В.В., Власов В.А., Волокитин Г.Г., Волокитин О.Г. Использование низкотемпературной плазмы для получения зольных микросфер // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 9/3. – С. 305–308.
2. Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К. и др. Физико-химические процессы получения зольных микросфер с использованием низкотемпературной плазмы // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – № 3 (56). – С. 139–145.
3. Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г. и др. Электродуговые и электроплазменные устройства для переработки силикатсодержащих отходов // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 3/3. – С. 109–113.
4. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г. Технология получения микросфер различной структуры на основе золошлаковых отходов плазменным методом // Техника и технология силикатов. – 2017. – Т. 24. – № 3. – С. 2–6.
5. Zhukov A.S., Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S., Gol'din V.D. Evaluation of particle morphology in plasma-chemical synthesis of ceramic powders [in Russian] // Khimicheskaya fizika. – 2013. – V. 32. – No. 12. – P. 1–6.
6. Arkhipov V.A., Kozlov E.A., Zharova I.K., et al. Evolution of a liquid-drop aerosol cloud in the atmosphere // Arabian J. Geosciences. – 2016. – No. 9. – P. 1–10.
7. Gulyaev. Experience in plasma production of hollow ceramic microspheres with required wall thickness // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 101–107.
8. Власов В.А., Волокитин О.Г., Волокитин Г.Г. и др. Расчет процесса плавления частицы кварца в условиях низкотемпературной плазмы // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89. – № 1. – С. 143–147.
9. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Волокитин Г.Г. и др. Влияние термической плазмы на образование керамических микросфер. Часть 1. Характер нагрева и испарения // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – № 5 (64). – С. 143–150.

---

**Gafarov R.E., Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G.** Calculation of the heating and evaporation time of refractory oxides in thermal plasma flow

**Гафаров** Руслан Евгеньевич, студент; greexgayne@gmail.com;

**Шеховцов** Валентин Валерьевич, аспирант; shehovcov2010@yandex.ru;

**Волокитин** Олег Геннадьевич, д.т.н., доцент; oleg\_volokitin@mail.ru

## **Оценка влияния энергетических параметров процесса плазмодинамического синтеза в системе «Fe–O» на получаемый продукт**

**М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман**

*Томский политехнический университет, г. Томск*

Синтез магнитных материалов, отличающихся улучшенными характеристиками, все еще остается актуальной задачей и на сегодняшний день. Так, среди данных материалов особо выделяются оксиды железа и, в частности, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и уникальная фаза  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  благодаря ряду их особенностей. Например, частицы  $\epsilon$ -фазы обладают самым высоким значением коэрцитивной силы среди всех известных оксидов металлов, а частицы фазы магнетита обладают максимальным значением намагниченности насыщения среди ферритов при комнатной температуре. Эти свойства могут оказаться полезными для создания на их основе современных постоянных магнитов, радар-поглощающих покрытий, медицинских препаратов и многого другого.

В данной работе для получения отмеченных выше фаз был предложен способ плазмодинамического синтеза и произведена оценка влияния энергетических параметров системы, основанной на коаксиальном магнито-плазменном ускорителе (КМПУ) [1], на фазовый состав продуктов. Преимуществами данного метода являются высокая скорость протекания реакции, низкие энергозатраты и высокая скорость кристаллизации, позволяющая получать оксиды железа в наноразмерном виде. Для оценки влияния энергетики процесса на фазовый состав получаемых порошков оксида железа была реализована серия экспериментов, в которой исходные параметры синтеза изменялись путем варьирования зарядного напряжения емкостного накопителя энергии (ЕНЭ). Остальные параметры эксперимента (конфигурация ускорителя, марка стали электродов, параметры газообразной среды) оставались неизменными для исключения их влияния на фазовый состав продуктов.

Основные исходные данные серии экспериментов, энергетические параметры процесса, зарегистрированные путем осциллографирования, а также процентное содержание фаз приведены в таблице.

Полученные в результате порошки были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S, количественный анализ был осуществлен в программе PowderCell. Согласно результатам, было установлено, что все продукты являются полифазными и состоят из трех основных фаз: гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\epsilon$ -фазы ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

**Исходные и расчетные данные серии экспериментов по оценке влияния энергетики процесса на фазовый состав продуктов плазмодинамического синтеза**

Исход. данные		Расчетные данные					
$U_{зар}$ , кВ	$C_{зар}$ , мФ	$W_{зар}$ , кДж	$W$ , кДж	$t_{имп}$ , мкс	Фазовый состав, мас.%		
					$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>2,5</b>	14,4	<b>45,0</b>	<b>24,2</b>	415	13,0	76,5	10,5
<b>3,0</b>	14,4	<b>64,8</b>	<b>47,8</b>	436	32,0	26,0	42,0
<b>3,5</b>	14,4	<b>88,2</b>	<b>66,8</b>	445	62,0	17,0	21,0

Анализ таблицы позволяет установить прямую зависимость между величиной зарядного напряжения ЕНЭ  $U_{зар}$ , энергией, подведенной к ускорителю, и фазовым составом продуктов синтеза, а именно: с увеличением  $U_{зар}$  от 2,5 до 3,5 кВ происходит увеличение зарядной энергии  $W_{зар}$ , что сопровождается возрастанием значения подведенной к КМПУ энергии  $W$  с 24,2 до 66,8 кДж. Так как значение подведенной энергии возрастает, а время импульса меняется незначительно, то можно утверждать, что происходит увеличение скорости энерговода в систему, что непосредственно влияет на увеличение скорости плазменного потока и приводит к возрастанию скорости распыления материала. Это ведет к увеличению вероятности образования наночастиц, преимущественно соответствующих  $\epsilon$ -фазе оксида железа (III), которая, как известно, может существовать только при размере частиц менее 200 нм.

Это предположение подтверждается результатами количественного фазового анализа, согласно которому содержание  $\epsilon$ -фазы возрастает с 13 до 62 %, в то время как процентное содержание фазы магнетита снижается с 76,5 до 17 %.

Таким образом, согласно результатам серии проведенных экспериментов, можно утверждать, что при реализации плазмодинамического метода синтеза увеличение зарядной энергии и соответственно энергии, введенной в систему, приводит к значительному изменению фазового состава: содержание  $\epsilon$ -фазы возрастает при столь же заметном снижении содержания фазы магнетита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Бюл. № 4. – 6 с.

**Gukov M.I., Shanenkov I.I., Tsimmerman A.I.** Estimation influence of the energy parameters plasma-dynamic synthesis process in the "Fe–O" system on the product

**Гуков** Максим Игоревич, студент; 1q1@t-sk.ru;

**Шаненков** Иван Игоревич, аспирант; swordi@list.ru;

**Циммерман** Александр Игоревич, студент; alextsimmer@yandex.ru

# Влияние режима термомеханической обработки в мартенсите на двусторонний эффект памяти формы в монокристаллах $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ \*

А.С. Ефтифеева

*Томский государственный университет, г. Томск*

Интерес к сплавам с двусторонним эффектом памяти формы (ДЭПФ) растет из-за возможности самопроизвольной деформации при термоциклировании, позволяющей упростить конструкции устройств (актуаторов, сенсоров) при сохранении/улучшении их эксплуатационных свойств.

В монокристаллах ферромагнитного сплава  $\text{CoNiAl}$ , способных испытывать термоупругое  $B2-L1_0$ -мартенситное превращение (МП), ДЭПФ наблюдается с величиной обратной деформации 3,0 % в температурном интервале от 220 до 275 К [1]. Знак, величина и температурный интервал ДЭПФ зависят от условий нагружения во время термомеханической обработки монокристалла (тренировки в изобарических и изотермических условиях, старение под сжимающей/растягивающей нагрузкой в аустенитном состоянии) [1–3].

На данный момент проводится поиск режимов наведения ДЭПФ для увеличения обратимой деформации и температур МП. Особый интерес представляет термомеханическая обработка под нагрузкой, приложенной в мартенситном состоянии (ТМОм). В работе [4] на монокристаллах  $\text{CoNiGa}$  показана эффективность ТМОм для повышения температур МП и получения высокой циклической стабильности ЭПФ.

Цель данного исследования – изучить влияние кристаллографического направления приложения напряжений при ТМОм на знак и величину ДЭПФ вдоль  $[001]_{B2}$ -направления в монокристаллах сплава  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ .

Для решения поставленной задачи использовали закаленные от 1613–1623 К образцы монокристалла сплава  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  (ат.%) в форме параллелепипеда с плоскостями огранки  $(001)_{B2}$ ,  $(110)_{B2}$  и  $(\bar{1}10)_{B2}$ . В закаленных кристаллах ДЭПФ не наблюдается, т.е. в цикле охлаждения/нагрев в свободном состоянии (при минимальной нагрузке  $\sigma_{\text{внш}} < 1$  МПа) образуется самоаккомодирующая структура  $L1_0$ -мартенсита и компенсируется макроскопическое формоизменение образца.

Для наведения ДЭПФ закаленные монокристаллы подвергали ТМОм – образец выдерживали при 398–423 К, 1 ч в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой 500 МПа. Нагрузку прикладывали вдоль

---

\* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-08-00179.

$[001]_{B2}||[110]_{L10}$ -направления, параллельного направлению исследования, и вдоль  $[110]_{B2}||[100]_{L10}$ -направления перпендикулярного направлению исследования. В первом случае при действии внешних напряжений 500 МПа во время ТМОм деформация  $\varepsilon_0$  определяется образованием сдвойникового (СVP) варианта  $L1_0$ -мартенсита  $\varepsilon_{CVP}$ , в другом – СVP-вариант раздвойниковывается  $\varepsilon_{CVP+\varepsilon_{detw}}$  [5].

После ТМОм при охлаждении/нагреве проводили исследование ЭПФ под сжимающей нагрузкой  $\sigma_{вш} = 150$  МПа и ДЭПФ в свободном состоянии вдоль  $[001]_{B2}$ -направления. Согласно [5], теоретическая деформация  $\varepsilon_0$  для исследуемого  $[001]_{B2}$ -направления при  $B2-L1_0$  МП при деформации сжатием равна  $-4,6\%$  и растяжением  $+9,6\%$ . Результаты исследования функциональных свойств демонстрируют кривые деформации от температуры  $\varepsilon(T)$ , представленные на рис. 1.

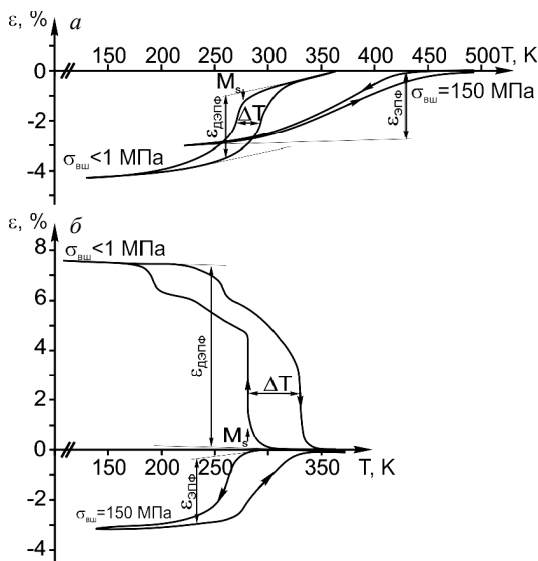


Рис. 1. Кривые  $\varepsilon(T)$  при охлаждении/нагреве при  $\sigma_{вш}$  для монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  после ТМОм вдоль:  $a$  –  $[001]_{B2}$ -направления;  $b$  –  $[110]_{B2}$ -направления

Величина и знак ЭПФ  $\varepsilon_{ЭПФ} = -2,7...-3,1\%$  при  $\sigma_{вш} = 150$  МПа не зависят от направления приложения нагрузки при ТМОм (рис. 1). Ось нагрузки при ТМОм оказывает влияние на температуры МП и гистерезис. В цикле охлаждение/нагрев при  $\sigma_{вш} = 150$  МПа кристаллы после ТМОм вдоль  $[001]_{B2}$ -

оси характеризуются более высокими температурами МП  $M_s = 418$  К и узким температурным гистерезис  $\Delta T = 10$  К, по сравнению с кристаллами после ТМОм вдоль  $[110]_{B2}$ -оси ( $M_s = 272$  К,  $\Delta T = 35$  К). Характеристики  $M_s$  и  $\Delta T$  для данных кристаллов определяются различной ориентацией внутренних полей напряжений, возникающих после ТМОм и способствующих наведению ДЭПФ вдоль  $[001]_{B2}$ -оси. Исследования ДЭПФ показали, что при ТМОм вдоль  $[001]_{B2}$ -направления  $\parallel$  оси исследования создаются внутренние сжимающие напряжения, при ТМОм вдоль  $[110]_{B2}$ -направления  $\perp$  оси исследования – внутренние растягивающие напряжения. Внутренние поля способствуют образованию ориентированного мартенсита (аналогично внешним напряжениям при ЭПФ) в цикле охлаждение/нагреве в свободном состоянии и наблюдению либо сжимающей, либо растягивающей обратной деформации вдоль  $[001]_{B2}$ -оси в зависимости от направления приложения нагрузки при ТМОм.

ТМОм, проводимая вдоль направления  $\parallel$  оси исследования ( $\varepsilon_{\text{detw}} = 0$  при ТМОм, после ТМОм возникают внутренние сжимающие напряжения), приводит к наблюдению сжимающего ДЭПФ  $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = -3,1$  %. МП начинается при  $M_s = 275$  К и сопровождается узким гистерезисом  $\Delta T = 24$  К, характеризующим рассеяние энергии (рис. 1, а). ТМОм вдоль направления  $\perp$  оси исследования ( $\varepsilon_{\text{detw}} \neq 0$  при ТМОм, после ТМОм возникают внутренние растягивающие напряжения), приводит к растягивающему ДЭПФ с обратной деформацией по абсолютной величине в 2 раза больше и гистерезисом в 2 раза шире, чем в кристаллах после ТМОм вдоль  $[001]_{B2}$ -ориентации. Впервые ДЭПФ получен с гигантской величиной обратимой деформации  $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = +7,3$  % (рис. 1, б).

Физической причиной появления внутренних напряжений противоположной ориентации является стабилизация разных вариантов мартенсита при ТМОм вдоль направлений с отличными вкладами  $\varepsilon_{\text{detw}}$ . Стабилизация мартенсита может включать атомную переориентацию ближнего порядка, перераспределение точечных дефектов в соответствии с симметрией мартенсита, изменение структуры антифазных границ и антифазных доменов, образовавшихся при закалке в аустените, и закрепление дефектов на двойниковых границах в мартенсите [4].

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко и д.ф.-м.н., проф. Ю.И. Чумлякову за совместное обсуждение и анализ полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Eftifeeva A., Panchenko E., Chumlyakov Y., et al.* Investigation of the two-way shape memory effect in  $[001]$ -oriented  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  single crystals // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1698. – P. 030002.

2. *Eftifeeva A.S., Panchenko E.Yu., Chumlyakov Yu.I.* The effect of thermal cycling and stress-assistant ageing two-way shape memory effect in  $[\bar{1}23]$ -oriented  $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$  single crystals // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 71. – P. 012060.
3. *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. – V. 90–91. – P. 10–13.
4. *Niendorf T., Krooss P., Somsen C.* Martensite aging – avenue to new high temperature shape memory alloys // Acta Mater. – 2015. – V. 89. – P. 298–304.
5. *Karaca H.E., Karaman I., Chumlyakov Y.I.* Compressive response of a single crystalline  $\text{CoNiAl}$  shape memory alloy // Scripta Mater. – 2004. – V. 51. – P. 261–266.

---

**Eftifeeva A.S.** The influence of the thermomechanical treatment regime in martensite on the two-way shape memory effect in  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  single crystals

**Ефтифеева** Анна Сергеевна, аспирантка; [anna\\_eftifeeva@rambler.ru](mailto:anna_eftifeeva@rambler.ru)

## **Влияние кальций-фосфатного покрытия на смачиваемость гибридных полимерных скэффолдов**

А.С. Звягин, Р.В. Чернозем, М.А. Сурменова, Р.А. Сурменев

*Томский политехнический университет, г. Томск*

Трехмерные полимерные (3D) скэффолды являются наиболее перспективными материалами для тканевой инженерии, которые обеспечивают функциональную поддержку поврежденной ткани и способствуют ее регенерации. Существует множество исследований, свидетельствующих об успешном использовании полимерных 3D-скэффолдов, изготовленных на основе биodeградируемых полимеров.

В последние годы значительно увеличилось число работ, посвященных пьезоэлектрическим полимерам биомедицинского назначения. Пьезоэлектрические полимеры способны генерировать электрический заряд в ответ на механическую деформацию, которая влияет на функциональные особенности различных видов клеток [1]. Полигидроксibuтират (PHB) является одновременно биodeградируемым и пьезоэлектрическим полимером, который обладает относительно низкими пьезоэлектрическими константами по сравнению с биodeградируемыми пьезополимерами. Добавление в состав PHB проводящих полимеров, таких, как полианилин (PANi), позволяет увеличить пьезоэлектрические константы биокомпозита [2]. Кроме того, свойства биокомпозитов на основе PHB и PANi являются слабо изученными.

Смачиваемость является важным свойством материалов биомедицинского назначения. Полимерные материалы обладают, как правило, гидрофобной поверхностью, что значительно ограничивает области их применения в медицине. Для улучшения смачиваемости перспективным направлением является создание гибридного биокомпозита с кальций-фосфатными (CaP) соединениями, которые являются неорганической фазой костной ткани, и композиты на их основе позволяют значительно улучшить смачиваемость поверхности.

Цель данной работы заключается в получении CaP-покрытий и исследовании их влияния на краевые углы (КУ) смачивания пьезоэлектрических биокомпозитов на основе PHB- и PANi-полимеров.

Для создания пьезоэлектрических биокомпозитов использовался метод электроформования. Концентрация PANi в растворах электроформования составляла 1, 2 и 3 %. Формирование CaP-покрытия проводилось методом погружения в три цикла поочередно образцов в растворах  $\text{CaCl}_2$  0,5M и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,3M с 25 %-м содержанием этанола [3]. После процедуры осаждения образцы сушились при температуре 50 °C в течение 2 ч.



Для описания химического состава и морфологии образцов использовались фурье-инфракрасная (ИК) спектроскопия, а также сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (рис. 1 и 2) соответственно.

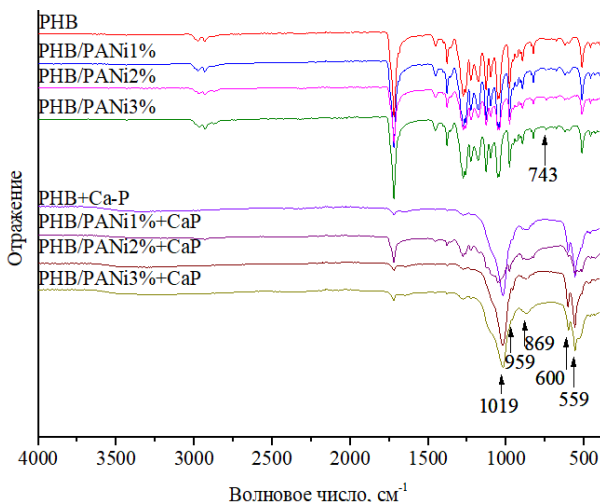


Рис. 1. ИК-спектры отражения волокнистых полимерных 3D-скэффолдов до и после формирования СаР-покрытия

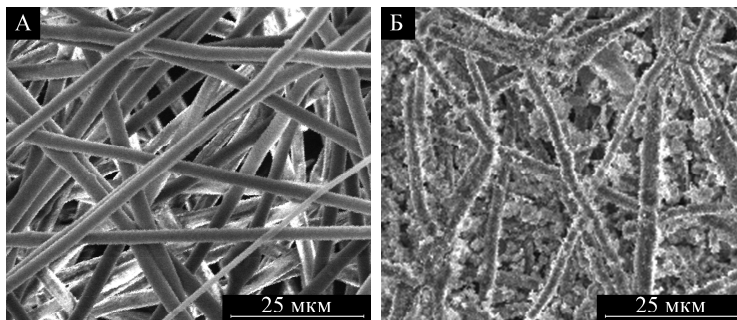


Рис. 2. СЭМ-изображения PHB/PANi 3 % образцов до (А) и после (Б) осаждения СаР-покрытия

В случае ИК-спектров исходных скэффолдов обнаружены все основные пики, характерные для PHB, при 2975, 2933, 2875 и 1719  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в эфире, ассиметричным и симметричным валентным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$ . При добавлении PANi обнаружен пик

при  $743 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебаниям С–Н-связей в 1 и 2 ароматических кольцах в структуре PANi. После осаждения СаР-покрытия на скэффолдах наблюдаются пики, характерные для фосфатной группы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) при 559, 959 и  $1019 \text{ см}^{-1}$ . Пик при  $600 \text{ см}^{-1}$  соответствует гидроксильным группам [3].

После обработки РНВ/PANi 3 % скэффолдов происходит частичное заполнение пористой структуры СаР-покрытием (рис. 2, б). Поверхности остальных скэффолдов являются идентичными РНВ/PANi 3 %.

Измерение КУ смачивания проводилось методом сидячей капли (таблица). Исходные образцы обладают гидрофобной поверхностью с КУ смачивания более  $110^\circ$ . После осаждения СаР-покрытия капля полностью растекается по поверхности скэффолдов.

**КУ полимерных 3D-скэффолдов до осаждения СаР-покрытия**

Образец	Контактный угол, град
РНВ	$117 \pm 6$
РНВ/PANi1 %	$118 \pm 8$
РНВ/PANi2 %	$138 \pm 4$
РНВ/PANi3 %	$127 \pm 5$

Проведенное модифицирование позволило получить гидрофильную поверхность скэффолдов. В дальнейшем планируются проведение исследований механических и пьезоэлектрических свойств, а также *in vitro* экспериментов.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований профессору М. Эппле, а также О. Примаку и К. Лоза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ribeiro C. et al.* Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2015. – V. 136. – P. 46–55.
2. *Sarvi A. et al.* Coaxial electrospun nanofibers of poly (vinylidene fluoride)/polyaniline filled with multi-walled carbon nanotubes // Polymer Composites. – 2014. – V. 35. – No. 6. – P. 1198–1203.
3. *Watanabe J., Akashi M.* Formation of hydroxyapatite provides a tunable protein reservoir within porous polyester membranes by an improved soaking process // Biomacromolecules. – 2007. – V. 8. – P. 2288–2293.

**Zviagin A.S., Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Surmenev R.A.** Influence of calcium-phosphate coating on wettability of hybrid polymer scaffolds

**Звягин** Андрей Сергеевич, студент; Asz31@tpu.ru;

**Чернозем** Роман Викторович, аспирант; r.chernozem@mail.ru;

**Сурменева** Мария Александровна, к.ф.-м.н., с.н.с.; feja-mari@yandex.ru;

**Сурменев** Роман Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент; rsurmenev@mail.ru

## **Влияние ультразвука на систему доставки водорастворимых лекарственных веществ, состоящей из упорядоченных микрокамер**

Ю.А. Зыкова, В.Л. Кудрявцева

*Томский политехнический университет, г. Томск*

Микро- и наносистемы направленной доставки лекарственных средств (ЛС) находят большое применение в разных областях медицины ввиду их способности улучшать терапевтическую эффективность. Постепенное высвобождение лекарственного вещества может происходить естественным путем, например, по мере деградации полимеров, или же с помощью внешних стимулов, таких, как воздействие лазера, ультразвука, изменением температуры или pH среды [1].

Современные системы доставки ЛС представляют собой как частицы, так и двумерные системы в виде пленок, пластырей и волокон, размещаемых вблизи терапевтической цели. Одной из проблем данных систем является сложность долговременного хранения малых гидрофильных молекул в них, преждевременный выход вещества из частиц [2], а также необходимость в длительной предварительной подготовки и времени реализации. Таким образом, получение простым методом системы, способной решать данную проблему, представляет значительный интерес. Предлагаемая для этого система в виде пленки, содержащей упорядоченные микрокамеры, из гидрофобного биодegradуемого полимера – полимолочной кислоты, может быть введена в организм хирургическим путем либо на место резекции опухоли, либо нанесением ее на поверхность имплантатов или сосудистых стентов.

Целью данной работы являлось определение возможности использования ультразвука для изучаемой системы доставки водорастворимых лекарственных веществ из полимолочной кислоты как внешнего контроля над выпуском загруженных молекул.

Для получения системы полидиметилсилоксановый штамп (ПДМС), имеющий множество упорядоченных микролунок [3], окунали в 1 мас.% раствор полимолочной кислоты (ПМК) в хлороформе. На высушенный на воздухе штамп загружали модельное вещество водный раствор Родамина В концентрацией 2 мг/мл. Последующей микроконтактной печатью в течение 5 с плоской поверхностью со слоем ПМК на ПДМС-штамп/ПМК/Родамин В запечатывали систему.

Затем на готовую систему, размещенную в емкости с 30 мл воды, воздействовали ультразвуковым диспергатором в течение 3, 5 и 10 с при 20 кГц.

Для исследования морфологии системы до и после ультразвукового воздействия использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Способность загружать в систему гидрофильные вещества исследовали качественно при помощи лазерной сканирующей конфокальной микроскопии (ЛСКМ).

Запечатанная система представляет собой пленку из ПМК с упорядоченным множеством микрокамер в виде цилиндров диаметром 6 мкм, высотой 3 мкм, расстоянием между центрами двумя соседних 20 мкм и толщиной  $\leq 1$  мкм, которая является повторением «узора» ПДМС-штампа (рис. 1 и 2 а). При этом внутри микрокамер сохраняется пространство, это подтверждает успешная загрузка модельного вещества (рис.1).

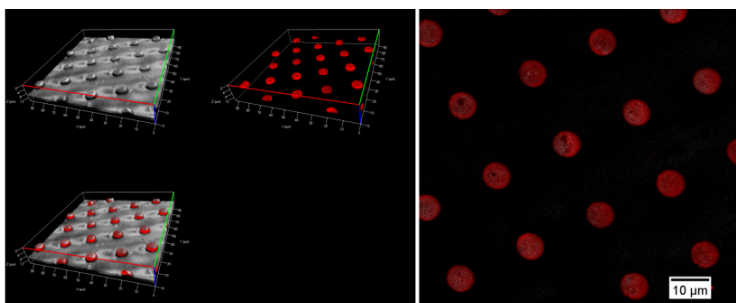


Рис. 1. Изображения на лазерном сканирующем конфокальном микроскопе системы из ПМК с загруженным раствором Родамина В по слоям и сверху

Ультразвук заметно влияет на систему. Так, воздействие ультразвука в течение 3 с приводит к нарушению целостности микрокамер (рис. 2, б). Это объясняется тем, что при загрузке вещества в полость микрокамеры попадает микропузырь воздуха, который взрывается из-за проходящих ультразвуковых волн, в результате чего обеспечивается медленный выход малых молекул. При этом сила взрыва, а следовательно, величина трещины на микрокамере зависит от количества проникшего воздуха. Последующее увеличение времени воздействия ультразвука до 5 с приводит к отрыву отдельных микрокамер в системе (рис. 2, в). С увеличением воздействия до 10 с возрастает количество оторванных микрокамер минимум в 2 раза (рис. 2, г, д). Данное изменение связано с образованием кавитационных пузырьков, захлопывание которых ослабевает наиболее уязвимое место в системе основания микрокамер.

Таким образом, полученная система является перспективным подходом для направленной доставки водорастворимых ЛС. Воздействие на данную систему ультразвуком способно ускорить выход загруженных ЛС.

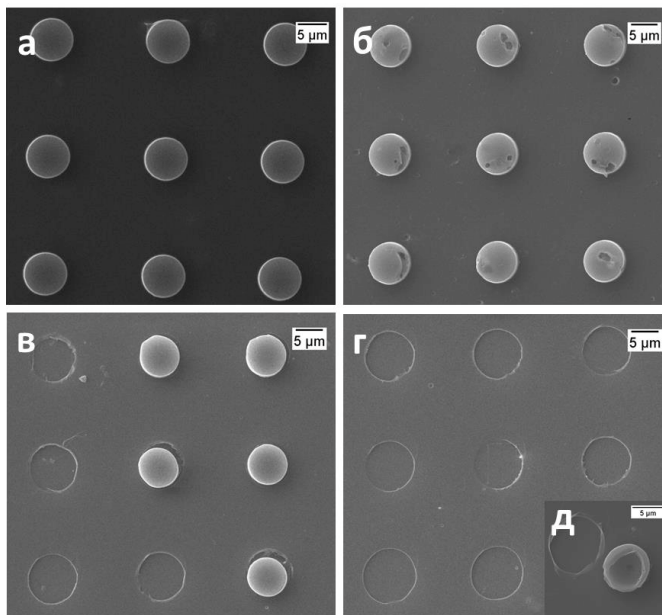


Рис. 2. Изображения на сканирующем электронном микроскопе запечатанной системы без ультразвука (а); после воздействия ультразвука в течение 3 с (б); 5 с (в); 10 с (г); оторванная микрокамера после 10 с (д)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Huayu Tian, Zhaohui Tang, Xiuli Zhuang, et al.* Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – V. 31. – P. 237–280.
2. *Byung Kook Lee, Yeonhee Yun, Kinam Park.* PLA Micro- and Nano-Particles // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2016. – V. 107. – P. 176–191.
3. *Meiyu Gai, Johannes Frueh, Tianyi Tao, et al.* Polylactic acid nano- and microchamber arrays for encapsulation of small hydrophilic molecules featuring drug release via high intensity focused ultrasound // *Nanoscale*. – 2017. – V. 21. – No. 9. – P. 7063–7070.

**Zykova U.A., Kudryavtseva V.L.** The effect of ultrasound on system consist of ordered microchambers for delivery of water-soluble drugs

Зыкова Юлия Александровна, магистрантка; zykova\_j@mail.ru;

Кудрявцева Валерия Львовна, аспирантка; kudruavtseva.valeriya93@gmail.com

# Влияние относительного содержания металлической и диэлектрической компонент на фазовый состав и субструктуру нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{1-x}$ , $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{1-x}$

С.А. Ивков<sup>1</sup>, Э.П. Домашевская<sup>1</sup>,  
А.В. Ситников<sup>2</sup>, О.В. Стогней<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, г. Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж

Композиционные наноматериалы, состоящие из металлических наночастиц, внедренные в диэлектрическую матрицу, имеют широкие перспективы применения. В работе [1] были получены наногранулированные тонкие пленки, состоящие из металла Fe или сплава  $\text{Fe}_{0,51}\text{Co}_{0,49}$  в диэлектрической матрице  $\text{MgF}_2$ , которые показали гигантское магнетосопротивление 13,3 % при 10 кЭ и комнатной температуре. В работе [2] были исследованы тонкопленочные (200 нм) нанокompозиты  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_x(\text{MgF}_2)_{1-x}$ , которые показали разные характеристики в зависимости от выбранной мощности распыления.

В данной работе исследовались нанокompозиты  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{1-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{1-x}$ , полученные ионно-лучевым распылением мишени на стеклянную подложку при различных соотношениях металлической и диэлектрической компонент. Фазовый состав и структура данных образцов исследованы методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН 4-07 с  $K_\alpha$ -излучением.

На рис. 1 представлены репрезентативные дифрактограммы четырех образцов композитов разного состава и эталонных образцов поликристаллического Co и  $\text{MgF}_2$ . Две нижние, расположенные над Co дифрактограммы рис. 1 относятся к образцам композита  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{1-x}$ . Они показывают, что при номинальном содержании кобальта  $x = 0,59$  в композите происходит формирование нанокристаллов кобальта гексагональной сингонии. При этом отражение (002) оказывается самым интенсивным, в отличие от поликристаллического образца металлического Co, что может быть связано с преимущественной ориентацией нанокристаллов кобальта в композите в направлении [001]. Диэлектрическая компонента в этом образце остается аморфной. С увеличением содержания металлической фазы до 81 % происходит формирование нанокристаллической фазы фторида кобальта с самой интенсивной линией (110)  $d = 3,344 \text{ \AA}$  (рис. 1) в результате межатомного взаимодействия нанокристаллов кобальта с диэлектрической матрицей  $\text{MgF}_2$ , и линии нанокристаллического Co на дифрактограмме исчезают.

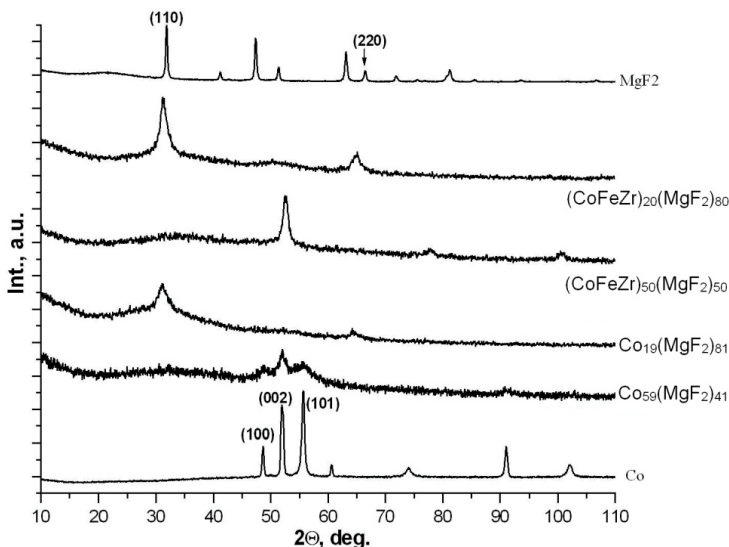


Рис. 1. Диффрактограммы образцов  $(\text{CoFeZr})_{20}(\text{MgF}_2)_{80}$ ,  $(\text{CoFeZr})_{50}(\text{MgF}_2)_{50}$ ,  $\text{Co}_{19}(\text{MgF}_2)_{81}$ ,  $\text{Co}_{59}(\text{MgF}_2)_{41}$

Следующие две верхние диффрактограммы рис. 1 относятся к образцам разного состава другого композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{1-x}$ . В этом случае при номинальном содержании фазы  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$   $x = 0,50$  происходит формирование в композите нанокристаллического сплава на основе кубической объемноцентрированной структуры железа с самой интенсивной линией (110), как в поликристаллическом железе. С увеличением в составе композита металлической фазы до 80 % диффрактограмма показывает формирование другой нанокристаллической фазы фторидов кобальта и железа (рис. 1) На месте самой интенсивной линии металлического сплава диффрактограмма этого композита показывает незначительный наплыв интенсивности от аморфной металлической фазы.

При малом содержании аморфной диэлектрической фазы  $\text{MgF}_2$  в композитах  $\text{Co}_{19}(\text{MgF}_2)_{81}$  формируются нанокристаллы кобальта гексагональной сингонии. С повышением содержания  $\text{MgF}_2$  в композите происходит формирование нанокристаллической фазы фторида кобальта. При малом содержании аморфной диэлектрической фазы  $\text{MgF}_2$  в композитах  $(\text{CoFeZr})_{50}(\text{MgF}_2)_{50}$  формируются нанокристаллы сплава  $\text{CoFeZr}$  на основе кубической объемноцентрированной структуры железа. С повышением содержания  $\text{MgF}_2$  в композите происходит формирование нанокристаллической фазы фторидов кобальта и железа.

Таким образом, полученные результаты показывают, что:

1. Та фаза, относительное содержание которой в составе композита преобладает, образует нанокристаллы, независимо от того, является ли она металлической или диэлектрической.

2. При этом фаза другой компоненты меньшего содержания становится аморфной.

В результате относительное содержание металлической и диэлектрической компонент композитов существенным образом влияет не только на фазовый состав композитов, но и на их электромагнитные свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Nobukiyo Kobayashi, Shigehiro Ohnuma, Tsuyoshi Masumoto, Hiroyasu Fujimori* (Fe–Co)–(Mg-fluoride) insulating nanogranular system with enhanced tunnel-type giant magnetoresistance // J. Appl. Phys. – 2001. – P. 4159–4162.
2. *Dongsheng Yao, Shihui Ge, Bangmin Zhang, et al.* Fabrication and magnetism of Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>-MgF<sub>2</sub> granular films for high frequency application // J. Appl. Phys. – 2008. – P. 113901-1 – 113901-3.

---

**Ivkov S.A., Domashevskaya E.P., Sitnikov A.V., Stognei O.V.** Influence of the relative content of the metal and dielectric components on the phase composition and substructure of the Co<sub>x</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>, (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)<sub>x</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites

**Ивков** Сергей Александрович, аспирант; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);

**Домашевская** Эвелина Павловна, зав. каф., профессор, д.ф.-м.н.; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);

**Ситников** Александр Викторович, профессор, д.ф.-м.н.; [sitnikov04@mail.ru](mailto:sitnikov04@mail.ru);

**Стогней** Олег Викторович, профессор, д.ф.-м.н.; [sto@sci.vrn.ru](mailto:sto@sci.vrn.ru)



# **Сравнительные исследования кальций-фосфатных покрытий на основе трикальций-фосфата и Sr-замещенного гидроксиапатита на поверхности магниевого сплава\***

**А.А. Казакбаева<sup>1</sup>, М.Б. Седельникова<sup>2</sup>, В.С. Егоркин<sup>3</sup>**

*<sup>1</sup> Томский государственный университет, г. Томск*

*<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск*

*<sup>3</sup> Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток*

Важным направлением медицинского материаловедения является создание новых материалов, обладающих биологической совместимостью, антибактериальными свойствами и остеогенным потенциалом. Магниево-сплавы являются незаменимыми при изготовлении резорбируемых или биодеградируемых имплантатов, так как в среде человеческого организма магний постепенно замещается продуктами остеогенеза – натуральной костной тканью [1]. Вместе с тем необходимо, чтобы рост костной ткани на биодеградируемом имплантате не отставал от скорости растворения магниевого сплава, из которого изготовлен имплантат [2]. Перспективными в этом отношении являются кальций-фосфатные (КФ) покрытия, обладающие высокой биосовместимостью и позволяющие регулировать скорость биодеградации имплантата [3].

Метод микродугового оксидирования (МДО) является перспективным методом обработки поверхности, так как позволяет получать биологически активные покрытия с пористой структурой. Главное преимущество данного метода – это возможность осаждения КФ-соединений на поверхность подложки и изменения элементного и фазового состава покрытия при варьировании состава электролита [3].

Известно, что Sr является естественным остеотропным элементом, присутствующим в организме человека в очень малом количестве, и влияет на ремоделирование костной ткани, воздействуя на формирование и резорбцию кости [4].

Целью данной работы было сравнительное исследование фазового состава и коррозионных свойств КФ-покрытий на основе трикальций-фосфата (ТКФ) и Sr-замещенного гидроксиапатита (Sr-КФ) на поверхности магниевого сплава.

В работе в качестве материала основы был выбран магниевый сплав Mg0,8Ca. Нанесение покрытий методом МДО проводилось на установке

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований СО РАН, 2016-2019 гг., проект № 23.2.5.

MicroAgs-3,0 с импульсным источником питания. Были использованы два типа электролита. В состав первого электролита входили водорастворимые соединения: гидрофосфат натрия, гидроксид кальция, гидроксид натрия и в качестве дисперсной фазы присутствовал Sr-замещенный ГА с концентрацией иона-заместителя 0,25 М на 1 моль ГА. В качестве компонентов второго электролита использовали гидрофосфат натрия, гидроксид натрия, фторид натрия и  $\beta$ -ТКФ. Нанесение КФ-покрытий проводили в анодном режиме, при варьировании напряжения процесса в диапазоне 350–450 В. Остальные параметры процесса были следующие [3]: длительность импульсов – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытий – 5 мин. Электрохимические свойства поверхностных слоев исследовали с использованием системы VersaSTAT MC (Принстонская лаборатория прикладных исследований, США).

Исследования фазового состава покрытий методом РФА показали, что в состав Sr-КФ-покрытий, нанесенных при импульсных напряжениях окислирования 350–450 В, входят следующие кристаллические фазы:  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , а в состав КФ-покрытий на основе ТКФ входят следующие фазы:  $\beta$ -ТКФ,  $\alpha$ -ТКФ, MgO и ГА. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов показаны на рис. 1.

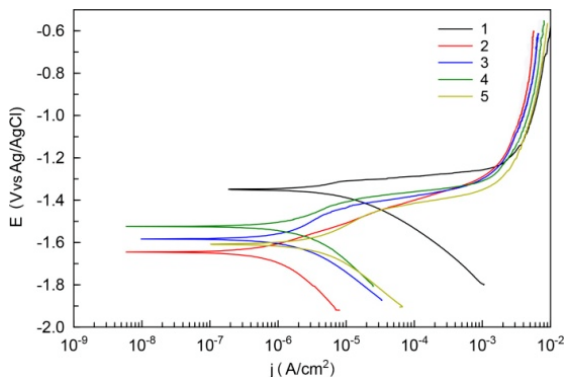


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 0,9 % NaCl для: 1 – Mg-образца без покрытия, 2 –  $\beta$ -ТКФ (450 В), 3 –  $\beta$ -ТКФ (350 В), 4 – Sr-содержащий КФ (450 В), 5 – Sr-содержащий КФ (350 В) покрытий

В исследуемом диапазоне потенциалов кривая образца без покрытия имеет вид, характерный для Mg [5]. Поляризационные кривые образцов с КФ-покрытиями расположены в основном в зоне более низких токов по сравнению с кривой для образца Mg-сплава без покрытия. В активной об-

ласти значение тока коррозии почти в 10 раз меньше для образцов с покрытиями, по сравнению с образцами без покрытий. Значения электрохимических параметров представлены в таблице.

**Электрохимические параметры образцов**

Образцы	$E_{C_3}$ V (Ag/AgCl)	$j_c$ , А см <sup>-2</sup>	$R_p$ , Ω см <sup>2</sup>	$ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Hz}}$ , Ω см <sup>2</sup>
1	-1,35	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^2$
2	-1,65	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^4$	$6,1 \cdot 10^4$
3	-1,58	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
4	-1,52	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
5	-1,61	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$

Таким образом, установлено, что образцы Mg-сплава с КФ-покрытием обладают более высокими антикоррозионными свойствами, чем образцы сплава без покрытия. Коррозионная стойкость покрытий зависит от их толщины и фазового состава. Толщина покрытий на основе ТКФ имеет большую величину чем Sr-КФ-покрытия и варьируется в диапазонах от 20 до 140 мкм и от 17 до 37 мкм соответственно. В состав КФ-покрытий на основе ТКФ кроме β-ТКФ, α-ТКФ, MgO входит ГА, что обуславливает их более высокую коррозионную стойкость.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu G.Y., Hu J., Ding Z.K., Wang C. Bioactive calcium phosphate coating formed on micro-arc oxidized magnesium by chemical deposition // App. Sur. Sc. – 2011. – V. 257. – P. 2051–2057.
2. Черный В.Н. Перспективы применения биодеградирующих сплавов на основе магния в остеосинтезе // Запор. мед. журн. – 2013. – Т.81. – № 6. – С. 76–79.
3. Sedelnikova M.B. et al. Bioactive calcium phosphate coatings on metallic implants // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2017. – V. 1882. – No. 1. – P. 020062.
4. Han J. et al. Fabrication and evaluation of a bioactive Sr–Ca–P contained micro-arc oxidation coating on magnesium strontium alloy for bone repair application // J. Materials Science & Technology. – 2016. – V. 32. – No. 3. – P. 233–244.
5. Gnednikov S.V. et al. PEO Coatings Obtained on an Mg–Mn Type Alloy under Unipolar and Bipolar Modes in Silicate-containing Electrolytes // Surf. Coat. Technol. – 2010. – V. 204. – P. 2316–2322.

**Kazakbaeva A.A., Sedelnikova M.B., Egorkin V.S.** Comparative study of calcium phosphate coatings basid on tricalcium phosphate and Sr- substituted hydroxyapatite on the surface of magnesium alloy

**Казакбаева** Айгерим Азаматовна, магистрант; aigerim\_@bk.ru

**Седелникова** Мария Борисовна, с.н.с.; smasha@yandex.ru

**Егоркин** Владимир Сергеевич, с.н.с.; egorkin@ich.dvo.ru

# **Радиационная обработка скаффолдов из полимолочной кислоты и исследование их свойств**

**И.М. Колесник, В.Л. Кудрявцева, С.И. Твердохлебов**

*Томский политехнический университет, г. Томск*

В тканевой инженерии широкое применение находят скаффолды для восстановления костной, сердечно-сосудистой ткани и кожных покровов. Для осуществления своих прямых функций необходимо, чтобы материалы удовлетворяли ряду свойств, таких, как биосовместимость и скорость деградации, которая должна соотноситься со скоростью образования новой ткани [1, 2]. Скаффолды на основе поли-L-молочной кислоты (ПЛЛА) имеют низкую скорость разложения, что является ограничением для ряда направлений применения. Перспективным методом модифицирования поверхности нетканых матриц является применение импульсного электронного пучка.

**Материалы и методы исследования.** Формирование скаффолдов осуществлялось с применением раствора ПЛЛА PL38 (PURAC, Нидерланды) в хлороформе (ЭКРОС, Россия) с массовой долей равной 4 %. Получение матриц производилось на установке NANON-01A® (МЕСС, Япония). В работе в качестве коллектора использовался вращающийся цилиндр с диаметром 100 мм и длиной, равной 210 мм, при следующем режиме: скорость подачи раствора 6 мл/ч, напряжение на игле 20 кВ, расстояние между коллектором и иглой 190 мм, частота вращения коллектора 50 об/мин.

Облучение скаффолдов осуществлялось на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 при следующих параметрах: диаметр электронного пучка – 5 см, кинетическая энергия пучка – 350 кэВ, ток – 6 кА, длительность 1 импульса на полувысоте – 60 нс, энергия электронного пучка – 90 Дж. Толщина титановой фольги в выходном окне ускорителя – 50 мкм.

Процесс деградации в лабораторных условиях матриц проводился согласно ГОСТ Р ИСО 13781-2011. Процесс протекал при температуре равной 70 °С, время деградации – 1 и 7 сут.

Исследование молекулярной массы ПЛЛА осуществлялось методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с применением жидкостного хроматографа Agilent 1200. Изучение морфологии поверхности нетканых матриц производилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Quanta 400FEG.

**Результаты и их обсуждения.** В таблице представлены результаты ГПХ для скаффолдов с различным сроком деградации в лабораторных условиях.

### Зависимость молекулярной массы ПЛЛА от поглощенной дозы

№	D, кГр	Молекулярная масса, г/моль		
		0 дней	1 день	7 дней
1	0	$(67,40 \pm 6,47) \cdot 10^4$	$(22,40 \pm 2,24) \cdot 10^4$	$(35,50 \pm 3,55) \cdot 10^4$
2	25	$(7,47 \pm 0,75) \cdot 10^4$	$(4,71 \pm 0,47) \cdot 10^4$	$(2,41 \pm 0,24) \cdot 10^4$
3	50	$(2,93 \pm 0,29) \cdot 10^4$	$(1,68 \pm 0,17) \cdot 10^4$	-
4	100	$(2,23 \pm 0,22) \cdot 10^4$	$(0,20 \pm 0,02) \cdot 10^4$	-
5	150	$(1,39 \pm 0,14) \cdot 10^4$	$(0,07 \pm 0,01) \cdot 10^4$	$(0,05 \pm 0,01) \cdot 10^4$

Из результатов ГПХ следует, что действие импульсного электронного пучка на скаффолды вызывает их деградацию, о чем свидетельствует снижение значений молекулярных масс в зависимости от поглощенной дозы. Максимальная скорость снижения численных показателей наблюдается при поглощенной дозе равной 25 кГр. Это вызвано тем, что при таком численном значении происходит разрушение молекул по карбоксильной связи, что приводит к деструкции молекул полимера. Дальнейшее снижение молекулярной массы вызвано расщеплением связей типа углерод – водород. Образцы, подвергшиеся деградации в буферном растворе, обладают схожей тенденцией к снижению молекулярной массы.

Микрофотографии поверхности представлены на рис. 1.

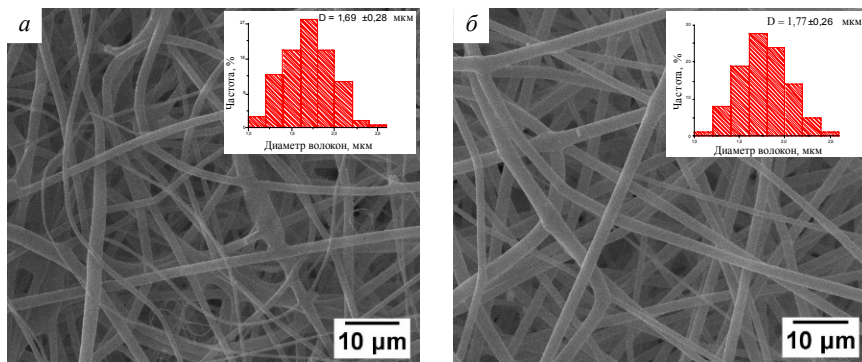


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности полимерных скаффолдов: *a* – исходного образца; *б* – образец с поглощенной дозой 25 кГр

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов с поглощенной дозой равной 100 и 150 кГр соответственно.

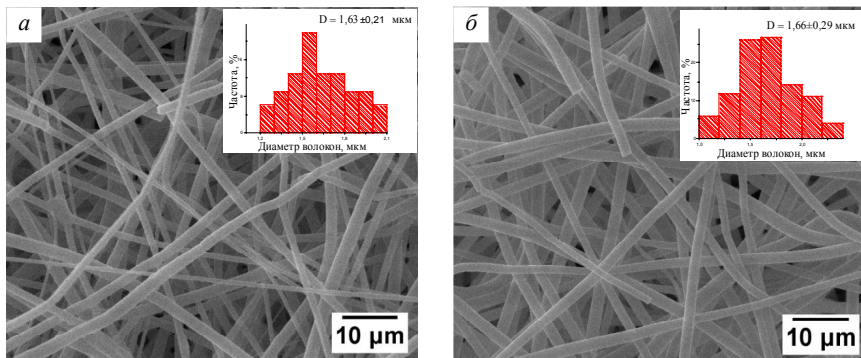


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности полимерных скаффолдов:  
 а – образец с поглощенной дозой 100 кГр; б – образец с поглощенной дозой 150 кГр

Из результатов СЭМ следует, что в результате облучения скаффолдов импульсным электронным пучком наблюдаются разрывы по диаметру волокон при поглощенной дозе выше 50 кГр. Их наличие обусловлено уменьшением молекулярной массы макромолекул вследствие увеличения поглощенной дозы.

В результате работы было показано, что воздействие импульсного электронного пучка существенно влияет на молекулярную массу скаффолдов, а также на морфологию их поверхности. Это свидетельствует о возможности контроля скорости деградации матриц, что может расширить области применения данных материалов в тканевой инженерии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Simpson M., Gilmore B.F., Miller A., et al.* Irradiation of bioresorbable biomaterials for controlled surface degradation // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2014. – V. 9. – No. 1. – P. 211–216.
2. *Zhang X., Kotaki M., Okubayashi S., et al.* Effect of electron beam irradiation on the structure and properties of electrospun PLLA and PLLA/PDLA blend nanofibers // *Acta Biomaterialia*. – 2010. – V. 6. – No. 1. – P. 123–129.

**Kolesnik I.M., Kudryavtseva V.L., Tverdokhlebov S.I.** Radiation treatment of (poly)lactic acid scaffolds and studying of their properties

**Колесник** Илья Максимович, студент; kolesnik0796@gmail.com;

**Кудрявцева** Валерия Львовна, аспирантка; kudr.valeriya@gmail.com;

**Твердохлебов** Сергей Иванович, доцент; tverd@tpu.ru

# Наноструктурирование карбида титана при механической активации металломатричных композиционных порошков\*

М.Г. Криницын<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

Металломатричные композиты обладают уникальным сочетанием физико-механических свойств, позволяющих эксплуатировать изделия из таких материалов в различных экстремальных условиях [1]. Композиты с титановой матрицей наиболее востребованы в космической и авиационной промышленности, поскольку обладают высокой удельной прочностью при низком удельном весе.

Одним из наиболее перспективных керамических соединений для упрочнения титана является карбид титана, который при высоком химическом сродстве с титаном также является одним из наиболее твердых материалов, известных на сегодняшний день. Композиционные порошки «титан – карбид титана» могут быть использованы в технологии порошковой наплавки для получения защитных покрытий на титан и его сплавы, а также в аддитивных технологиях производства.

Проведенные ранее исследования [1] показали, что наибольшую прочность и износостойкость имеют изделия, полученные из порошка с мелкими карбидными частицами, при этом в технологии электронно-лучевой порошковой наплавки структура карбидных частиц наследуется от порошка.

Ранее при получении композиционного порошка измельчение карбидного зерна достигалось за счет регулирования состава исходной шихты при синтезе порошка. В ходе выполнения этих работ наименьший размер карбидных частиц, который удалось достичь, составил 5 мкм. Дальнейшее измельчение карбидных частиц было проведено с применением механической активации (МА) полученных порошков.

Процесс МА порошков был проведен в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S». Состав исходного композиционного порошка «TiC + 50 об.% Ti», дополнительно в шихту был добавлен титан до общего содержания титановой связки 80 об.%. Основной задачей было не только измельчить карбидные частицы в порошке, но и порошок в целом. Процесс МА проводили при частоте вращения барабанов 960 об/мин, загрузка порошка 50 г, соотношение порошок : шары составляло 1:1. МА проводили в

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01425).

течение различного времени с шагом в 10 мин вплоть до 60 мин с исследованием фракционного состава в каждом случае.

Было установлено, что после 30 мин МА наблюдается наибольшее количество мелкого порошка, в дальнейшем происходит его слипание с образованием частиц порошка, превышающих по размеру исходный. Было проведено металлографическое исследование композиционного порошка после измельчения в течение 30 мин, а также приготовлена фольга для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Металлографическое исследование показало, что избыток титана, преднамеренно примешенный к исходному порошку, собирается на поверхности композиционного порошка, образуя «корку», составляющую 25–50 % от поперечного сечения порошка. В центральной части порошка наблюдается высокая плотность карбидных частиц, при этом их размер не превышает 1 мкм, а средний размер для большинства частиц лежит в пределах 350–600 мкм.

С применением ПЭМ была исследована тонкая структура полученного порошка. Было установлено, что в титановой матрице помимо крупных частиц (до 1 мкм) присутствуют мелкие сферические частицы карбида титана со средним размером  $(10 \pm 2)$  нм.

По итогам работ можно сделать вывод, что после МА удастся не только достичь измельчения композиционного порошка с титановой матрицей, но и добиться существенного измельчения карбидных частиц. В дальнейшем планируется изготовить объемные изделия из данного порошка, исследовать их структуру и свойства и сравнить полученные результаты с данными для неизмельченного порошка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P.* Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // *International J. Refractory Metals and Hard Materials.* – 2009. – V. 27. – No. 2. – P. 472–478.
2. *Прибытков Г.А., Криницын М.Г., Фирсина И.А., Дураков В.Г.* Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий карбид титана – титановая связка, наплавленных синтезированными композиционными порошками // *Вопросы материаловедения.* – 2017. – Т. 92. – № 4. – С. 52–61.

---

**Kriniteyn M.G.** Nanostructuring of titanium carbide during mechanical activation of metal matrix composite powders

**Криницын** Максим Германович, технолог ИФПМ СО РАН, аспирант ТПУ;  
krinmax@gmail.com



# Электронная структура объема InGeTe

А.С. Кузьмин

*Томский государственный университет, г. Томск*

Современная физика твердого тела в значительной степени ориентирована на поиск и исследование материалов, имеющих новые и необычные свойства. Перспективными с прикладной точки зрения направлениями, где такие материалы могут найти применение, являются электроника, спинтроника, создание носителей информации для квантовых компьютеров и т.д.

Примерами материалов, обладающих описанными выше свойствами, являются топологически нетривиальные материалы, а именно топологические изоляторы (ТИ) [1], антиферромагнитные ТИ [2], графен, дираковские и вейлевские полуметаллы [3]. Так, ТИ представляют собой класс узкозонных полупроводников с инвертированной энергетической щелью. Их отличительная особенность заключается в том, что они, будучи изоляторами в объеме, обладают особыми проводящими состояниями на поверхности. В отличие от ТИ, дираковские и вейлевские полуметаллы представляют собой топологически бесщелевую фазу в объеме с бесщелевыми состояниями на поверхности. В таких материалах может возникнуть квантовый спиновый эффект Холла, кирально-магнитный эффект и др.

Перспективным семейством соединений, в которых возможно наличие топологически нетривиальной фазы, является AXTe ( $A = \text{Ga}, \text{In}; X = \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Ранее было показано [4], что спин-орбитальное взаимодействие в InSnTe приводит к образованию инвертированной энергетической щели, а в GaSnTe полуметаллической фазы с нетривиальными топологическими свойствами. В связи с этим актуальной задачей является исследование кристаллической и электронной структуры соединения InGeTe, принадлежащего указанному выше семейству.

Исследование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных плоских волн, реализованным в программном пакете VASP. Было изучено влияние используемого приближения для обменно-корреляционного функционала (ОКФ) и учета поправок на ван-дер-ваальсовое (ВДВ) взаимодействие на кристаллическую и электронную структуру рассматриваемого соединения. Спин-орбитальное взаимодействие также было включено в расчет.

InGeTe характеризуется гексагональной кристаллической структурой, представляющей собой чередование шестислойных блоков, разделенных ВДВ-промежутками. Для определения равновесных параметров кристаллической структуры была произведена оптимизация значений параметров решетки и положений атомов в элементарной ячейке (таблица).

**Значения параметров кристаллической структуры в зависимости от используемого приближения для ОКФ и учета поправок на ВДВ-взаимодействие**

Параметр кристал. структуры	LDA	PBE	PBE + поправки на ВДВ-взаимодействие
$a$ , Å	4,175	4,294	4,232
$c$ , Å	35,740	38,198	35,366
Te – Te, Å	3,096	3,755	3,062
Te – In, Å	1,439	1,440	1,421
In – Ge, Å	2,605	2,677	2,580
Ge – Ge, Å	0,242	0,254	0,243

Известно, что при использовании приближения LDA для ОКФ чаще всего результирующие значения параметров решетки получаются заниженными по сравнению с экспериментов, а при использовании GGA – завышенными. Из таблицы видно, что учет поправок на ВДВ-взаимодействие дает промежуточный результат. При этом наиболее сильно меняются именно значения ВДВ-промежутка (Te – Te).

Результаты расчетов показывают, что вне зависимости от используемого приближения для ОКФ InGeTe демонстрирует электронный энергетический спектр, характерный для полуметаллов (рис. 1). Однако анализ орбитального состава зон показывает, что имеет место сложная гибридизация между  $p_z$ -состояниями Te и  $s$ -состояниями Ge в окрестностях точек  $\Gamma$  и Z зоны Бриллюэна, сопровождающаяся образованием локальных щелей.

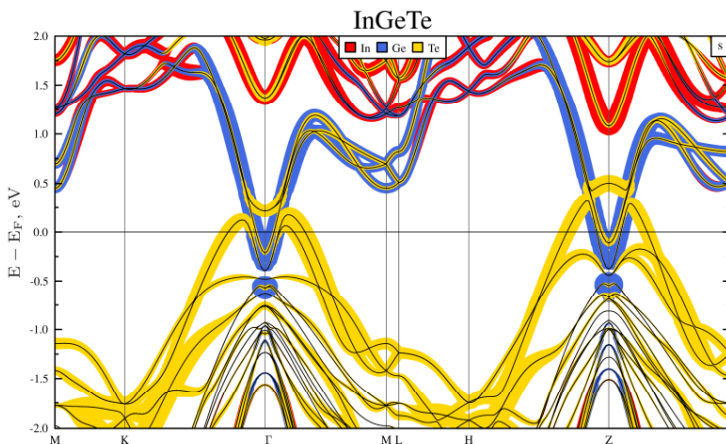


Рис. 1. Орбитальный состав (цветные линии) на фоне объемного электронного энергетического спектра (черные линии) InGeTe. Красным и синими цветами показаны вклады  $s$ -состояний In и Ge соответственно, желтым –  $p_z$ -состояний Te

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что InGeTe в объеме является полуметаллом и не является топологическим изолятором или дираковским, или вейлевским полуметаллом. Тем не менее вопрос о наличии у этого материала топологически нетривиальных свойств остается открытым. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего изучения, в частности, будет проведено исследование электронной структуры тонких пленок и поверхности InGeTe, включая анализ топологических поверхностных состояний, если таковые будут иметь место.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hasan *M.Z.*, Kane *C.L.* Colloquium: topological insulators // *Reviews of Modern Physics*. – 2010. – V. 82. – No. 4. – P. 3045.
2. Mong *R.S.K.*, Essin *A.M.*, Moore *J.E.* Antiferromagnetic topological insulators // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – No. 24. – P. 245209.
3. Burkov *A.A.* Topological semimetals // *Nature Materials*. – 2016. – V. 15. – No. 11. – P. 1145.
4. Pielhofer *F. et al.* Designing 3D topological insulators by 2D-Xene (X = Ge, Sn) sheet functionalization in GaGeTe-type structures // *J. Materials Chemistry C*. – 2017. – V. 5. – No. 19. – P. 4752 – 4762.

---

**Kuzmin A.S.** Bulk electronic structure of the InGeTe

Кузьмин Александр Сергеевич, студент; kuzmin124ru@yandex.ru

# **Численное изучение эффектов накопления пластической деформации при обработке образцов из алюминиевых сплавов методом равноканального углового прессования**

**А.Г. Кушнарев, Л.Р. Ахметшин**

*Томский государственный университет, г. Томск*

Для упрочнения конструкционных алюминиевых сплавов представляет большой интерес метод обработки объемных заготовок интенсивной пластической деформацией в схеме равноканального углового прессования [1]. Суть метода заключается в том, что в процессе прессования заготовка проходит через матрицу, состоящую из двух каналов одинакового сечения, пересекающихся под различными углами. Угол сопряжения зависит от податливости материала и требуемой степени накопления пластических деформаций, при сохранении целостности заготовки. Предугадать заранее, как поведет себя материал заготовки при прессовании в конкретной схеме, крайне затруднительно, имеются лишь грубые аналитические оценки. В этом случае необходимо прибегнуть к помощи компьютерного моделирования. Но в силу больших нелинейностей поведения материала при больших степенях деформации создание физико-математических моделей, адекватно описывающих процесс, является нетривиальной задачей [2].

Основной целью работы явилось создание физико-математической модели упругопластического поведения алюминиевых сплавов при больших степенях деформации и, методами численного моделирования, выявление особенностей накопления пластических деформаций в призматических заготовках при обработке в схеме равноканального углового прессования. Теоретические исследования лягут в основу создания оснастки и отработки режимов для проведения прессования.

Податливость легких конструкционных сплавов, заключающаяся в реализации больших степеней деформации при обработке без приложения существенных нагрузок, способствует созданию экстремальных схем обработки. В работе рассматривается возможность реализации метода равноканального углового прессования алюминиевых сплавов в схеме сопряжения каналов под углом  $90^\circ$  без скругления мест сопряжения. Схема является оптимальной для достижения максимальных значений пластических деформаций [3].

Разработана прогностическая физико-математическая модель упругопластического поведения легких сплавов на основе алюминия и магния при обработке интенсивной пластической деформацией в схеме равноканального углового прессования. Определение напряженно-деформированного со-

стояния объемных заготовок из исследуемого сплава при обработке проводили методами численного моделирования. Для решения системы уравнений применяли метод конечных элементов в Лагранжевом подходе. Математическая модель для решения поставленной задачи представлена системой дифференциальных уравнений механики сплошной среды, состоящей из уравнений равновесия, геометрических соотношений, определяющих соотношений.

Использованы определяющие соотношения, учитывающие упругопластическое поведение материала, основанные на мультилинейной аппроксимации экспериментальной кривой деформирования для исследуемого сплава. Мультилинейная аппроксимация заключается в замене нелинейной упругопластической задачи набором линейных упругих задач. Данный подход основан на методе упругих решений А.А. Ильюшина.

Сложность построения данного типа моделей для неподготовленного пользователя заключается в реализации больших степеней деформаций для метода конечных элементов, не всегда приемлемых в силу значительных искривлений сетки, что является проблемой при получении адекватного решения. Модель адаптирована для проведения вычислительных экспериментов при варьировании формы, угла сопряжения, размеров скруглений каналов пресс-формы, влияющих на параметры оптимальных режимов обработки алюминиевых сплавов, проведения прочностных расчетов оснастки пресс-форм для оптимизации геометрии, размеров и других конструктивных параметров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Маркушев М.В.* К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – № 1. – С. 36–42.
2. *Красновейкин В.А., Скрипняк В.А., Козулин А.А.* Численное моделирование процессов интенсивной пластической деформации тел при динамическом канальном прессовании // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 9/3. – С. 67–71.
3. *Козулин А.А., Красновейкин В.А., Скрипняк В.В. и др.* Механические свойства алюминиевых магниевых сплавов после интенсивной пластической деформации // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 888.

---

**Kushnarev A.G., Akhmetshin L.R.** Numerical investigation of plastic strain accumulation effect in aluminum billets at processing by equal-channel angular pressing

**Кушнарев** Андрей Георгиевич, студент; [Kushnarev97@gmail.com](mailto:Kushnarev97@gmail.com);  
**Ахметшин** Линар Риялович, студент; [akhmetshin.lr@gmail.com](mailto:akhmetshin.lr@gmail.com)

# Циклическая стабильность в гетерофазных [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (ат.%) при деформации сжатием\*

Н.Г. Ларченкова, А.Б. Тохметова

*Томский государственный университет, г. Томск*

В настоящее время требуются новые многофункциональные материалы с высокой циклической стабильностью, необходимые для исполнительных устройств многократного действия: датчики, демпферы, актуаторы. Примером таких материалов являются монокристаллы на основе сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) с термоупругими мартенситными превращениями (МП). Ориентированные вдоль [001]-направления монокристаллы  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  характеризуются максимальной деформацией кристаллической решетки ( $\epsilon = 6,25\%$ ) при сжатии, высокими прочностными характеристиками аустенитной и мартенситной фазы и высокой циклической стабильностью функциональных свойств по сравнению с другими ориентациями [1]. Как было показано в работах [1, 2], [001]-монокристаллы демонстрируют высокую циклическую стабильность сверхэластичности (СЭ) при увеличении числа изотермических циклов от 1 до 100, по сравнению с [123]-кристаллами. Для работы актуаторов и демпферов необходима высокая стабильность СЭ более  $10^2$  циклов [3]. Поэтому целью данной работы является исследование циклической стабильности до  $5 \cdot 10^4$  циклов, в условиях СЭ, в гетерофазных [001]-монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при деформации сжатием.

Монокристаллы  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) получены методом Бриджмена. Образцы для испытаний вырезаны на электроискровом станке в форме параллелепипеда с размерами  $3 \times 3 \times 6$  мм. На полученных образцах проводилась ступенчатая термообработка: отжиг при  $T = 1373$  К, 25 мин (закалка в воду) и отжиг при  $T = 673$  К, 4 ч с охлаждением в печи в свободном состоянии. Благодаря такой термической обработке возможно наблюдение многостадийного  $L2_1-14M-L1_0$  МП, выделение частиц  $\gamma$ -фазы и  $\gamma'$ -фазы [2]. Частицы  $\gamma$ -фазы достигают  $d = 5-10$  мкм, с объёмной долей  $\sim 7\%$ , а частицы  $\gamma'$ -фазы – до 30 нм, и объёмная доля составляет  $\sim 3\%$ . Частицы играют большую роль в формировании термоупругих МП. Так, например, частицы  $\gamma'$ -фазы при прямом МП накапливают упругую энергию, способствующую обратному МП [2]. В работе [2] показано, что наличие наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы и последовательности  $L2_1-14M-L1_0$  МП приводят к увеличе-

---

\* Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 16-19-10250.

нию циклической стабильности СЭ при изотермических циклических испытаниях до 100 циклов, по сравнению с закаленными монокристаллами  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  без частиц  $\gamma'$ -фазы. Исследование циклической стабильности до  $1 \cdot 10^2$  циклов СЭ при  $T_k$  подробно описано в работе [2]. Эксперимент до  $1 \cdot 10^3$  циклов нагрузка/разгрузка (рис. 1, а) проведён при амплитуде до  $\varepsilon = 5\%$  и скорости испытания  $4 \cdot 10^{-3}/\text{с}$ . Амплитуду с  $1 \cdot 10^3$  по  $5 \cdot 10^4$  цикл задавали по максимальным значениям напряжений 85 МПа, а скорость деформации увеличили до  $8 \cdot 10^{-2}/\text{с}$ . Скорость деформации при проведении циклических испытаний выбирали так, чтобы её увеличение не приводило к изменению кривых  $\sigma(\varepsilon)$  [4].

На рис. 1 представлены результаты исследования СЭ при изотермических циклах нагрузка/разгрузка при  $T_k$  от  $10^2$  до  $5 \cdot 10^4$ . Экспериментально показано, что кристаллы проявляют высокую стабильность кривых СЭ (рис. 1, а). О циклической стабильности СЭ можно судить по изменению таких характеристик, как критические напряжения образования мартенсита  $\sigma_{cr}$  и механический гистерезис  $\Delta\sigma$ , характеризующий рассеяние энергии в ходе прямого и обратного МП. Анализ зависимости  $\sigma_{cr}$  и  $\Delta\sigma$  от числа циклов показывает, что можно выделить три стадии изменения данных величин (рис. 1, б, в)

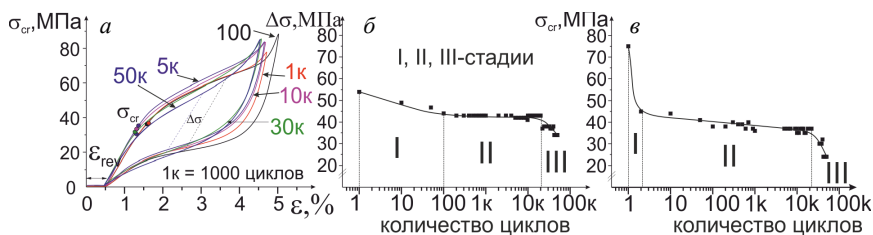


Рис. 1. Исследование циклической стабильности до 50000 изотермических циклов нагрузка/разгрузка в [001]-монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при  $T = 293$  К: кривые  $\sigma(\varepsilon)$  (а) зависимости ( $\sigma_{cr}$ ) (б) и  $\Delta\sigma$  (в) от количества циклов

Стадия I (с 1 по 10 цикл) характеризуется резким спадом  $\sigma_{cr}$  на 40 % и  $\Delta\sigma$  на 10 % и подробно описана в работе [2]. Такой спад объясняется тем, что в ходе прямого и обратного МП происходит накопление дислокаций и остаточного мартенсита, что приводит к более лёгкому зарождению кристаллов мартенсита в последующих циклах [2]. Стадия II (с 10 по  $2 \cdot 10^4$  цикл) характеризуется высокой циклической стабильностью  $\sigma_{cr}$  и  $\Delta\sigma$ , значения которых на данной стадии практически не изменяются и близки в пределах погрешности измерений 5 МПа. На стадии III (до  $5 \cdot 10^4$ ), наблюдается постепенная деградация кривых СЭ: происходит падение  $\sigma_{cr}$  на 39 % и  $\Delta\sigma$  на 21 %, однако дальнейшее продолжение циклических испытаний возможно, разрушения образца не наблюдалось.

На рис. 2 представлена оптическая микроскопия поверхности образца при  $T_k$ . На рис. 2, *a*, видны частицы  $\gamma$ -фазы и  $L2_1$ -матрица до испытаний. Рис. 2, *б* показывает поверхность образца после  $5 \cdot 10^4$  циклов, где наблюдаются частицы  $\gamma$ -фазы,  $L2_1$ -матрица, остаточный мартенсит на поверхности всего образца и в некоторых областях линии скольжения, с которыми связана деградация  $\sigma_{cr}$  и  $\Delta\sigma$ .

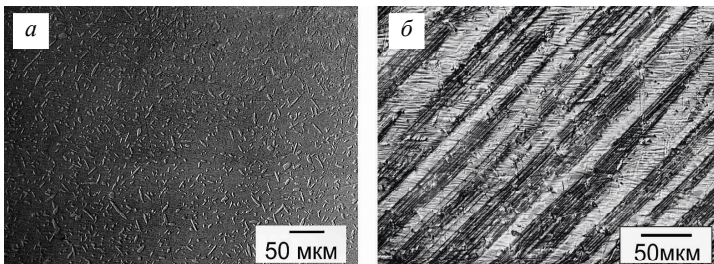


Рис. 2. Оптическая микроскопия поверхности монокристалла  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  до циклических испытаний (*a*) и после 50000 циклов (*б*)

Таким образом, можно сделать следующие выводы: впервые было показано, что [001]-монокристаллы  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  выдерживают до  $5 \cdot 10^4$  без разрушения. Гетерофазные [001]-монокристаллы  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  в условиях СЭ при температуре испытания  $T_k = 298$  К показывают высокую циклическую стабильность  $\sigma_{cr}$  и  $\Delta\sigma$  от 10 до  $2 \cdot 10^4$  циклов при скорости испытания  $18 \cdot 10^{-3}$ /с.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Ветошкина Н.Г. и др. Механизмы ориентационной зависимости циклической стабильности сверхэластичности в монокристаллах сплава NiFeGaCo при деформации сжатием // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 8. – С. 114–122.
2. Vetoshkina N.G., Panchenko E.Yu., Timofeeva E.E., et al. Effects of ageing on the cyclic stability of superelasticity in [001]-oriented  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  single crystals in compression // Mater. Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. – P. 4797–4801.
3. Hornbogen E. Thermo-mechanical fatigue of shape memory alloys // J. Materials Science. – 2004. – V. 39. – P. 385–399.
4. Qianhua Kan, Chao Yu, Guozheng Kang. Experimental observations on rate-dependent cyclic deformation of super-elastic NiTi shape memory alloy // Mechanics of Mater. – 2016. – V. 97. – P. 48–58.

**Larchenkova N.G., Tokhmetova A.B.** Cyclic fatigue of heterophase  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (at.%) single crystals oriented along the [001]-direction in compression

**Ларченкова** Наталья Геннадьевна, аспирантка; Vetoshkina23011991@mail.ru;

**Тохметова** Аида Бауыржановна, студентка; aida-tx@mail.ru



# Керамический композит корунд/многостенные углеродные нанотрубки, полученный по технологии электроимпульсного плазменного спекания

А.А. Леонов

*Томский политехнический университет, г. Томск*

Керамика на основе корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) востребована в качестве конструкционного материала благодаря своим превосходным механическим свойствам, таким, как: прочность на изгиб  $\sim 1300$  МПа, твердость по Виккерсу 25–30 ГПа, вязкость разрушения  $3\text{--}4$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$  и др. Очевидно, что механические характеристики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут быть улучшены с помощью модифицирования микроструктуры. Повысить механические свойства корундовой керамики пытались путем добавления вторичных фаз в виде частиц или вискеров/волокон, таких, как: частицы SiC, вискеры SiC, вискеры TaC, частицы BN, частицы Ni, углеродные нанотрубки/волокна и др. В большинстве работ наблюдались определенные улучшения тех или иных механических свойств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  посредством известных механизмов упрочнения.

Материалом исследования являлся композитный порошок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$  (многостенные углеродные нанотрубки) (3 об.%), произведенный компанией «Applied Carbon Nano Technology» (Корея). Электроимпульсное плазменное спекание порошка производили на установке SPS 515S («SPS Syntex», Япония) при температурах 1500 и 1600 °С. Скорость нагрева, давление прессования и время выдержки – эти параметры спекания были постоянными и составляли 100 °С/мин, 40 МПа и 10 мин соответственно. Морфология и размер частиц исходного порошка, а также микроструктура спеченных композитов исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 7500FA («JEOL», Япония). Плотность  $\rho$  спеченных композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$  определяли методом обмера и взвешивания, после чего вычисляли относительную плотность  $\rho_{\text{отн}}$ , %. Измерения микротвердости ( $H_V$ ) методом индентирования при нагрузке 4,9 Н на алмазную пирамиду Виккерса проводили с использованием прибора ПМТ-3М («ЛМО», Россия). Трещиностойкость композитов определяли с помощью твердомера ТП-7Р-1 (нагрузка на индентор 49 Н) и оценивалась по методу Antis.

В [1, 2] изучался композит  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$ , в данной работе представлены более детальные исследования. Оценку  $d_{\text{ср}}$  проводили путем непосредственного измерения размеров частиц порошка и размеров зерен по соответствующим СЭМ-изображениям (рис. 1).

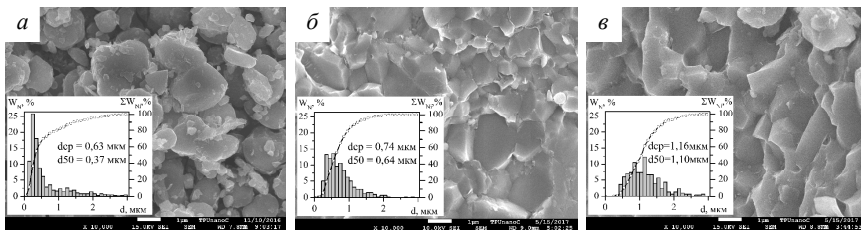


Рис. 1. СЭМ-изображения: *а* – исходный композитный порошок; *б, в* – поперечные сколы образцов, спеченных при 1500 и 1600 °С соответственно

Из представленных размерных характеристик видно, что  $d_{ср}$  для композитов в отношении к среднему размеру частиц порошка возрастает лишь незначительно. Подавление роста зерна объясняется сверхбыстрым нагревом и исключительно малой продолжительностью процесса SPS-спекания. Кроме того, МУНТ, присутствующие в матрице композитов, препятствуют перегруппировке частиц при спекании, что также замедляет рост зерна. Спеченные образцы почти полностью плотные,  $\rho_{отн}$  для композитов 1500 и 1600 °С составляет: 97,84 и 98,60 % соответственно.

Ввиду того, что микротвердость связана с рядом физических характеристик вещества (тип и характер межатомных связей, энергия кристаллической решетки, энергия атомизации), то распределение значений микротвердости по диаметру образца будет выражать гомогенность свойств спеченных композитов, качество спекания, однородность распределения плотности. Последний фактор определяет срок службы композиционного материала. В связи с этим представляет интерес исследовать зависимость распределения микротвердости по диаметру образца, которая представлена на рис. 2.

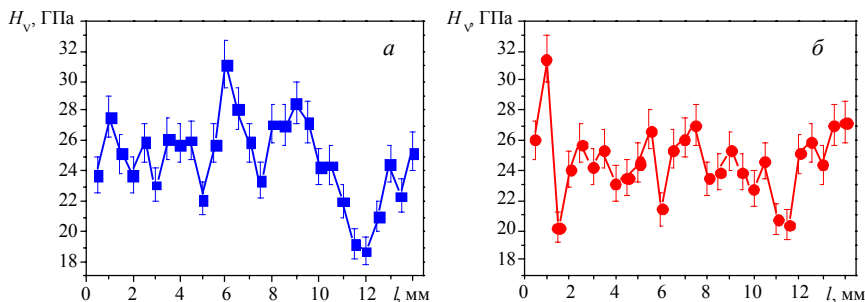


Рис. 2. Распределение микротвердости по диаметру образцов, спеченных при температурах 1500 (*а*) и 1600 °С (*б*)

Для каждого образца выполнено по 28 измерений и рассчитана средняя микротвердость (таблица). Для характеристики трещиностойкости образцов определили критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{IC}$  (таблица).

#### Сопоставление полученных результатов с аналогами

Состав композита	$T, ^\circ\text{C}$		Источники					
	1500	1600	[3]		[4]		[5]	
	3 % МУНТ	3 % МУНТ	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,4 % МУНТ	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2 % МУНТ	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,9 % МУНТ
$d_{ср}, \text{мкм}$	0,74	1,16	0,5–1	0,5–1	1,50	0,63	1,69	1,43
$H_V(\text{ср}), \text{ГПа}$	24,85	24,65	19,00	19,50	16,00	17,50	17,30	17,00
$K_{IC}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	5,38	4,93	3,05	3,25	3,10	4,80	4,37	4,74

Для того чтобы сопоставить полученные результаты с аналогичными работами, главным критерием являлся размер зерна, который в сопоставляемых работах был близок к полученным нами. Из таблицы 1 видно, что для полученных композитов, значения микротвердости и трещиностойкости превышают указанные величины, как для неармированной керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и для композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{МУНТ}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Leonov A.A., Khasanov A.O., Danchenko V.A., Khasanov O.L. Spark plasma sintering of ceramic matrix composite based on alumina, reinforced by carbon nanotubes // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2018. – V. 286. – P. 012034.
2. Леонов А.А., Хасанов А.О., Данченко В.А., Хасанов О.Л. Спарк-плазменное спекание кераматричного композита на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , армированного углеродными нанотрубками // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи, Томск, 9–13 Октября 2017. – Томск: ТПУ, 2017. – С. 74–75.
3. Sikder P., Sarkar S., Biswas K.G., et al. Improved densification and mechanical properties of spark plasma sintered carbon nanotube reinforced alumina ceramics // Mater. Chem. Phys. – 2016. – V. 170. – P. 99–107.
4. Ahmad I., Ahmed S., Subhani T., et al. Synergic influence of MWCNTs and SiC nanoparticles on the microstructure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic hybrid nanocomposites // Curr. Appl. Phys. – 2016. – V. 16. – P. 1649–1658.
5. Yamamoto G., Shirasu K., Hashida T., et al. Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites // Carbon – 2011. – V. 49. – P. 3709–3716.

**Леонов А.А.** Ceramic composite corundum/multi-walled carbon nanotubes obtained by spark plasma sintering

Леонов Андрей Андреевич, студент, laa91@tpu.ru

# Формирование ультрамелкозернистого состояния в чистом титане VT1-0 и сплаве Zr – 1 мас.% Nb в результате интенсивной пластической деформации\*

А.М. Майрамбекова<sup>1</sup>, А.Ю. Ерошенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Наиболее широко применяемыми в медицине являются чистый титан марок VT1-0 и VT1-00, титановые сплавы Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-ELi и безванадиевые сплавы Ti-6Al-7Nb и Ti-6Al-2,5Fe и т.д. Циркониевые сплавы (например, Zr-1Nb, Zr-2,5Nb, Zr-1Nb-1,2Sn-0,4 Fe), так же как и титановые сплавы, обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и биоинертностью [1]. Из важнейших областей использования биоинертных сплавов титана и циркония – имплантология, в том числе ортопедическая, челюстно-лицевая и дентальная [1, 2]. Формирование в биоинертных сплавах наноструктурного (НС) и/или ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет получать заготовки сплава и изделия со значительно более высокими механическими свойствами [3, 4]. В связи с этим актуальными являются задачи, посвященные формированию НС и/или УМЗ в биоинертных сплавах на основе титана, циркония с целью повышения механических свойств. В данной работе проведено исследование микроструктуры, механических свойств для чистого титана VT1-0 и сплава Zr-1 мас.% Nb (Zr1Nb) в УМЗ-состояниях, сформированных в результате комбинированного метода ИПД, включающий метод *abc*-прессование и многоходовую прокатку в ручьевых валках.

В качестве материала исследования были выбраны технически чистый титан VT1-0 и цирконий, легированный ниобием (1 мас. % Nb, сплав Э110). В исходном рекристаллизационном состоянии титан VT1-0 имел КЗ-состояние с равноосными зернами, средний размер которых был равен 25 мкм (рис. 1, а). Среднее значение микротвердости титана VT1-0 находится в пределах 1800 МПа. На (рис. 1, в) для сплава Zr1Nb микроструктура представлена основной фазой  $\alpha$ -Zr с размерами 2–3 мкм (со средним размером зерен 2,6 мкм) и частицами второй фазы  $\beta$ -Nb (0,4 мкм). Отметим, что исходное состояние циркония с указанным размером зерен следует отнести к мелкозернистому состоянию. Для образцов Zr1Nb среднее значение микротвердости составило 1500 МПа [4].

---

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-32-50163 «мол\_нр».

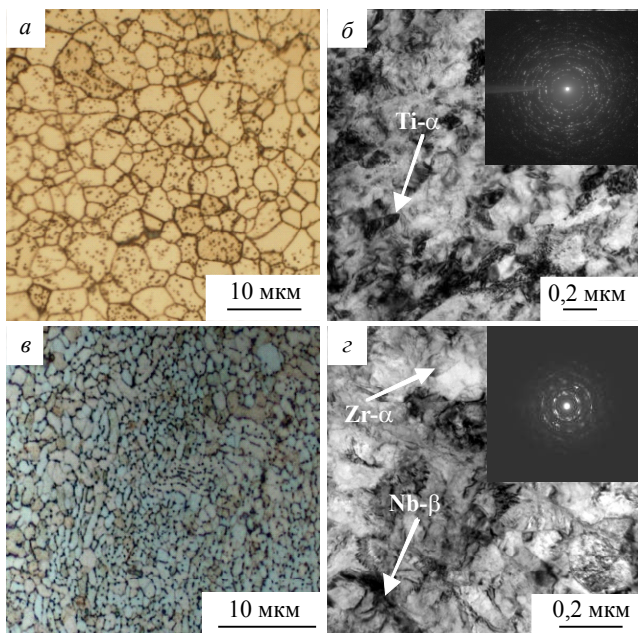


Рис. 1. Оптические (*а, в*) и светлопольные изображения (*б, г*) с соответствующими микродифракциями технического чистого титана VT1-0 (*а, б*) и Zr1Nb (*в, г*) в УМЗ-состоянии

Для формирования УМЗ-структуры в исследуемых сплавах применяли комбинированный метод ИПД, состоящий из многократного *abc*-прессования и многоходовой прокатки в ручьевых валках с последующим рекристаллизационным отжигом [4]. В результате получили заготовки в форме прутков с размерами поперечного сечения (6×6) и длиной 400 мм. Для снятия внутренних напряжений и повышения пластичности прутки чистого титана VT1-0 и Zr1Nb-сплава отжигали при температуре 300 °С в течение 1 ч. В результате комбинированного метода ИПД по всему объему заготовки чистого титана VT1-0 было сформировано УМЗ-состояние со средним размером элементов структуры 0,2 мкм (рис. 1, б). На светлопольном изображении хорошо видны субзерна и фрагменты, имеющие форму, близкую к равноосной. В сплаве Zr1Nb, подвергнутого *abc*-прессованию и прокатке, формируется УМЗ-состояние со средним размером структурных элементов 0,25 мкм (рис. 1, г). Расшифровка микродифракций показала наличие рефлексов высокой интенсивности от основной фазы  $\alpha$ -Zr и низкой интенсивности от фазы  $\beta$ -Nb. Среднее значение микротвердости после ИПД для чистого титана

BT1-0 составило 3000 МПа, а для Zr1Nb – 2600 МПа. В таблице приведены механические характеристики ( $\sigma_{0,2}$  – предел текучести,  $\sigma_B$  – предел прочности,  $\delta$  – пластичность,  $H_{\mu}$  – микротвердость) для чистого титана BT1-0 и сплава Zr1Nb в различных структурных состояниях [5].

**Механические характеристики чистого титана BT1-0 и сплава Zr1Nb**

Материал	$d$ , мкм	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$H_{\mu}$ , МПа
BT1-0 (КЗ-состояние)	25	23	240	400	1800
BT1-0 (УМЗ-состояние)	0,2	7	700	1000	3000
Zr-1 мас.% Nb (КЗ-состояние)	2,6	26	230	390	1500
Zr-1 мас.% Nb (УМЗ-состояние)	0,25	12	450	780	2600

Комбинированный метод ИПД, включающий *abc*-прессование и многоходовую прокатку в ручьевых валках, позволяет получать заготовки технического чистого титана BT1-0 и Zr-1 мас.% Nb в УМЗ-состоянии со средним размером структурных элементов, равных соответственно 0,2 и 0,25 мкм, что обеспечивает значительное повышение механических свойств, сопоставимых со свойствами сплавов, применяемых в медицинских имплантатах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Mitsuo N., Masaaki N., Junko H.* Development of new metallic alloys for biomedical application // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – No. 8. – P. 3888–3903.
2. *Ryota K., Naoyuki N., Yusuke T., et al.* Microstructure and mechanical properties of as-cast Zr-Nb alloys // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – V. 7. – No. 12. – P. 4278–4284.
3. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
4. *Sharkeev Y.P., Eroshenko A.Y., Glukhov I.A., et al.* Microstructure and mechanical properties of Ti-40 mass % Nb alloy after megaplastic deformation effect // *AIP Conf. Proc.* – N.Y.: AIP Publishing LLC, 2015. – V. 1683. – P. 020206.
5. *Vladimir Danilov, Anna Eroshenko, Yurii P. Sharkeev, et al.* Titanium and Zirconium Base Alloys in Ultra-Fine Grain State: Mechanical Stability and Failure Behavior // *Key Engineering Materials*. – 2016. – V. 683. – P. 162–167.

**Mairambekova A.M., Eroshenko A.Yu.** Formation of ultrafine-grained state in pure titanium BT1-0 and Zr-1 wt.% Nb alloy as a result of severe plastic deformation

**Майрамбекова** Айкол Майрамбековна, аспирантка; aikol@ispms.tsc.ru;  
**Ерошенко** Анна Юрьевна, м.н.с., к.ф.-м.н.; eroshenko@ispms.tsc.ru

# Компьютерное моделирование керамики с иерархической поровой структурой\*

В.А. Микушина<sup>1</sup>, И.Ю. Смолин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

В настоящее время керамические материалы благодаря своим физико-химическим и механическим свойствам занимают особое место в различных областях техники и технологии [1]. Так, например, пористые керамические материалы используются в химической промышленности при воздействии высоких температур и агрессивных сред. Сочетание хорошей биосовместимости и механической прочности пористой керамики позволяет использовать ее при создании таких изделий, как биоимплантаты, носители катализаторов, фильтры. Хорошо известно, что наличие пористости в керамических материалах влияет на физико-механические свойства материалов. Поэтому изучение влияния порового пространства на упругие и прочностные свойства керамических материалов с иерархической пористой структурой является актуальной проблемой. Для решения данной проблемы широко используются методы компьютерного моделирования. В случае наличия пористости со сложной иерархически устроенной структурой используется многоуровневый подход.

Данная работа посвящена исследованию особенностей деформации и разрушения на мезоуровне в условиях одноосного сжатия керамики на основе  $Al_2O_3$  с бимодальным распределением пор. На основе данных приведенных в [2], составлены геометрические модели структуры пористых мезообъемов. В этих моделях явным образом учтены крупные поры размером порядка 100 мкм, а поры мелкого масштаба учтены неявно через эффективные механические свойства каркаса.

В работе проводилось численное моделирование механического поведения мезообъемов пористой керамики на основе  $Al_2O_3$ . Моделирование проводилось с использованием конечно-разностного метода. Для описания механического отклика пористых керамических материалов использована математическая модель упруго-хрупко-пластической повреждаемой среды [3].

По результатам проведенных расчетов было проанализировано влияние структуры пористой керамики на характер локальных разрушений в мезообъемах материала, а также на макроскопическую диаграмму деформиро-

---

\* Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.

вания. Кроме этого, было исследовано влияние на получаемые картины разрушения и деформационный макроскопический отклик разных критериев разрушения, использованных в расчетах. В работе были рассмотрены три критерия, основанные на предельных значениях накопленных неупругих деформаций, главных растягивающих напряжений и поврежденности.

Результаты расчетов показали, что разрушение зарождается в области наиболее сильной концентрации напряжений, обусловленной структурой порового пространства, и распространяется через поперечное сечение мезообъема. В зависимости от выбранного критерия разрушения меняется толщина областей разрушения и вид ниспадающей ветви усредненной диаграммы нагружения. Можно отметить, что характер диаграммы деформирования зависит от выбранного критерия нагружения. Картины разрушения при использовании различных критериев качественно схожи. Зоны разрушения (трещины) зарождаются и развиваются в одних и тех же местах концентрации напряжений, обусловленных расположением и формой пор. Максимальная область разрушения отмечается для деформационного критерия, а наиболее узкие области разрушения – для критерия по поврежденности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *International Materials Reviews*. – 2012. – V. 57. – No. 2. – P. 115–131.
2. *Григорьев М.В., Савченко Н.Л., Буякова С.П., Кульков С.Н.* Неупругое поведение при сжатии керамики с иерархической поровой структурой // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43. – Вып. 15. – С. 79–86.
3. *Макаров П.В., Смолин И.Ю., Стефанов Ю.П. и др.* Нелинейная механика геоматериалов и геосред. – Новосибирск: Академич. изд-во «Гео», 2007. – 235 с.

---

**Mikushina V.A., Smolin I.Yu.** Computer simulation of ceramics with a hierarchical pore structure

**Микушина** Валентина Алексеевна, аспирантка; mikushina\_93@mail.ru;  
**Смолин** Игорь Юрьевич, гл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН; smolin@ispms.ru



# Влияние ионного азотирования на фазовый состав и структуру поверхностного слоя аустенитной нержавеющей стали

В.А. Москвина<sup>1,2</sup>, Г.Г. Майер<sup>1</sup>, К.Н. Рамазанов<sup>3</sup>,  
Е.А. Загибалова<sup>2</sup>, Е.Г. Астафурова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

<sup>3</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа

В данной работе методами одноосного растяжения, просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ, РЭМ), рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа (РСА и РФА), а также наноиндентирования изучали влияние низкотемпературного ионного азотирования на фазовый состав, микроструктуру и нанотвердость аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 с зеренно-субзеренной структурой, сформированной предва­рительной холодной прокаткой.

Для исследования использовали аустенитную нержавеющую сталь 01X17H13M3 (Fe–16,84Cr–13,29Ni–1,72Mn–2,72Mo–0,59Si–0,01C, мас.%). Образцы закаленной на аустенит стали прокатывали при комнатной температуре до степени осадки 80 %. Из заготовок после холодной прокатки (ХП) вырезали двойные лопатки с размерами рабочей части 1,7×2,7×18 мм, механически их шлифовали и электролитически полировали. Ионное азотирование осуществляли на промышленной установке ЭЛУ-5 (УГАТУ, Уфа), температура насыщения – 540 °С (12 ч) при давлении газа  $P = 60$  Па (в смеси газов Ar–70 %, N<sub>2</sub>–25 %, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–5 %). Механические испытания одноосным растяжением проводили со скоростью деформации  $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре.

Анализ ПЭМ-изображений образцов стали 01X17H13M3 показал, что при ХП в стали сформирована неравновесная разориентированная зеренно-субзеренная структура со средним размером элементов  $D = (220 \pm 50)$  нм. Методом РСА установлено, что структура стали после прокатки неравновесная и содержит высокую плотность дефектов, области когерентного рассеяния  $D_{hkl} = 100$  нм, микродеформация кристаллической решетки  $\Delta d/d = 4 \times 10^{-3}$ , плотность дислокаций достигает значения  $\rho = 5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . РСА, РФА и магнитофазовый анализ стали после прокатки свидетельствовали о присутствии только аустенита с параметром решетки  $a = (0,3600 \pm 0,0002)$  нм.

РФА- и ПЭМ-анализ образцов, подвергнутых ионному азотированию, позволяет говорить о том, что фазовый состав поверхностного слоя представлен легированным азотом аустенитом ( $a = 0,3643\text{--}0,3688$  нм), неболь-

шой долей азотистого феррита ( $a = 0,2863-0,2890$  нм),  $\epsilon$ -фазой и нитридами  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Me}_{(2,3)}\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Методом ПЭМ установлено, что модифицированный слой имеет неоднородную структуру, состоящую из: 1) тонкой пленки оксикарбонитридов наноразмерного масштаба, 2) слоя толщиной  $\approx 20$  мкм из дисперсных нитридов размером 20–30 нм, областей пересыщенного азотом аустенита, феррита и  $\epsilon$ -фазы.

Наличие ферритной фазы в азотированном слое, стабильной к фазовым превращениям стали 01X17H13M3, обусловлено локальным обеднением твердого раствора по хрому в поверхностных слоях и образованием нитрида  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Диффузионная зона (зона внутреннего азотирования) шириной до  $\approx 40$  мкм представлена протяженными участками (в несколько микрон) легированного азотом аустенита, содержащего высокую долю деформационных двойников, и редкими областями дисперсных нитридов наноразмерного масштаба. Анализ структуры указывает на то, что при насыщении азотом из-за высокой температуры и большой продолжительности процесса (540 °С, 12 ч) в зеренно-субзеренной структуре, полученной при ХП, происходит частичный отпуск, и в диффузионной зоне, насыщенной азотом, релаксация реализуется за счет образования двойников в азотистом аустените. Под модифицированным слоем микроструктура стали близка к исходной зеренно-субзеренной структуре, полученной при прокатке.

Нанотвердость поверхностного слоя образцов после азотирования достигает 23 ГПа и плавно уменьшается до 6 ГПа на глубине 40 мкм.

Таким образом, ионное азотирование способствует упрочнению поверхности образцов аустенитной стали за счет изменения фазового состава и микроструктуры поверхностного слоя. Азотированный слой состоит из легированного азотом аустенита, феррита и  $\epsilon$ -фазы, нитридов различного состава. Микроструктура азотированного слоя неоднородна и представляет собой тонкую пленку оксикарбонитридов, слой дисперсных нитридов и фаз, пересыщенных азотом и диффузионной зоны с твердорастворным упрочнением аустенита азотом и высокой плотностью двойников деформации.

---

**Moskvina V.A., Maier G.G., Ramazanov K.N., Zagibalova E.A., Astafurova E.G.** Phase composition and structure of surface layer austenitic stainless steel after low-temperature ion nitriding

**Москвина** Валентина Александровна, магистрантка; valya\_moskvina@mail.ru;

**Майер** Галина Геннадьевна, м.н.с.; galinazg@yandex.ru;

**Рамзанов** Камиль Нуруллаевич, д.т.н., доцент; kamram@rambler.ru

**Загibalова** Елена Андреевна, студентка;

**Астафурова** Елена Геннадьевна, д.ф.-м.н., доцент, с.н.с.; elena.g.astafurova@gmail.com

# Неупругие свойства слоевого композита на основе TiNi и аморфного поверхностного сплава на основе Ti-Ta\*

Р.Р. Мухамедова<sup>1</sup>, В.О. Сёмин<sup>1</sup>, А.А. Нейман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Сплавы на основе никелида титана с термомеханической памятью широко применяются для изготовления медицинских инструментов и имплантатов ввиду сочетания уникальных механических свойств и высокой коррозионной стойкости. Однако основная проблема при эксплуатации TiNi-имплантов заключается в их низкой усталостной долговечности. В настоящее время существует несколько возможных способов решения данной проблемы. Один из них связан с созданием трехкомпонентных сплавов TiNiCu с повышенной пластичностью, в которых критическая деформация до разрушения при испытаниях на усталость [1] увеличивается более чем в 2 раза, по сравнению с бинарным TiNi. Другой альтернативой является формирование тонких аморфных пленок/покрытий на поверхности титановых сплавов [2, 3], которые способствуют повышению их усталостной долговечности и сопротивлению развитию усталостных трещин. Реализация последнего способа может быть осуществлена путем импульсного плавления системы пленка/подложка низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП).

Состояние поверхностных слоев во многом определяет деформационное поведение материала. Поэтому можно ожидать, что создание поверхностных сплавов на TiNi-подложке приведет к изменению усталостных характеристик материала в целом. Целью работы является исследование структуры аморфного поверхностного сплава Ti-Ta на подложке из TiNi-сплава и её влияния на неупругие свойства слоевого композита.

Формирование поверхностного слоя Ti-Ta аддитивным методом осуществлялось в едином вакуумном цикле на модифицированной автоматизированной установке РИТМ-СП, оснащенной источником НСЭП и магнетронной распылительной системой [4]. В качестве подложки был использован сплав TiNi (МАТЕК-СПФ, Россия) состава Ti-55,08 Ni-0,051 C-0,03 O-0,002N (вес.%), изготовленный в вакуумной индукционной печи. Перед началом осаждения подложка обрабатывалась НСЭП (плотность энергии  $E_s = 3,4$  Дж/см<sup>2</sup>, количество импульсов  $n = 32$ ) для предотвращения локального отслоения легирующей Ti-Ta-пленки. Импульсное плавление системы

---

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

«Ti<sub>60</sub>Ta<sub>40</sub>-пленка/TiNi-подложка» осуществляли в режиме  $E_S = 2 \text{ Дж/см}^2$ ,  $n = 5$ . Число циклов «осаждение+плавление» подбиралось таким, чтобы ожидаемая толщина «наплавленного» Ti-Ta-слоя составляла  $\sim 1,5 \text{ мкм}$ . Исследования структуры поверхностного слоя проводили на просвечивающем электронном микроскопе (JEM 2100, Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (INCA, Oxford instruments). Неупругие свойства определялись с помощью метода обратных крутильных колебаний.

В приповерхностной области поверхностного сплава Ti-Ta формируется сложная градиентная слоистая структура, состоящая из нескольких (как минимум четырех) подслоев. Наружный слой толщиной  $\Delta h_1 = 2 \text{ мкм}$  является полностью аморфным, согласно полученным микродифракционным картинкам. Нижележащий подслои ( $\Delta h_2 < 500 \text{ нм}$ ) является двухфазным и состоит, помимо аморфной матрицы, из нанокристаллических частиц, относящихся, предположительно, к фазе Ti<sub>2</sub>Ni. В переходном подслое между поверхностным сплавом и TiNi-подложкой присутствует эвтектика на основе Ti<sub>2</sub>Ni+B2. На глубине  $h > 2,5 \text{ мкм}$  обнаруживаются ламели мартенсита, морфология которых указывает на самоаккадированную природу его формирования.

Концентрационные профили элементов в поверхностном слое композита Ti-Ta/TiNi, полученные методом ПЭМ/ЭДС, приведены на рис. 1. Видно, что поверхностный сплав формируется с достаточно равномерным распределением компонентов по глубине и плавным диффузионным переходом

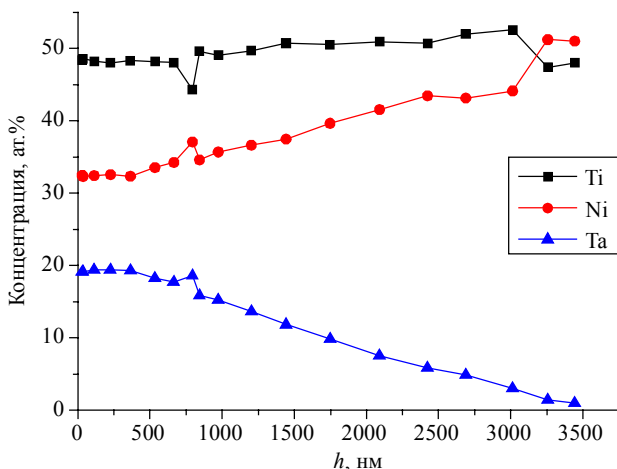


Рис. 1. Концентрационные профили элементов в поверхностном слое композита Ti-Ta/TiNi, полученные методом ПЭМ/ЭДС

легированного слоя к подложке. При этом на поверхности концентрация никеля достигает 30 ат.%, а толщина легированного танталом слоя не превышает 3,5 мкм. Таким образом, применение подхода, основанного на аддитивных технологиях, привело к созданию аморфного Ti-Ta-Ni поверхностного сплава тройного состава.

Было установлено, что диаграммы накопления и возврата деформации в исходных образцах TiNi и образцах с поверхностным сплавом качественно имеют взаимно подобный вид вне зависимости от температуры испытаний. Однако в образцах с поверхностным сплавом наблюдается перераспределение вкладов механизмов сверхэластичности и памяти формы в величину восстанавливаемой неупругой деформации. Можно заключить, что формирование поверхностного сплава на подложке TiNi не приводит к ухудшению свойств мартенситной пластичности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Chluba C. et al.* Ultralow-fatigue shape memory alloy films // *Science*. – 2015. – V. 348. – P. 1004–1007.
2. *Lee C.M. et al.* Fatigue property improvements of Ti-6Al-4V by thin film coatings of metallic glass and TiN: a comparison study // *Thin solid films*. – 2014. – V. 561. – P. 33–37.
3. *Chi C.-W. et al.* Fracture resistance of dental nickel-titanium rotary instruments with novel surface treatment: Thin film metallic glass coating // *J. Formosan Med. Assoc.* – 2017. – V. 116. – P. 373–379.
4. *Марков А.Б. и др.* Установка Ритм-СП для формирования поверхностных сплавов // *Приборы и техника эксперимента*. – 2011. – № 6. – С. 122–126.

---

**Mukhamedova R.R., Semin V.O., Neiman A.A.** Inelastic properties of a layered composite based on TiNi and amorphous surface alloy based on Ti-Ta

**Мухамедова** Регина Ренатовна, студентка; reginagforce@gmail.com;

**Сёмин** Виктор Олегович, аспирант; werder1@sibmail.com;

**Нейман** Алексей Александрович, м.н.с.; nasa@ispms.tsc.ru

# Особенности фазового состояния покрытий на основе Zr–Y–O

А.В. Никоненко<sup>1</sup>, М.В. Федорищева<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск,

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

Покрытия на основе  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  эффективно защищают металлическую основу лопаток ГТД от высокотемпературных перегрузок, окисляющего, эрозионного и коррозионного воздействия агрессивной среды (газов), образующейся в процессе сгорания топлива, а также позволяют эффективно бороться с проблемами, определяющими надёжность, работоспособность и рабочий ресурс сооружений, оборудования и т.д.

Диоксид циркония имеет три устойчивых кристаллических структуры, зависящие от температуры: моноклинная (m) от температуры 1170 °С, тетрагональная (t) от температуры 1170 – 2370 °С и кубическая (c) от температуры 2370 °С [1–3].

Данная работа посвящена изучению фазового состава слоя Zr–Y–O в многослойных покрытиях на основе Zr–Y–O/Si–Al–N методом высокотемпературной электронной микроскопии в режиме *in situ* при разных временах выдержки (рис. 1).

В качестве подложки использовалась сталь марки ШХ15. Перед нанесением покрытий проводили ионную обработку поверхности подложки ионами Ti для лучшей адгезии с покрытием. Покрытия наносили на вакуумной установке типа «КВАНТ», которая оснащена двумя магнетронами с кремний-алюминиевой и цирконий-иттриевой мишенями и вакуумно-дуговым источником с титановым катодом. Фольги готовили методом «cross-section», на установке IONSLISEREM-09100ISJeol.

Изображения структуры материала, полученные при просмотре в электронном микроскопе, использовали для классификации структуры и установления фазового состава и идентификации фаз. Для решения этих задач использовались изображения структуры совместно с соответствующими микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз.

Исследование проводили методом высокотемпературной просвечивающей электронной микроскопии на приборе Jeol 2100 в вакуумной камере (рис. 2). Температуру в камере постепенно повышали до 900 °С в течение 30 мин и затем проводили съемку *in situ* при разных временах выдержки (от 20 до 120 мин).

Установлено, что основными фазами в слое Zr–Y–O в покрытии являются фазы ZrO<sub>2</sub> в моноклинной и тетрагональной модификациях в соответствии с равновесной диаграммой состояния. Было обнаружено, что присутствуют фазы β-ZrO<sub>2</sub> с параметрами кристаллической решетки  $a = 5,12$  Å и  $c = 5,25$  Å и моноклинная модификация α-ZrO<sub>2</sub> с параметрами кристаллической решетки  $a = 5,31$  Å,  $b = 5,21$  Å,  $c = 5,15$  Å.

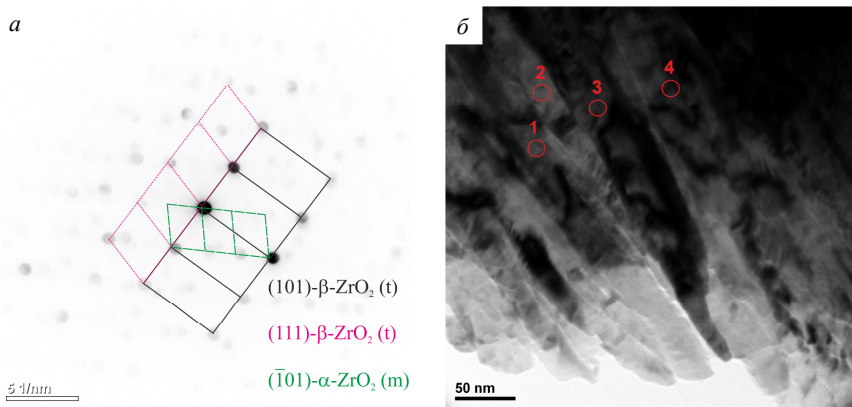


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение слоя Zr–Y–O в многослойном покрытии на основе Zr–Y–O/Si–Al–N в исходном состоянии: *a* – светлопольное изображение поперечного сечения; *б* – микродифракционная картина и схема ее индцирования

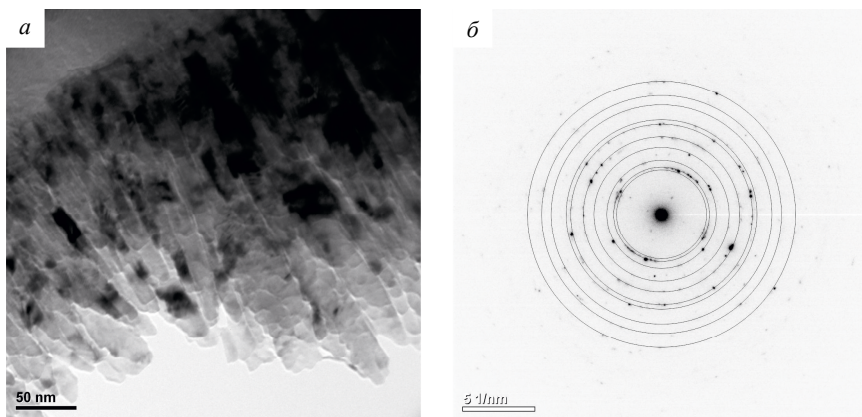


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение многослойных покрытий на основе Zr–Y–O/Si–Al–N при отжиге 20 мин: *a* – светлопольное изображение поперечного сечения; *б* – микродифракционная картина и ее схема индцирования

Интересно отметить, что уже при времени отжига 20 мин точечная микродифракция модифицируется в кольцевую. Было установлено, что в покрытии присутствуют фазы  $ZrO_2$  в тетрагональной и моноклинной модификациях. Кроме того, появляется фаза  $ZrO_2$  в кубической модификации с параметрами кристаллической решетки  $a = 5,09 \text{ \AA}$ .

При дальнейшем увеличении времени микродифракционная картина претерпевает некоторые изменения. Количество рефлексов тетрагональной и моноклинной фаз сначала увеличивается, а затем изменяется бессистемно.

Таким образом, методом просвечивающей высокотемпературной электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что слои покрытия на основе  $Zr-Y-O$  имеют в своем составе кристаллическую фазу  $ZrO_2$  в двух модификациях тетрагональной и моноклинной в исходном состоянии. При нагреве до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  уже при времени выдержки 20 мин в составе слоя появляется фаза  $ZrO_2$  в кубической модификации. Микродифракционная картина видоизменяется, количество рефлексов тетрагональной и моноклинной фаз сначала увеличивается, а затем изменяется бессистемно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Garvie C., Hannink R.H., Pascoe R.T.* Ceramic Steel // Nature (London). – 1975. – V. 258. No. 5537. – P. 703–704.
2. *Masaki T.* Mechanical properties of  $Y_2O_3$  – stabilized tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals after aging at high temperature // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69. – No. 7. – P. 519–522.
3. *Hannink H.J. et al.* Microstructural Changes during Isothermal Aging of a Calcium Partially Stabilized Zirconia Alloy // J. Am. Ceram. Soc., Columbus. – 1981. – V. 3. – No. 2. – P. 116–136.

---

**Nikonenko A.V., Fedorisheva M.V.** Features of the phase composition state of coatings based on  $Zr-Y-O$

**Никоненко** Алиса Владимировна, магистрантка; [aliska-nik@mail.ru](mailto:aliska-nik@mail.ru);

**Федорищева** Марина Владимировна, с.н.с. ИФПМ СО РАН, доцент ТПУ; [fmw@ispms.tsc.ru](mailto:fmw@ispms.tsc.ru)



# Влияние продолжительности старения в мартенсите под нагрузкой на функциональные свойства [001]-монокристаллов сплава $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ \*

К.С. Осипович

*Томский государственный университет, г.Томск*

Сплавы NiFeGaCo, демонстрирующие эффект памяти формы (ЭПФ) и высокую циклическую стабильность сверхэластичности (СЭ), являются перспективными материалами и могут найти широкое практическое применение в качестве преобразователей магнитной и тепловой энергии в механическую работу [1]. В интересах развития новых производственных технологий основополагающим фактором является разработка и применение новых термомеханических обработок перспективных материалов для совершенствования их свойств. Для улучшения функциональных свойств ферромагнитных сплавов  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$  разрабатываются режимы низкотемпературного старения в мартенсите под нагрузкой [2]. Цель данного исследования – изучить влияние продолжительности старения в мартенсите под нагрузкой на функциональные свойства монокристаллов сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ , ориентированных вдоль [001]-направления.

В работе [3] показано, что монокристаллы ферромагнитного сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$  при  $T = T_{\text{комн}}$  находятся в двухфазном состоянии ( $L2_1 + \gamma$ ): в высокотемпературной фазе в  $L2_1$ -матрице присутствует  $(13,5 \pm 0,5)$  % объемной доли вторичной  $\gamma$ -фазы, которая не испытывает мартенситные превращения (МП). Поэтому величина обратимой деформации меньше, чем величина теоретически рассчитанной деформации, которая составляет  $\varepsilon_{\text{т0}} = 6,2$  % при сжатии [4]. Монокристаллы, ориентированные вдоль [001]-направления, старели в мартенсите при заданной температуре  $T = 175$  °С при приложении внешней сжимающей нагрузки  $\sigma = 700$  МПа с различной продолжительностью для поиска эффективной термообработки с целью улучшения функциональных свойств. В данной работе представлены следующие кристаллы: исходные – кристаллы I, состаренные в мартенсите под нагрузкой в течение 0,5 ч – кристаллы II и состаренные в мартенсите под нагрузкой в течение 1 ч – кристаллы III.

Экспериментально установлено, что увеличение продолжительности старения в мартенсите под нагрузкой в [001]-монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$  приводит к росту характеристических температур МП и сокращению термического гистерезиса  $\Delta T$ , который характеризует рассеяние энергии при развитии МП в циклах охлаждения/нагрев (таблица).

---

\* Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 16-19-10250.

### Характеристические температуры, термический гистерезис и величина необратимой деформации в [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$

Кристаллы	$M_s$ , К ( $\pm 2$ )	$M_f$ , К ( $\pm 2$ )	$A_s$ , К ( $\pm 2$ )	$A_f$ , К ( $\pm 2$ )	$\Delta T$ , К ( $\pm 2$ )	$ \varepsilon_{\text{необ}} $ , % ( $\pm 0,3$ )
I	271	257	280	296	26	0,4
II	306	297	318	323	19	0,2
III	328	320	336	344	16	—

Для кристаллов I характерно наличие необратимой деформации  $\varepsilon_{\text{необ}} \approx 0,4\%$ , связанной с появлением пластической деформации при развитии МП под нагрузкой. Причем с увеличением продолжительности старения в мартенсите под нагрузкой необратимая деформация уменьшается, а в кристалле III вовсе исчезает.

Такое влияние обусловлено увеличением внутренних дальнедействующих полей напряжений и ростом упругой энергии в материале при образовании мартенсита охлаждения одновременно с уменьшением рассеяния энергии при обратимых превращениях. Наличие внутренних дальнедействующих полей напряжения в [001]-монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$  подтверждается появлением двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ) в кристалле III с величиной обратимой деформации  $|\varepsilon_{\text{ДЭПФ}}| = (2,7 \pm 0,3)\%$  (рис. 1).

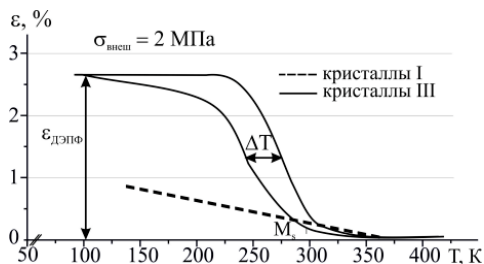


Рис. 1. Кривые  $\varepsilon(T)$  в циклах охлаждение/нагрев в исследуемых [001]-монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$  при деформации сжатием

На рис. 2 изображены кривые  $\sigma(\varepsilon)$  в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре испытания в исследуемых кристаллах I и III. Монокристаллы вне зависимости от термомеханической обработки демонстрируют сверхэластичность (СЭ).

Старение в мартенсите под нагрузкой приводит к увеличению температуры  $A_f$  (таблица) и соответственно температуры начала СЭ, уменьшению критических напряжений  $\sigma_{\text{cr}}$  образования мартенсита. В кристаллах III при одинаковой температуре испытания  $T_{\text{исп}} = 323$  К значение критических на-

пряжений составляет  $\sigma_{cr}^{III} = 74$  МПа, что почти в 3 раза меньше, чем в кристалле I ( $\sigma_{cr}^I = 199$  МПа). При исследовании СЭ было показано, что в кристаллах III при одинаковой величине обратимой деформации и температуре испытания  $T = 373$  К наблюдается уменьшение почти в 2 раза величины механического гистерезиса  $\Delta\sigma^{III} = 27$  МПа, характеризующего рассеяние энергии в циклах нагрузка/разгрузка, по сравнению с кристаллами I ( $\Delta\sigma^I = 49$  МПа).

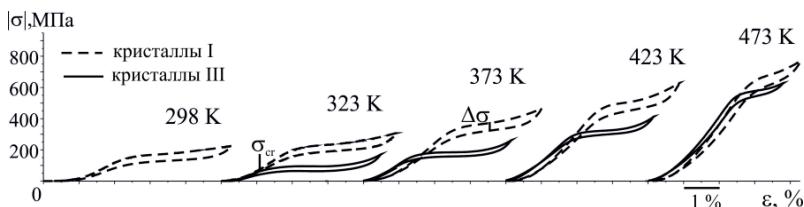


Рис. 2. Кривые  $\sigma(\epsilon)$  в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре испытания в исследуемых [001]-монокристаллах сплава  $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$  при деформации сжатием

Таким образом, в [001]-монокристаллах ферромагнитного сплава  $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$  старение в мартенсите под нагрузкой в течение 1 ч является эффективным способом для управления критическими напряжениями  $\sigma_{cr}$  образования мартенсита, величиной механического  $\Delta\sigma$  и термического гистерезиса  $\Delta T$  и наведения ДЭПФ с величиной обратимой деформации  $|\epsilon_{ДЭПФ}| = (2,7 \pm 0,3) \%$ .

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко и д.ф.-м.н., проф. Ю.И. Чумлякову.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zheng H., Xia M., Liu J., et al. Martensitic transformation of  $Ni_{55,3}Fe_{17,6}Ga_{27,1}Co_x$  magnetic shape memory alloys // Acta Mater. – 2005. – V. 53. – P. 5125–5129.
2. Niendorf T., Krooß P., Somsen C. Martensite aging – avenue to new high temperature shape memory alloys // Acta Mater. – 2015. – V. 89. – P. 298–304.
3. Осипович К.С. Ориентационная зависимость термического и механического гистерезиса в монокристаллах сплава  $Ni_{51}Fe_{27}Ga_{18}Co_4$  // Сб. науч. трудов XIV Междунар. конф. – 2017. – Т. 1: Физика. – С. 261–263.
4. Hamilton R.F., Sehitoglu H., Efstathiou C., Maier H.J. Mechanical response of NiFeGa alloys containing second-phase particles // Scripta Materialia. – 2007. – V. 55. – P. 497–499.

**Osipovich K.S.** Influence of stress induced in martensite aging time on the functional properties of [001]-oriented single crystals of  $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$  alloy

Осипович Ксения Сергеевна, магистрантка; Osipovich\_k@mail.ru

# Исследование процессов электроимпульсного плазменного спекания прозрачной YSZ-керамики\*

В.Д. Пайгин, Э.С. Двилис, Т.Р. Алишин

*Томский политехнический университет, г. Томск*

Среди большого разнообразия оптически прозрачных оксидных керамических материалов функционального назначения особый интерес вызывает керамика на основе диоксида циркония, обладающая уникальным комплексом оптических и механических свойств, высокой химической и радиационной стойкостью, что делает актуальным её применение в оптоэлектронике, квантовой, лазерной и световой технике [1–3].

В настоящее время прозрачную керамику получают из высококачественных ультрадисперсных порошков различными методами [2, 4], не всегда способными обеспечить сохранение исходного фазового состава и наноструктуры спекаемого материала в процессе консолидации. Наиболее перспективным является метод электроимпульсного плазменного спекания (SPS). Продолжительность синтеза этим способом не превышает десятков минут, что приводит к минимизации роста зёрен, размеры которых определяются размерами частиц исходного порошка. Метод SPS обеспечивает равномерное распределение плотности в объеме спекаемого материала и формирование совершенных межзеренных границ, что позволяет получить качественные изделия с комплексом высоких оптических и физико-механических свойств.

Целью данной работы являлось исследование закономерностей электроимпульсного плазменного спекания прозрачной YSZ-керамики при различных температурах.

Керамика была изготовлена из коммерческого нанопорошка  $ZrO_2$  (TZ-10YS, Tosoh Corp., Япония) методом электроимпульсного плазменного спекания на установке SPS-515S (SPS SYNTEX INC., Япония). Процесс проводили в вакууме ( $10^{-3}$  Па) в диапазоне температур 1200 – 1400 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме в ходе спекания изменялось с 20 до 100 МПа. Продолжительность изотермической выдержки при максимальной температуре составляла 10 мин. Изменение линейных размеров керамического материала

---

\* Исследование выполнено на базе «Нано-Центра» Национально исследовательского Томского политехнического университета; изготовление керамики и исследование оптических свойств осуществлено при частичной поддержке РФФИ проект № 16-08-00831; анализ процессов усадки в ходе SPS-спекание выполнен при частичной поддержке ГЗ «Наука» № 11.7700.2017/БЧ.

в процессе спекания регистрировалось встроенными средствами технологического оборудования

В результате электроимпульсного плазменного спекания были получены прозрачные керамические образцы цилиндрической формы диаметром 14 мм, высотой от 1 до 1,5 мм. Плотность образцов была определена измерением массы и линейных размеров, выраженная в процентах от теоретического значения, в качестве которого была принята плотность монокристалла ( $5,95 \text{ г/см}^3$  [5])  $\text{ZrO}_2$  стабилизированного 10 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Исследование оптических свойств образцов проводилось с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (рабочий диапазон 190–1100 нм).

Основные характеристики исследуемых образцов и режимы SPS-спекания представлены в таблице.

**Характеристики YSZ-керамики**

№ образца	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \%$	Отн. усадка, %	Светопропускание на $\lambda = 1100 \text{ нм}, \%$
1	1200	91,07	53,65	0,06
2	1250	96,87	57,14	43,24
3	1300	95,54	56,08	47,93
4	1350	93,65	55,6	9,371
5	1400	95,59	56,31	25,32

На рис. 1 представлена кривая изменения линейных размеров образца YSZ-керамики в процессе SPS-спекания до температуры  $1400^\circ\text{C}$ , на которых видно, что термическая усадка под давлением статической подпрессовки  $100 \text{ МПа}$  начинается в диапазоне температур  $975\text{--}1075^\circ\text{C}$ , где изменение линейных размеров образца, обусловленное термическим расширением материала, начинает компенсироваться процессами консолидации материала. После  $1075^\circ\text{C}$  процессы спекания преобладают над процессами термического расширения, вплоть до температуры  $1300^\circ\text{C}$ , сопровождающимися понижением пористости, ростом и консолидацией зёрен. В диапазоне температур  $1300\text{--}1395^\circ\text{C}$  интенсивность усадки уменьшается, после температуры  $1395^\circ\text{C}$  практически прекращается.

Значительное расширение спекаемого образца при остывании с  $1400$  до  $1000^\circ\text{C}$  обуславливается понижением давления со  $100$  до  $20 \text{ МПа}$  на данном участке.

На рис. 2 представлена зависимость относительной усадки исследуемых образцов от температуры спекания.

Таким образом, поиск режимов получения YSZ-керамики с максимально плотной структурой и высоким значением светопропускания целесооб-

разно проводить при температурах 1250–1350 °С, в диапазоне давлений статической подпрессовки не ниже 100 МПа. Для получения керамики большей плотности понижение давления со 100 до 20 МПа целесообразно осуществлять после изотермической выдержки по достижению температуры 1000 °С.

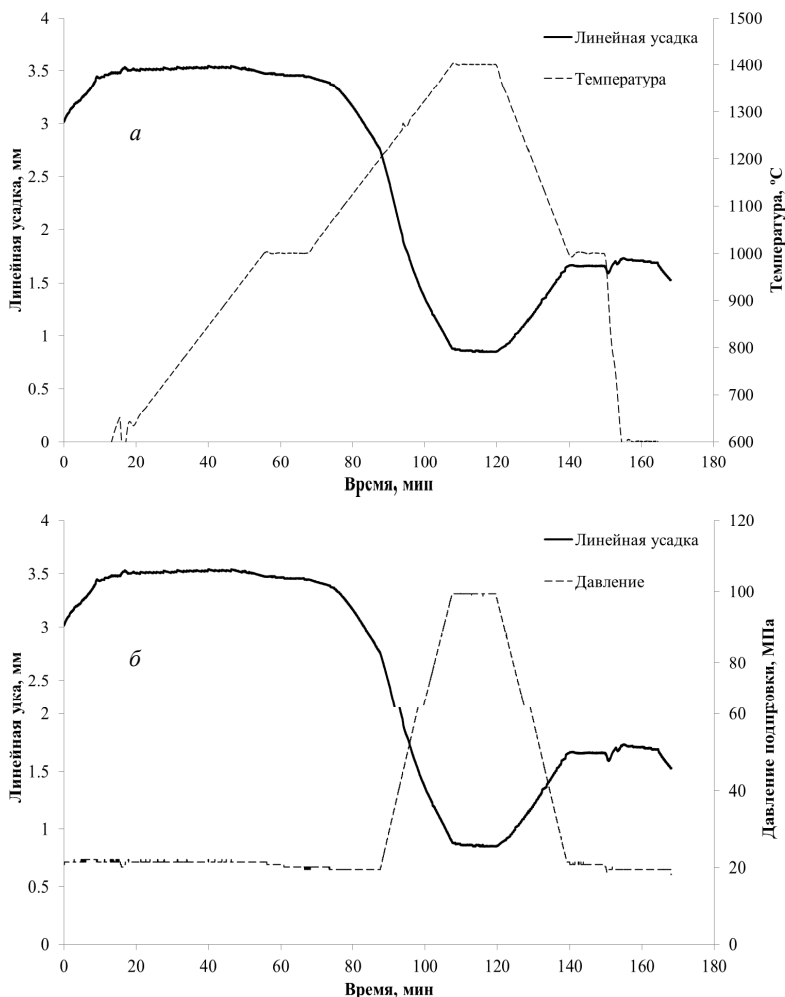


Рис. 1. Динамика линейной усадки YSZ-керамики:  
*а* – при давлении подпрессовки 100 МПа; *б* – при нагреве до 1400 °С

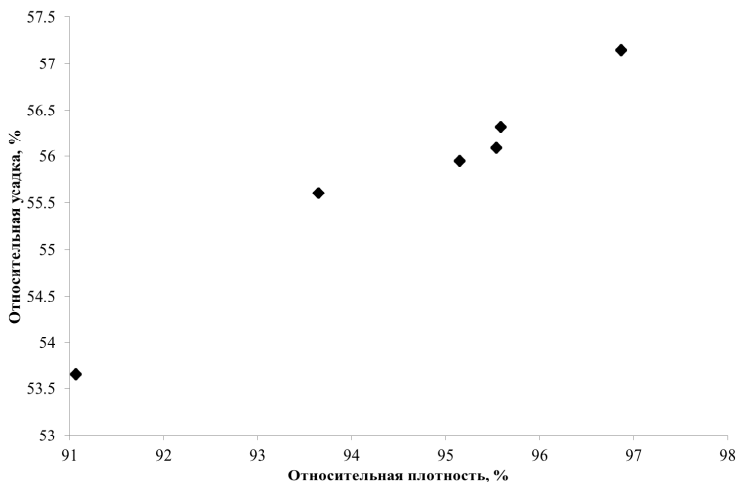


Рис. 2. Зависимость относительной усадки YSZ-керамики от температуры SPS-спекания

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Chenu S. et al.* Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics // *Adv. Opt. Mater.* – 2014. – V. 2. – No. 4. – P. 364–372.
2. *Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е. и др.* Оптически прозрачная керамика (Обзор) // *Стекло и керамика.* – 2016. – № 4. – С. 3–10.
3. *Wang S.F. et al.* Transparent ceramics: processing, materials and applications // *Prog. Solid State Chem.* – 2013. – V. 41. – P. 20–53.
4. *Ingel R.P., Lewis D.* Lattice Parameters and Density for  $Y_2O_3$ -Stabilized  $ZrO_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – V. 69. – No. 4. – P. 325–332.

**Paugin V.D., Dvilis E.S., Alishin T.R.** Investigation of the spark plasma sintering processes of transparent YSZ-ceramics

**Пайгин** Владимир Денисович, аспирант, инженер; vpaugin@mail.ru;

**Двилис** Эдгар Сергеевич, доцент, с.н.с.; dvilis@tpu.ru;

**Алишин** Тимофей Русланович, студент; alishin.95@mail.ru

# Влияние бора на функциональные свойства в монокристаллах FeNiCoAlNb(B) при деформации растяжением

М.Ю. Панченко

Томский государственный университет, г.Томск

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния бора на эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) при термоупругом  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситном превращении (МП) в монокристаллах Fe-28 % Ni-17 % Co-11,5 % Al-2,5 % Nb(-0,05 % B) (ат.%) при деформации растяжением. Известно, что для достижения термоупругих  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП под нагрузкой в сплавах FeNiCoAlX (X = Nb, Ta, Ti) выделяют когерентные частицы  $\gamma'$ -фазы, атомно-упорядоченной по типу  $L1_2$  [1]. В поликристаллах данных сплавов при выделении частиц  $\gamma'$ -фазы в теле зерна происходит образование по границам зерен  $\beta$ -фазы, которая приводит к хрупкому разрушению [2]. Для подавления  $\beta$ -фазы и получения эффекта памяти формы и значительной по величине сверхэластичности до 13,5 % поликристаллы легируют бором [2]. Однако до сих пор не выяснено влияние бора на  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП в отсутствие границ зерен. Для того чтобы это выяснить, необходимы исследования на монокристаллах данного сплава. Для исследования были выбраны ориентированные вдоль [001]-направления монокристаллы, FeNiCoAlNb (Nb), состаренные при 973 К в течение 5 ч, и FeNiCoAlNbB (NbB), состаренные при 973 К в течение 10 ч. При данных термообработках кристаллы с бором и без бора имеют равный размер частиц  $\gamma'$ -фазы  $d = 6-8$  нм с объемной долей  $\gamma = 15-20$  %. Получение одинакового размера частиц  $\gamma'$ -фазы в кристаллах Nb и NbB позволит исследовать влияние бора на величину ЭПФ, СЭ, механического  $\Delta\sigma$  и термического  $\Delta T$  гистерезисов под нагрузкой при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП.

При исследовании зависимости электросопротивления от температуры  $\rho(T)$  в интервале 77 К – 400 К в свободном состоянии изменений на кривых  $\rho(T)$ , связанных с МП, в кристаллах Nb и NbB не обнаружено. Следовательно, температура начала МП при охлаждении  $M_s$  кристаллов Nb и NbB с размером частиц  $\gamma'$ -фазы  $d = 6-8$  нм находится ниже температуры жидкого азота, и поэтому выяснить влияние бора на температуру  $M_s$  не удастся.

В таблице представлены результаты исследований механических и функциональных свойств кристаллов Nb и NbB с одинаковым размером частиц  $\gamma'$ -фазы. Анализ представленных данных в таблице показал, что критические напряжения при температуре  $M_d$   $\sigma_{0,1}(M_d)$  ( $M_d$  – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равны-



ми напряжениям, необходимым для образования мартенсита под нагрузкой), величина  $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ , величина ЭПФ  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  и СЭ  $\varepsilon_{\text{СЭ}}$  в сплавах Nb и NbB оказываются близкими.

### Механические и функциональные свойства монокристаллов FeNiCoAlNb(B) при деформации растяжением

Кристаллы	Размер частиц $\gamma'$ -фазы, нм	$\sigma_{0,1}(\text{Мд}), \text{МПа}$ $\pm 5 \text{МПа}$	$\alpha = d\sigma_{0,1}/dT, \text{МПа/К}$	$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}^{\text{max}}, \%$ $\pm 0,5 \%$	$\Delta T, \text{К}$ $\pm 5\text{К}$	$\varepsilon_{\text{СЭ}}^{\text{max}}, \%$ $\pm 0,5 \%$	$\Delta\sigma, \text{МПа}$ , при 77 К $\pm 5 \text{МПа}$
Nb	6 – 8	998	2,1	3,6	65	5,0	100
NbB	6 – 8	1000	2,1	4,0	155	4	168

Следовательно, бор концентрацией 0,05 ат.% не оказывает влияние на величину обратимой деформации в изобарических и изотермических экспериментах по изучению ЭПФ и СЭ соответственно. При этом он значительно увеличивает термический гистерезис  $\Delta T^{\text{NbB}}/\Delta T^{\text{Nb}} = 2,4$  и механический гистерезис  $\Delta\sigma^{\text{NbB}}/\Delta\sigma^{\text{Nb}} = 1,68$  (таблица).

Электронно-микроскопические исследования показали, что бориды при концентрации бора 0,05 ат.% в кристаллах NbB при старении 973 К, 10 ч не образуются и, следовательно, бор находится в твердом растворе. Как было отмечено ранее, в кристаллах NbB размер частиц  $\gamma'$ -фазы, аналогичный наблюдаемому в кристаллах Nb, достигается при больших временах старения. Таким образом, во-первых, находясь в твердом растворе, бор замедляет процессы старения, во-вторых, увеличивает сопротивление движению межфазных и двойниковых границ  $\alpha'$ -мартенсита, что подтверждается увеличением механического и термического гистерезисов по сравнению с кристаллами без бора.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. И.В. Киреевой и д.ф.-м.н. Ю.И. Чумлякову за помощь в обсуждении результатов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е. Механизмы термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных монокристаллах сплавов на основе железа и никелида титана. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 240 с.
2. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity // Science. – 2010. – V. 327. – No. 3. – P. 1488–1490.

**Panchenko M.Yu.** Effect of boron on functional properties in single crystals of FeNiCoAlNb(B) under tensile strain

**Панченко** Марина Юрьевна, магистрантка; panchenko.marina4@gmail.com

## Синтез и исследование тонкой плёнки сплава PdFe с упорядоченной $L1_0$ -структурой\*

М.В. Пасынков, И.В. Янилкин, И.Р. Вахитов, А.И. Гумаров,  
А.Г. Киямов, А.Л. Зиннатуллин, Р.В. Юсупов, Л.Р. Тагиров

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Эпитаксиальные тонкие плёнки сплава PdFe представляют интерес с точки зрения перспективных материалов для магнитных носителей с высокой плотностью записи и устройств памяти с произвольным доступом на основе магниторезистивного эффекта. Это обусловлено большой величиной константы магнитокристаллической анизотропии, что обеспечивает хорошую термическую стабильность намагниченности даже в малых зёрнах размером менее 10 нм [1]. Данная работа посвящена отработке методики создания стабильной упорядоченной  $L1_0$ -структуры пленки Pd<sub>53</sub>Fe<sub>47</sub> с перпендикулярной анизотропией. В дальнейшем предполагается исследовать такие структуры в качестве элементов термоассистируемой магнитной памяти.

Тонкая пленка сплава Pd<sub>53</sub>Fe<sub>47</sub> толщиной 20 нм была выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке MgO (001) при температуре 350 °С в сверхвысоковакуумной камере. Давление остаточных паров во время напыления составляло  $2 \cdot 10^{-10}$  мбар. Выращенная пленка была покрыта защитным слоем Pd толщиной 2 нм.

Исследования структурных и магнитных свойств пленки проводились методами вибрационной магнитометрии (ВМ), рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС), рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифракции низкоэнергетических электронов (ДНЭ). Фазовый состав пленки был дополнительно исследован методом мёссбауэровской спектроскопии электронов конверсии (МСКЭ).

Методами РСА и ДНЭ было установлено, что синтезированная пленка обладает высокой кристаллическостью с кубической структурой. Кроме того, РСА показал, что пленка представляет собой упорядоченную  $L1_0$ -фазу. Методом РФЭС было найдено элементное соотношение палладия и железа, которое составило Pd/Fe = 53/47. Методами ВМ и МСКЭ было установлено, что магнитный момент пленки лежит перпендикулярно плоскости образца (рис. 1), что характерно для пленок PdFe с упорядоченной  $L1_0$ -структурой. Однако форма петли гистерезиса, полученная в *in plane* геометрии, указывает на наличие некоторого количества доменов  $L1_0$ -фазы с магнитным моментом, лежащим в плоскости пленки. Это может быть связано с достаточно большой

---

\* Работа поддержана Программой повышения конкурентоспособности КФУ.

толщиной пленки (20 нм), что было показано в работе [1]. Синтез и исследования образцов были проведены с использованием оборудования ФЦКП ФХИ КФУ.

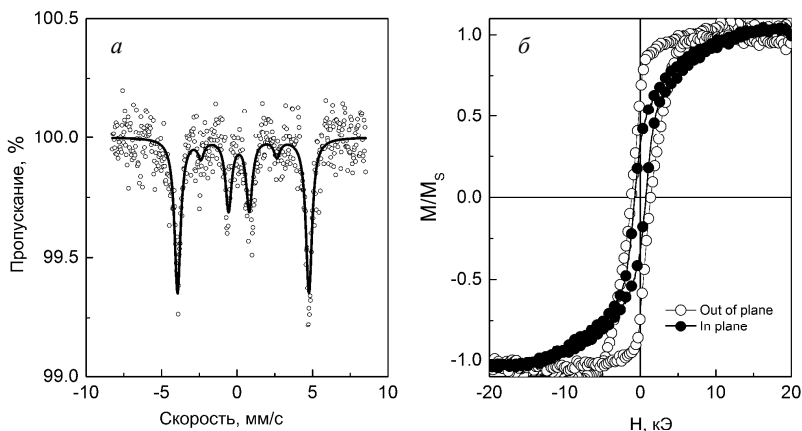


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр пропускания пленки  $\text{Pd}_{53}\text{Fe}_{47}$  (а) и магнитные петли гистерезиса (б), измеренные при приложенном поле перпендикулярно (out of plane) и параллельно (in plane) плоскости пленки  $\text{Pd}_{53}\text{Fe}_{47}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Futamoto M. et al.* Growth of  $L10$ -ordered crystal in FePt and FePd thin films on MgO (001) substrate // *AIP Advances*. – 2016. – Т. 6. – No. 8. – С. 085302.

**Pasynkov M.V., Yanilkin I.V., Vahitov I.R., Gumarov A.I., Kiiamov A.G., Zinnatullin A.L., Yusupov R.V., Tagirov L.R.** Synthesis and investigation of a thin film of the PdFe alloy with an ordered  $L1_0$ -structure

**Пасынков** Михаил Валерьевич, магистрант; mike\_p95@mail.ru;

**Янилкин** Игорь Витальевич, м.н.с.; yanilkin-igor@yandex.ru;

**Вахитов** Искандер Рашидович, инженер-проектировщик 1 категории; iskvahitov@gmail.com;

**Гумаров** Амир Илдусович, инженер-проектировщик 1 категории; amir@gumarov.ru;

**Киямов** Айрат Газинурович, м.н.с.; Airatphd@gmail.com;

**Зиннатуллин** Алмаз Линарович, магистрант; almaz.zinnatullin@gmail.com;

**Юсупов** Роман Валерьевич, с.н.с., доцент; ryusupov.kazan@gmail.com;

**Тагиров** Ленар Рафгатович, г.н.с., профессор; ltagirov@mail.ru

# Подавление фотоиндуцированного размагничивания тонких пленок $L1_0$ -FePt $_{1-x}$ Rh $_x$ с ростом содержания родия

А.В. Петров<sup>1</sup>, Р.В. Юсупов<sup>1</sup>, С.И. Никитин<sup>1</sup>,  
А.А. Валиуллин<sup>1</sup>, А.С. Камзин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург

Тонкие пленки FePt с  $L1_0$ -структурой рассматриваются как перспективные материалы для использования в магнитных устройствах хранения информации большой емкости. Большая магнитокристаллическая анизотропия  $K_u \sim 7 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup> в эпитаксиальных пленках  $L1_0$ -FePt на подложке MgO (001) задает равновесное направление намагниченности перпендикулярно плоскости пленки. Большое значение константы анизотропии, с одной стороны, позволяет уменьшить размер магнитных зерен, оставаясь вдали от суперпарамагнитного предела. С другой стороны, это требует нереалистичных значений магнитного поля для переключения намагниченности. Для уменьшения поля переключения была предложена технология термоассистированной магнитной записи (HAMR) с нагревом магнитного зерна светом до приложения магнитного поля.

Одним из способов контроля магнитных свойств тонких пленок на основе FePt является частичная замена платины на родий. Недавно методом мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии было показано, что тонкие пленки Fe(Pt $_{1-x}$ Rh $_x$ ) обнаруживают ферромагнетизм и сохраняют перпендикулярную анизотропию при комнатной температуре в диапазоне  $x < 0,34$ . Насыщенная намагниченность и объемная доля ферромагнитной фазы практически не изменялись до  $x = 0,20$  [1].

В работе представлено детальное исследование магнитооптического эффекта Керра (МОЭК) на эпитаксиальных тонких пленках FePt и FePt $_{0,84}$ Rh $_{0,16}$  до и после возбуждения фемтосекундными лазерными импульсами. Пленки были получены методом магнетронного распыления мишеней соответствующего состава на (001)-ориентированную подложку MgO. Толщина пленки составляла 20 нм.

Результаты по равновесному и времяразрешенному МОЭК были получены на экспериментальной установке, в которой в качестве источника фемтосекундных световых импульсов использовался регенеративный усилитель на Al $_2$ O $_3$ :Ti $^{3+}$  марки Legend-USP компании «Coherent». Частота следования импульсов была равна 1 кГц, центральная длина волны 800 нм, длительность импульсов 35 фс. Стационарные петли гистерезиса МОЭК обеих пленок показаны на рис. 1, а. В то время как насыщенная намагни-

ченность двух исследованных пленок практически не отличалась, насыщенный угол поворота Керра для образца  $\text{FePt}_{0,84}\text{Rh}_{0,16}$  был меньше более чем в 2 раза. Коэрцитивность пленки состава  $\text{FePt}_{0,84}\text{Rh}_{0,16}$  несколько снизилась относительно  $\text{FePt}$ , а форма петли заметно изменилась.

Значительное различие было обнаружено между двумя изученными пленками в исследованиях времяразрешенного МОЭК. Для пленки  $\text{FePt}$  при плотности энергии накачки  $8 \text{ мДж/см}^2$  насыщенный угол поворота Керра уменьшался по амплитуде в течение  $\sim 0,5$  пс на  $\sim 65\%$  от его исходной величины (рис. 1, б). В идентичных условиях значение угла Керра для образца  $\text{FePt}_{0,84}\text{Rh}_{0,16}$  изменялось не более чем на  $5\%$ . Это указывает на тот факт, что примесь родия делает тонкие пленки  $L1_0\text{-FePt}$  значительно более устойчивыми по отношению к сверхбыстрому фотоиндуцированному размагничиванию.

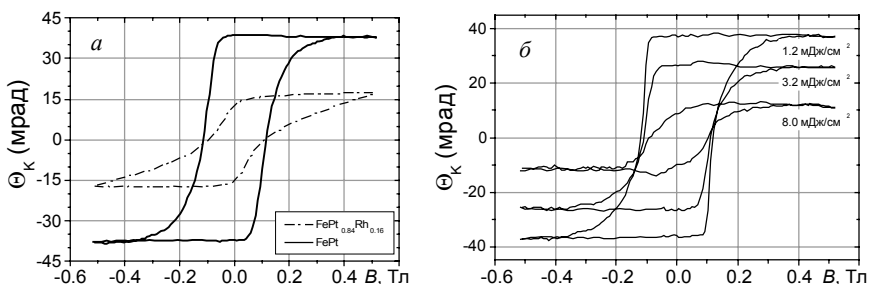


Рис. 1. Полевые зависимости МОЭК пленок  $L1_0\text{-FePt}$  и  $\text{FePt}_{0,84}\text{Rh}_{0,16}$  на подложке (001)- $\text{MgO}$  (а); петли гистерезиса пленки  $L1_0\text{ FePt}$  через 0,6 пс после импульсного фотовозбуждения с различными энергиями накачки (б)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Валиуллин А.А. и др. Исследования фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик в тонких пленках  $\text{FePt}_{1-x}\text{Rh}_x$  фазы  $L1_0$  // Изв. РАН: Сер. физ. – 2015. – Т. 79. – № 8. – С. 1129–1131.

**Petrov A.V., Yusupov R.V., Nikitin S.I., Valiullin A.A., Kamzin A.S.** Suppression of the Photoinduced Demagnetization of  $L1_0\text{-FePt}_{1-x}\text{Rh}_x$  Thin Films with Rhodium Content Increase

**Петров** Андрей Вячеславович, аспирант; flypetrov@yandex.ru;

**Юсупов** Роман Валерьевич, с.н.с.; Roman.Yusupov@kpfu.ru;

**Никитин** Сергей Иванович, директор Института физики КФУ; Sergey.Nikitin@kpfu.ru;

**Валиуллин** Альберт Айзатович, м.н.с.; fess98@rambler.ru;

**Камзин** Александр Сергеевич, с.н.с.; kamzin@mail.ru

# Антиферромагнитный топологический изолятор $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$

Е.К. Петров

*Томский государственный университет, г. Томск*

Последнее десятилетие в физике конденсированного состояния знаменуется значительным интересом к топологически нетривиальным фазам. Особенно актуальными в этой области являются исследования, направленные на поиск и изучение материалов, в которых возможна реализация квантового аномального эффекта Холла. Такие материалы являются потенциальной основой новой электроники, более быстродействующей и энерго-сберегающей. Одним из классов топологически нетривиальных материалов являются топологические изоляторы (ТИ) [1]. Отличительными особенностями ТИ являются наличие симметрии обращения времени и сильного спин-орбитального взаимодействия.

В 2010 г. была предложена концепция антиферромагнитного (АФМ) ТИ [2]: особой антиферромагнитно упорядоченной топологически нетривиальной фазы, в которой в силу АФМ упорядочения трансляционная симметрия и симметрия обращения времени нарушена, но сохраняется их комбинация (произведение). В объеме такого кристалла наличие АФМ-упорядочения не приводит к возникновению каких-либо значительных отличий от фазы ТИ, однако приводит к возникновению ряда интересных эффектов на поверхности.

На текущий момент в опубликованных работах упоминается всего лишь один кандидат на роль АФМ ТИ –  $\text{GdBiPt}$  [3, 4]. В настоящей работе предложено соединение, обладающее описанными выше признаками АФМ ТИ –  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ , и проведено первопринципное исследование кристаллической структура, магнитного упорядочения, магнитной анизотропии и электронной структуры объема и поверхности этого соединения. Расчеты проведены в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных плоских волн, реализованным в программном пакете VASP.

Как показало сравнение полных энергий  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  в ромбоэдрической и моноклинной фазах, энергия последней выше на 225 мэВ на формульную единицу. Следовательно,  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  кристаллизуется в ромбоэдрической кристаллической решетке (рис. 1, *a*). Рассчитанные значения параметров решетки составили  $a_{\text{rhom}} = 13,30 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 18,12^\circ$  или  $a_{\text{hex}} = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex}} = 39,24 \text{ \AA}$ .

Аналогичным образом путем сравнения полных энергий было установлено, что  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  характеризуется АФМ-упорядочением, при этом ось квантования спина лежит в плоскости (0001). Стоит отметить, что в плос-

кости (0001) магнитная анизотропия отсутствует. Отдельного внимания заслуживает то, что описанный тип магнитной анизотропии в  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  реализуется исключительно за счет диполь-дипольного взаимодействия. Без учета диполь-дипольного вклада энергетически выгодной является ось квантования спина [0001].

Зонная структура объема  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  (рис. 1, б) типична для полупроводников и имеет непрямую энергетическую щель порядка 250 мэВ. Анализ орбитального состава краев энергетической щели показывает, что она является инвертированной. К аналогичному результату приводит расчет  $Z_2$ -инварианта и анализ зонной структуры при различных значениях константы спин-орбитального взаимодействия. Таким образом,  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  является АФМ ТИ.

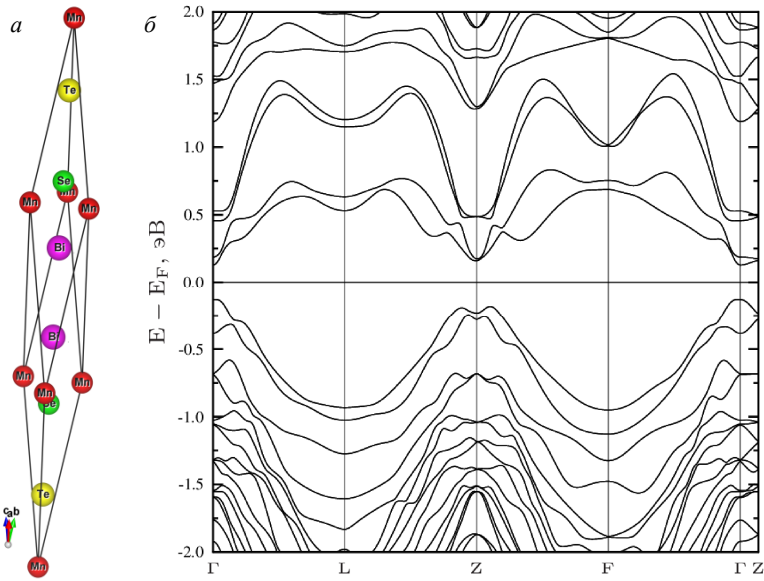


Рис. 1. Элементарная ячейка  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  в ромбоэдрической кристаллической структуре (а); зонная структура объема  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  (б)

Прямым следствием наличия инвертированной энергетической щели в объеме  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  является наличие бесщелевых поверхностных состояний. В силу того, что  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  намагничен в плоскости (0001), эти состояния не разрушаются, и точка Дирака смещается в направлении, перпендикулярном оси квантования спина.

Образование и эволюция поверхностных состояний можно проследить, изучая зонную структуру тонких пленок различной толщины (рис. 2). Видно, что бесщелевое поверхностное состояние начинает формироваться при толщине пленки в 5SL и формируется окончательно при 7SL.

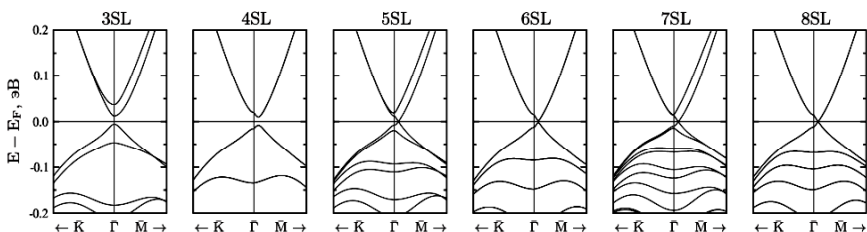


Рис. 2. Зонные структуры тонких пленок  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  при различной толщине. Сверху указана толщина пленки в семислойных блоках (3SL – три семислойных блока, 4SL – четыре и т.д.)

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  является АФМ ТИ. Однако в силу того, что ось квантования спина в этом материала лежит в плоскости (0001), реализация квантового аномального эффекта Холла в этом материале не представляется возможной. Тем не менее полученные результаты представляют интерес для дальнейших исследований свойств материалов этого класса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hasan M.Z., Kane C.L.* Colloquium: Topological insulators // *Reviews of Modern Physics.* – 2010. – V. 82. – No. 4. – P. 3045.
2. *Mong R.S.K., Essin A.M., Moore J.E.* Antiferromagnetic topological insulators // *Physical Review B.* – 2010. – V. 81. – No. 24. – P. 245209.
3. *Müller R.A. et al.* Magnetic structure of GdBiPt: A candidate antiferromagnetic topological insulator // *Physical Review B.* – 2014. – V. 90. – No. 4. – P. 041109.
4. *Li Z. et al.* Electronic structure of the antiferromagnetic topological insulator candidate GdBiPt // *Physical Review B.* – 2015. – V. 91. – No. 23. – P. 235128.

**Petrov E.K.** Antiferromagnetic topological insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$

**Петров Евгений Константинович**, аспирант; eg901petrov@gmail.com



## Комплексный анализ межзатомных взаимодействий в многослойных наноструктурах $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}$

Я.А. Пешков, Ю.А. Юраков, В.В. Логачёв,  
К.А. Барков, А.Н. Лукин, Э.П. Домашевская

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

Интерес к материалам с гигантским магнетосопротивлением (ГМС) и спин-зависимым электронным туннелированием за последние годы значительно возрос из-за многих новых промышленных применений многослойных наноструктур (МНС), приведших к развитию спинтроники и изучению нанокompозитных систем, содержащих магнитные и немагнитные фазы [1]. Такими материалами являются МНС  $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_m$  – I и  $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}]_m$  – II, где индекс  $m$  – это число бислоев «металлсодержащий композитный слой + кремниевая прослойка». В качестве ферромагнитного слоя используется композит металл – диэлектрик, состав которого находится до порога перколяции.

Магнитные и электрические свойства МНС определяются их структурой и межфазными взаимодействиями между слоями. В работе [2] была предложена общая модель, предполагающая чередование слоев сферообразных плотноупакованных металлических (Co–Fe–Zr) и металлоидных кластеров (Al–O) с прослойками аморфного гидрированного кремния  $a\text{-Si:H}$ . В данной работе получены дифракционные картины, ИК-спектры и Si  $L_{2,3}$  ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры (УМРЭС) МНС–I и МНС–II.

Два типа МНС были получены ионно-лучевым распылением в плазме аргона. В качестве подложек использовались пластины монокристалла кремния Si(100). Количество бислоев  $m = 100$  в МНС–I и  $m = 120$  в МНС–II. Толщина металлсодержащего слоя составляла 3,5 нм, а толщина полупроводниковой прослойки 3,4 нм в обеих МНС.

Для исследований методом рентгеновской дифракции использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН–4М с излучением  $\text{CoK}_\alpha$ . Регистрация ИК-спектров на отражение проводилась методом нарушенного полного внутреннего отражения на фурье-спектрометре VERTEX–70.

Эмиссионные Si  $L_{2,3}$  спектры (рис. 1) были получены на лабораторном ультрамягком рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500. Спектры возбуждались электронами с энергиями от 1 до 6 кэВ, средняя длина пробега которых составляет от 10 до 120 нм соответственно. Для качественного и количественного анализа фазового состава образцов про-

дилось математическое моделирование экспериментальных спектров с использованием ранее отснятых в нашей лаборатории и известных в литературе эталонных спектров элементов и соединений.

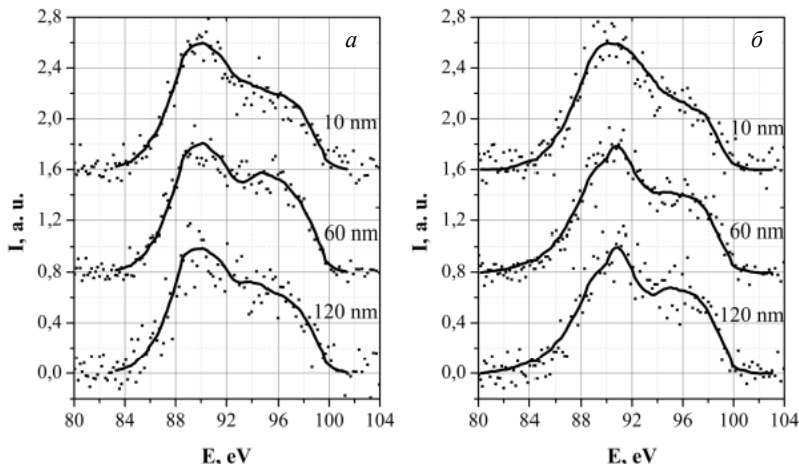


Рис. 1. Si  $L_{2,3}$  ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры МНС-I (а) и МНС-II (б) (точки – экспериментальный спектр, сплошная линия – модельный спектр)

После моделирования спектров МНС с использованием эталонных спектров мы получили сведения о составе кремниевых прослоек на трёх глубинах анализа (таблица). Исследования МНС методом УМРЭС показали межфазовые взаимодействия внутри металлосодержащего слоя и на интерфейсах металлосодержащий слой – кремниевая прослойка.

**Фазовый состав кремниевых прослоек МНС  
по результатам моделирования Si  $L_{2,3}$ -спектров**

Глубина анализа, нм	Фазовый состав, %						
	МНС-I				МНС-II		
	CoSi	SiO <sub>2</sub> :H	SiO <sub>0,47</sub> :H	<i>a</i> -Si:H	FeSi	SiO <sub>0,47</sub> :H	SiO <sub>2</sub> :H
10	35	–	65	–	20	80	–
60	42	25	–	33	60	30	10
120	47	18	–	35	65	15	20

Вследствие образования существенного количества силицидов железа и кобальта, имеющих металлический тип проводимости, вклад диэлектрической компоненты в транспортные процессы должен падать из-за объедине-

ния металлических гранул в цепочки, приводящих к снижению удельного электрического сопротивления МНС.

При этом, по данным ИК-спектроскопии, частицы твердого раствора металлсодержащих слоев находятся частично в окисленном состоянии. Выявлено наличие сложного фазового состава пограничных областей из наноферритов ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), оксида  $\text{ZrO}_2$  и силиката  $\text{ZrSiO}_4$  циркония, моносилицидов ( $\text{CoSi}$ ,  $\text{FeSi}$ ) вокруг металлических частиц и присутствие  $a\text{-Si:H}$  в пограничном слое, что обуславливает транспорт электронов по локализованным состояниям в наноструктурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Frederic Aguesse, Anna-Karin Axelsson, Matjaz Valant, Neil McN. Alford.* Enhanced magnetic performance of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  multilayer nanostructures with a  $\text{SrTiO}_3$  ultra-thin barrier layer // *Scripta Materialia* – 2012. – No. 67. – P. 249–252.
2. *Dyadkina E.A., Vorobyov A.A., Ukleev V.A.* Morphology, magnetic and conductive properties of heterogeneous layered magnetic structures  $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{36}$  // *JETF*. – 2014. – No. 145. – P. 472–480.

---

**Peshkov Ya.A., Yurakov Yu.A., Logachev V.V., Barkov K.A., Lukin A.N., Domashevskaya E.P.** A comprehensive analysis of interatomic interactions in multilayer nanostructures  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}$  and  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si}$

**Пешков** Ярослав Анатольевич, студент; tangar77@mail.ru;

**Юраков** Юрий Алексеевич, профессор; yurakov@phys.vsu.ru;

**Логачёв** Владимир Владимирович, аспирант; logachev.forwork@gmail.com;

**Барков** Константин Александрович, аспирант; barkov@phys.vsu.ru;

**Лукин** Анатолий Николаевич, доцент; alukin@phus.vsu.ru;

**Домашевская** Эвелина Павловна, зав. каф.; ftt@phys.vsu.ru

# Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ \*

М.В. Пичкалёва, Е.Е. Тимофеева

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Томского государственного университета, г. Томск

Сплавы Гейслера с эффектом памяти формы (ЭПФ), такие, как  $\text{NiMnGa}$ , являются перспективными материалами для применения в качестве актюаторов, так как способны испытывать большие обратимые деформации, а также обладают высокими температурами мартенситных превращений (МП). Недостатком таких материалов является хрупкость в поликристаллическом состоянии [1]. Поэтому исследования в этом направлении часто проводятся на монокристаллах  $\text{NiMnGa}$ . Большинство работ сосредоточены на магнитных характеристиках монокристаллов  $\text{NiMnGa}$  и слабо описывают механические свойства, которые являются основными при создании высокотемпературных актюаторов. Поэтому целью данной работы является исследование закономерностей МП при охлаждении/нагреве в свободном состоянии и под нагрузкой при проявлении ЭПФ и сверхэластичности (СЭ) в монокристаллах  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  (ат.%) в исходном состоянии после роста.

Монокристаллы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  (ат.%) выращены методом Бриджмена. Данный химический состав был выбран в связи с тем, что механические свойства исследуемых монокристаллов проявляются при высоких температурах в широком диапазоне. Для данного исследования была выбрана высокопрочная ориентация [001] с максимальным теоретическим значением деформации превращения  $\varepsilon_{\text{rev}} = 5,9\%$ .

Экспериментально показано, что в исследуемых монокристаллах наблюдается одностадийное МП. При охлаждении/нагреве в свободном состоянии образуется самоаккомодирующая структура мартенсита, и образец не изменяет своих размеров. Значения температур начала и конца прямого и обратного МП:  $M_s = (340 \pm 1) \text{ K}$ ,  $M_f = (313 \pm 1) \text{ K}$ ,  $A_s = (322 \pm 1) \text{ K}$ ,  $A_f = (345 \pm 1) \text{ K}$ . Температурные интервалы прямого и обратного превращений и термический гистерезис:  $\Delta_1 = M_s - M_f = 27 \text{ K}$ ;  $\Delta_2 = A_f - A_s = 23 \text{ K}$ ;  $\Delta T = A_f - M_s = 10 \text{ K}$ .

При охлаждении до  $T = M'_s$  в условиях приложенных напряжений  $\sigma = 6\text{--}230 \text{ МПа}$  происходит рост благоприятно ориентированного по отно-

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-19-10250.

шению к внешней нагрузке варианта мартенсита, что сопровождается изменением длины образца. При нагреве до температуры  $A'_s$  начинается обратное МП, и накопленная в процессе превращения деформация возвращается, то есть реализуется ЭПФ. С ростом напряжений обратимая деформация возрастает, максимальная величина ЭПФ составляет  $\varepsilon_{rev} = 3,5\%$  при  $\sigma = 40$  МПа. С последующим увеличением напряжений величина обратной деформации не изменяется (рис. 1).

МП под нагрузкой характеризуются широкими температурными интервалами прямого  $\Delta_1 = 45$  К и обратного  $\Delta_2 = 54$  К превращений, по сравнению с МП в свободном состоянии. Используя термодинамическое описание, можно сказать, что интервалы МП пропорциональны обратной энергии. Следовательно, в монокристаллах  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  (ат.%) накапливается большая обратимая энергия при развитии прямого МП, которая способствует обратному МП. Рассеянная энергия характеризуется величиной гистерезиса, который является узким и составляет  $\Delta T = 13$  К.

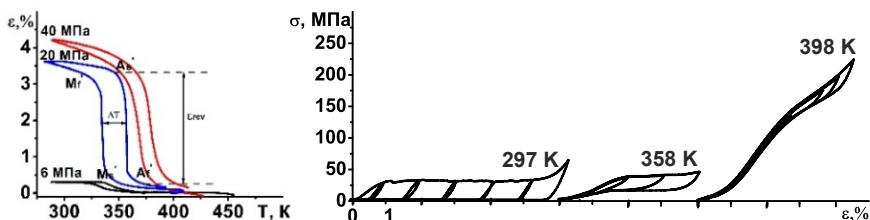


Рис. 1. Кривые зависимости  $\varepsilon(T)$  и  $\sigma(\varepsilon)$  в монокристаллах  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  (ат.%) в состоянии после роста

Исследование ЭПФ при нагрузке/разгрузке в изотермических условиях при  $T < M_s$  позволяет получить максимальную величину обратимой деформации  $\varepsilon_{rev} = 5\%$  (рис. 1), которая больше величины ЭПФ, полученной способом, описанным выше. Такое различие деформаций связано с тем, что в ходе МП при охлаждении/нагреве под нагрузкой может образовываться не только ориентированный мартенсит, но и самоаккомодирующая структура, что приводит к малой обратимой деформации. За счет увеличения напряжений при постоянной температуре  $T < M_s$  удается переориентировать самоаккомодирующую структуру и получить большую объемную долю ориентированного мартенсита, поэтому величина ЭПФ больше.

При нагрузке/разгрузке выше температуры  $A_f$  наблюдается эффект СЭ. Монокристаллы  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  (ат.%) после роста, по сравнению с монокристаллами другого химического состава  $Ni_{53}Mn_{25}Ga_{22}$  (ат.%) в исходном состоянии [2], являются более пластичными. Механический гистерезис при развитии СЭ слабо зависит от температуры и составляет  $\Delta\sigma = 24$  МПа.

С ростом температуры критические напряжения растут в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса:  $\alpha = d\sigma/dT = -\Delta S/\Delta\varepsilon$ , где  $\sigma$  – критические напряжения;  $T$  – температура МП;  $\Delta S$  – изменение энтропии;  $\Delta\varepsilon$  – изменение деформации. СЭ развивается до  $T = 423$  К, таким образом, интервал СЭ составляет  $\Delta T_{СЭ} = 65$  К (рис. 1). В интервале развития СЭ возрастает коэффициент деформационного упрочнения  $\theta = d\sigma/dT$  от 0,19 до 6,85 ГПа. Несмотря на различие обратимой деформации, зависимости  $M'_s(\sigma)$  и  $\sigma_{cr}(T)$ , рассчитанные по кривым  $\varepsilon(T)$  и  $\sigma(\varepsilon)$  соответственно, совпадают (рис. 2).

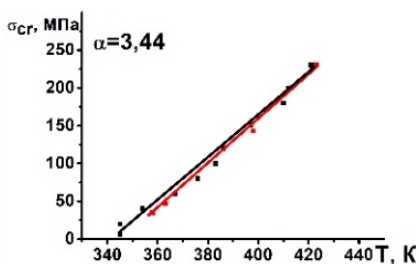


Рис. 2. Зависимость критических напряжений от температуры в монокристаллах  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  (ат.%) после роста

Таким образом, экспериментально показано, что монокристаллы  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  (ат.%) в исходном состоянии после роста способны испытывать обратимые деформации до 5 % при высоких температурах до  $T = 423$  К и могут быть использованы в качестве материалов для высокотемпературных актюаторов.

Авторы выражают благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко и д.ф.-м.н. Ю.И. Чумлякову.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Ховайло В.В. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. – 2003. – Т. 173. – №. 6. – С. 577–608.
2. Пичкалёва М.В., Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. Эффект памяти формы и сверхэластичность в монокристаллах  $NiMnGa$  // Сб. материалов XV Российской науч. студенч. конф. – 2016. – С. 63–65.

**Pichkaleva M.V., Timofeeva E.E.** Shape memory effect and superelasticity in [001]-oriented  $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$  single crystals

**Пичкалёва** Мария Владимировна, магистрантка; mariska\_713@mail.ru;  
**Тимофеева** Екатерина Евгеньевна, с.н.с.; katie@sibmail.com

## Анализ микроструктуры порошкообразного продукта, полученного плазмодинамическим методом, в системе Ti–B\*

С.О. Погорелова, А.Р. Насырбаев, Д.С. Никитин

Томский политехнический университет, г. Томск

В последнее время различные бориды переходных металлов с температурой плавления выше 3000 °С привлекают широкое внимание для ряда технологических применений, включая экстремальные космические и аэрокосмические применения, применения в медицине, металлургии, машиностроении, атомной энергетике, благодаря своей превосходной комбинации свойств, таких, как высокая твердость, износостойкость, высокая тепловая и электрическая проводимость [1–3]. В связи с этим повышается актуальность синтеза таких боридов, как моноборид титана (TiB) и диборид титана (TiB<sub>2</sub>).

Одним из возможных путей получения боридов титана является прямой динамический синтез в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы из аморфного порошка бора (B) и кристаллического титана (Ti). Было проведено четыре эксперимента при различном массовом соотношении прекурсоров Ti:B (26,7:73,3; 45,5:54,5; 61,1:38,9; 86,4:13,6). После сбора продукт без предварительной обработки был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) и произведен количественный рентгеноструктурный анализ. Наибольшее (96,2 %) содержание TiB<sub>2</sub> было обнаружено в эксперименте с соотношением прекурсоров Ti:B 45,5:54,5 и наименьшее (86,8 %) в эксперименте с Ti:B 86,4:13,6.

Для данных экспериментов результаты просвечивающей электронной микроскопии для образцов с минимальным содержанием диборида титана и максимальным содержанием TiB<sub>2</sub> приведены на рис. 1. По характерным скоплениям видно, что продукт состоит из кристаллических объектов размерами до 100 нм с узкой шириной распределения по размерам. В соответствии с ТЕМ-изображением в светлом поле порошки в основном включают два типа частиц: кубические кристаллы и призматические кристаллы с основанием в форме шестиугольника или двенадцатиугольника. Кубические кристаллы соответствуют пространственной группе *Fm3m* фазы борида титана TiB кубической сингонии. Второму типу частиц соответствует пространственная группа *R6/mmm* гексагональной сингонии. Внешний вид кристалла данной пространственной группы включает в себя различные формы, в том числе гексагональные и дигексагональные призмы и пирамиды.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00049).

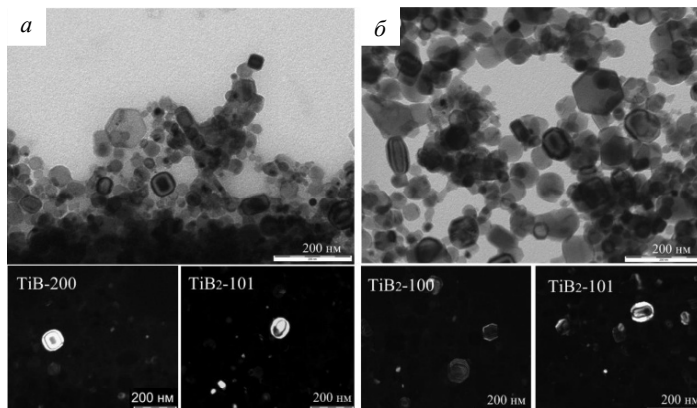


Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия образца с минимальным (а) и максимальным (б) содержанием диборида титана

Оба порошка состоят в большей степени из гексагональных частиц. Порошок с меньшим содержанием диборида титана, помимо гексагональных частиц, содержит частицы кубической формы, характерные для моноборида титана.

Таким образом, был произведен плазмодинамический синтез нанодисперсного порошка диборида титана при различном массовом соотношении прекурсоров. Было идентифицировано разнообразие кристаллических фаз в продуктах системы Ti–B. Синтезированный порошок состоит из гексагональных и кубических частиц, которые были идентифицированы как борид титана и диборид титана соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Andrievski R.* Nanostructured titanium, zirconium and hafnium diborides: the synthesis, properties, size effects and stability // *Russ. Chem. Rev.* – 2015. – V. 84. – P. 540–554.
2. *Zou A.B., Hyang C., Song J., et al.* Mechanical properties and microstructure of TiB<sub>2</sub>-TiC composite ceramic cutting tool material // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 35. – P. 1–9.
3. *Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E.* Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics // *Int. Mater. Rev.* – 2012. – V. 57. – P. 61–72.

**Pogorelova S.O., Nassyrbayev A.R., Nikitin D.S.** Analysis of the microstructure of the powdered product obtained by plasmodynamic method in the Ti–B system

**Погорелова** Софья Олеговна, студентка; sop2@tpu.ru;

**Насырбаев** Артур Ринатович, студент; am1@tpu.ru;

**Никитин** Дмитрий Сергеевич, аспирант; nikitindmsr@yandex.ru



# Сверхэластичность в закаленных монокристаллах сплава FeMnAlNi\*

В.В. Поклонов

Томский государственный университет, г. Томск

Известно, что интерметаллиды на основе NiTi в настоящее время являются наиболее коммерчески доступными материалами для практического применения сверхэластичности (СЭ), однако они имеют высокую стоимость. Сплавы на основе Fe, испытывающие мартенситные превращения (МП), обладают низкой стоимостью и высокой пластичностью. Они не имеют атомного порядка, обладают очень широким гистерезисом и большими объемными деформациями, и, как следствие, МП является нетермоупругим и СЭ отсутствует. Авторами работы [1] было обнаружено, что сплав FeMnAlNi испытывает термоупругие МП и обладает СЭ с прочностью при растяжении до 1 ГПа. Уникальность сплава FeMnAlNi – слабая зависимость напряжений  $\sigma_{кр}$ , необходимых для начала развития МП под нагрузкой, от температуры, которая, как полагают, связана с малым изменением энтропии превращения [1], и необычный механизм термоупругого  $\alpha$ - $\gamma'$ -МП. В [001]-монокристаллах Fe<sub>43,5</sub>Mn<sub>34</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>7,5</sub> при деформации растяжением обнаружена СЭ до 3,5 % в температурном интервале 440 К и малая температурная зависимость  $\sigma_{кр}$ , характеризующаяся величиной  $\alpha^{[001]} = d\sigma_{кр}/dT = 0,54$  МПа/К [2]. В работе [3] на [123]-монокристаллах Fe<sub>43,5</sub>Mn<sub>34</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>7,5</sub> при деформации растяжением СЭ составляет до 7,8 %. В [001]- и [123]-кристаллах при деформации растяжением теоретическая величина деформации решетки  $\epsilon_0$  определяется суммой деформации сдвойникованной структуры мартенсита  $\epsilon_{CVP}$  и деформации раздвойникованием  $\gamma'$ -мартенсита  $\epsilon_{detw}$ , тогда как в [122]-кристаллах  $\epsilon_0$  определяется только деформацией  $\epsilon_{CVP}$  и  $\epsilon_0^{[122]} = \epsilon_{CVP} = 8$  % [3]. Таким образом, исследование закономерностей развития СЭ в [122]-монокристаллах Fe<sub>43,5</sub>Mn<sub>34</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>7,5</sub> (ат.%) в закаленном состоянии при растяжении представляет как фундаментальный, так и практический интерес.

Монокристаллы выращивали методом Бриджмена в среде инертного газа. После роста монокристаллы закаливали в атмосфере инертного газа Ne от 1480 К, 1 ч в воду. Ориентацию монокристаллов определяли на дифрактометре ДРОН-3. Механические свойства исследовали на испытательной машине Instron 5969 при скорости деформации  $4 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

---

\* Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Для исследования СЭ проводились два типа испытаний на растяжение: деформация до 2 % при различных температурах испытания от 298 до 493 К и эксперименты по циклированию при комнатной температуре, которые позволяют определить максимальную величину СЭ. На рис. 1 представлены результаты исследования температурного интервала развития СЭ для закаленных [122]-монокристаллов  $Fe_{43,5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7,5}$  при деформации растяжением. Видно, что с ростом температуры испытания происходит линейный рост  $\sigma_{кр}$ , который описывается соотношением Клапейрона – Клаузиуса [4], с коэффициентом  $\alpha^{[122]} = 0,7$  МПа/К. Значение величины  $\alpha^{[122]}$  сравнимы с величиной  $\alpha^{[001]}$ , полученной в работе [2]. Также с ростом температуры испытания происходит изменение механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ : при температуре 298 К  $\Delta\sigma = 200$  МПа, а при увеличении температуры испытания до 493 К  $\Delta\sigma$  составляет 280 МПа.

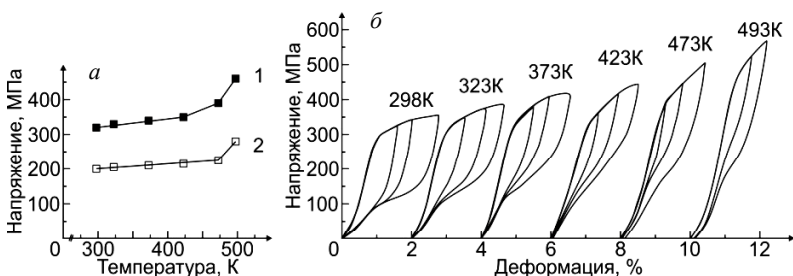


Рис. 1. Температурная зависимость: *а* – критических напряжений  $\sigma_{кр}$  (кр. 1) и механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  (кр. 2); *б* – интервала развития СЭ в закаленных [122]-монокристаллах  $Fe_{43,5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7,5}$  при деформации растяжением

На рис. 2, *а* представлены  $\sigma(\varepsilon)$  кривые при комнатной температуре для закаленных [122]-монокристаллов  $Fe_{43,5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7,5}$  при деформации растяжением. Уровень напряжений на кривых  $\sigma(\varepsilon)$  остается низким в области плато, а при достижении деформации 3,5 % значительно возрастает коэффициент деформационного упрочнения  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ , что свидетельствует, по видимому, об активации нескольких систем мартенситного вариант-вариантного взаимодействия [1]. Максимальное значение СЭ при заданной величине деформации 5 % оказывается равной 4 %. При увеличении заданной деформации выше 5 % происходит хрупкое разрушение образца. Максимальное значение СЭ ограничивается пластичностью кристалла и не достигает величины  $\varepsilon_0$ . Из рис. 2, *б* видно, что значение механического гистерезиса при заданной величине деформации 2 % составляет  $\Delta\sigma = 200$  МПа, а при  $\varepsilon = 5$  % увеличивается до 255 МПа. Величина  $\Delta\sigma$  в [122]-монокристаллах равна величине, полученной в работе [3] для кристаллов, ориентированных вдоль направления [123].

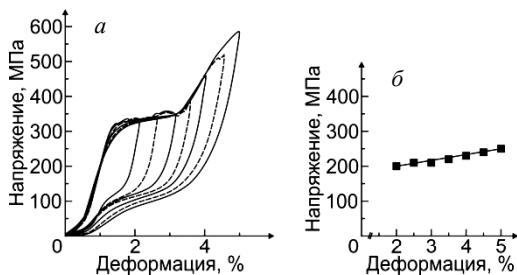


Рис. 2. Кривые  $\sigma(\epsilon)$  (а) и зависимость механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  от деформации (б) при температуре 298 К для закаленных [122]-монокристаллов  $\text{Fe}_{43,5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7,5}$  при деформации растяжением

Таким образом, в закаленных [122]-монокристаллах  $\text{Fe}_{43,5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7,5}$  при деформации растяжением, в которых  $\epsilon_0$  определяется только деформацией  $\epsilon_{\text{СВР}}$  и раздвойникового мартенсита не происходит, наблюдается температурная зависимость  $\sigma_{\text{кр}}$  с малым коэффициентом  $\alpha = 0,7$  МПа/К, что позволяет данному материалу проявлять СЭ в широком температурном интервале с почти температурно-инвариантным уровнем напряжений. Величина  $\Delta\sigma$  в [122]-кристаллах оказывается меньше, чем в [001]-кристаллах, и это связано с влиянием внешних напряжений на процессы раздвойникового мартенсита в [001]-кристаллах и его отсутствием в [122]-кристаллах. Максимальное значение СЭ в [122]-кристаллах при комнатной температуре составляет 4 %.

Работа выполнена под руководством д.ф.-м.н. Ю.И. Чумлякова и д.ф.-м.н. И.В. Киреевой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Omori T. et al.* Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys // *Science*. – 2011. – V. 333. – P. 68–71.
2. *Tseng L.W. et al.* Superelastic response of a single crystalline FeMnAlNi shape memory alloy under tension and compression // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 89. – P. 374–383.
3. *Tseng L.W. et al.* Effects of crystallographic orientation on the superelastic response of FeMnAlNi single crystals // *Scripta Materialia*. – 2016. – V. 116. – P. 147–151.
4. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape memory materials. – Cambridge University Press., 1998. – 284 p.

**Poklonov V.V.** Superelasticity in quenched single crystals of FeMnAlNi alloy

**Поклонов Вячеслав Вадимович**, аспирант; poklonov\_vyacheslav@mail.ru

# Влияние ориентации на функциональные свойства в монокристаллах FeNiCoAlTa при растяжении

К.А. Реунова

Томский государственный университет, г. Томск

В сплавах на основе железа термоупругий характер мартенситного превращения (МП) обусловлен выделением наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы [1–3]. Известно, что величина обратимой деформации в сплавах, испытывающих термоупругие МП, зависит от способа деформации, ориентации кристалла или зерна относительно внешней нагрузки. Общая деформация превращения при МП определяется как сумма деформаций: деформации с образованием сдвойникового варианта мартенсита  $\varepsilon_{CVP}$  и деформации раздвойникованием  $\varepsilon_{detw}$ , которая приводит к увеличению обратимой деформации превращения в ориентациях, где  $\varepsilon_{detw} \neq 0$ . Для того чтобы проверить зависимость деформации превращения от ориентации и способа деформации, необходимы исследования на монокристаллах. Поэтому в настоящей работе влияние ориентации на величину  $\varepsilon_0$  изучали на монокристаллах сплава Fe–28 % Ni–17 % Co–11,5 % Al–2,5 % Ta (ат.%), испытывающих термоупругое  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП после старения при  $T = 973$  К в течение 0,5 ч, после которого размер частиц  $\gamma'$ -фазы  $d < 3$  нм. Для исследования величины  $\varepsilon_0$  были выбраны три ориентации: [001], [011] и [123]. В [001]-ориентации  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{CVP}$ , так как  $\varepsilon_{detw} = 0$ , а в [011]- и [123]-направлениях  $\varepsilon_0$  определяется суммой  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{CVP} + \varepsilon_{detw}$  (табл. 1) [1, 2]. Такой выбор ориентации позволяет выяснить влияние  $\varepsilon_{detw}$  на величину обратимой деформации в изотермических процессах и на величину механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ .

Таблица 1

**Значения деформации превращения при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП для ориентаций: [001], [011] и [123] в сплаве Fe–28 % Ni–17 % Co–11,5 % Al–2,5 % Ta (ат.%)**

Ориентация	$\varepsilon_0, \%$	$\varepsilon_{CVP}, \%$	$\varepsilon_{detw}, \%$
[001]	8,7	8,7	0
[011]	8,7	4,1	4,6
[123]	6,3	5,6	0,7

При исследовании температурной зависимости электрического сопротивления на кривой зависимости  $\rho(T)$   $\gamma$ - $\alpha'$ -МП не обнаружено в температурном интервале от 77 до 400 К. Следовательно, температуры  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП лежат ниже температуры жидкого азота. Для экспериментального подтверждения развития термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП в монокристаллах сплава

FeNiCoAlTa была исследована температурная зависимость  $\sigma_{кр}(T)$ . Анализ температурной зависимости  $\sigma_{кр}(T)$  показал, что температурный интервал образования мартенсита под нагрузкой  $\Delta T_{SIM}$ , температура  $M_d$ ,  $\sigma_{кр}(M_d)$ , напряжения для образования мартенсита под нагрузкой  $\sigma_{кр}$ , величина  $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$ , величина  $\epsilon_{C\Omega}$  и величина механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  зависят от ориентации (табл. 2). Наименьшее значение напряжений  $\sigma_{кр}$  при  $T = 77$  К и величины  $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$  наблюдается в [001]-ориентации. Из соотношения Клапейрона – Клаузиуса

$$d\sigma_{кр}/dT = -\Delta H/\epsilon_0 T_0, \quad (1)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП,  $\epsilon_0$  – деформация решетки, зависящая от ориентации кристалла,  $T_0$  – температура химического равновесия фаз, следует, что величина  $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$  определяется величиной деформации решетки  $\epsilon_0$  для различных ориентаций. Теоретическая оценка отношений  $\epsilon_0^{[001]}/\epsilon_0^{[011]}$  в случае, когда  $\epsilon_0$  определяется  $\epsilon_{CVP}$ , равна  $\epsilon_0^{[001]}/\epsilon_0^{[011]} = 2,1$ ; если предположить, что  $\epsilon_0 = \epsilon_{CVP} + \epsilon_{detw}$ , то отношение  $\epsilon_0^{[001]}/\epsilon_0^{[011]} = 1$ . Экспериментальное отношение величины  $\alpha^{[011]}/\alpha^{[001]} = 2,1$  совпадает с отношением, когда деформация  $\epsilon_0$  определяется деформацией  $\epsilon_{CVP}$ . Аналогичная ситуация наблюдается для отношений  $\epsilon_0^{[001]}/\epsilon_0^{[123]}$  и  $\epsilon_0^{[011]}/\epsilon_0^{[123]}$ . Таким образом, ориентационная зависимость величины  $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$  определяется деформацией  $\epsilon_{CVP}$  для соответствующей ориентации.

Т а б л и ц а 2

**Значения деформаций превращения при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП для ориентаций: [001], [011] и [123] в сплаве Fe–28 % Ni–17 % Co–11,5 % Al–2,5 % Ta (ат.%)**

Ориентация	$\Delta T_{SIM}$ , К	$T(M_d)$ , К	$\sigma_{кр}(M_d)$ , МПа	$\sigma_{кр}(77 \text{ К})$ , МПа	$\epsilon_{C\Omega}$ , %	$\Delta\sigma$ , МПа	$\alpha_{экспер}$ , МПа/К
[001]	218	295	878	405	7,7	250	2,1
[011]	76	155	1060	720	2	370	4,4
[123]	88	175	900	575	2,1	450	3,3

Изотермические эксперименты по циклированию показали, что в [001]-кристаллах  $\epsilon_{C\Omega} = 7,7$  % имеет максимальное значение, которое оказывается близким к теоретической величине деформации решетки  $\epsilon_0 = 8,7$  %. При этом  $\sigma(\epsilon)$ -кривая характеризуется механическим гистерезисом  $\Delta\sigma = 250$  МПа, который с увеличением числа циклов остается неизменным. В отличие от [001]-кристаллов, в [011]- и [123]-ориентациях величина  $\epsilon_{C\Omega}$  оказывается меньше, чем теоретическая величина деформации решетки  $\epsilon_0$ , и в этих кристаллах с увеличением числа циклов наблюдается рост механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ . При деформации больше  $\epsilon_{зад} = 2$  % в [011]- и [123]-ориентациях  $\Delta\sigma$  становится больше, чем  $\sigma_{кр}$  для образования мартенсита

под нагрузкой, что приводит к подавлению получения совершенной петли сверхэластичности. Увеличение механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  в [011]- и [123]-ориентациях обусловлено вкладом деформации  $\epsilon_{detw}$ .

Итак, экспериментальные исследования на монокристаллах сплава Fe–28 % Ni–17 % Co–11,5 % Al–2,5 % Ta (ат.%) показали, что максимальная величина  $\epsilon_{CS}$  и минимальная величина  $\Delta\sigma$  при термоупругом  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП наблюдается в [001]-кристаллах, где  $\epsilon_{detw} = 0$ .

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. И.В. Киреевой и д.ф.-м.н. Ю.И. Чумлякову за помощь в обсуждении результатов.

#### 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. *Кокорин В.В.* Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. – Киев: Наукова думка, 1987. – 168 с.
3. *Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Тимофеева Е.Е.* Механизмы термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных монокристаллах сплавов на основе железа и никелида титана. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 240 с.

---

**Reunova K.A.** Effect of orientation on functional properties in single crystals of FeNiCoAlTa under tension

**Реунова** Ксения Андреевна, магистрантка; reunova.ksenya@mail.ru

# **Компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния сегмента шейного отдела позвоночника и протеза межпозвоночного диска**

Ю.А. Рикун<sup>1</sup>, Т.В. Чайковская<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Одной из важнейших конструкций человеческого организма является позвоночник. Его строение позволяет выполнять функции опоры и движения [1]. Подвижность позвоночника обеспечивается за счет такой важной его составляющей, как межпозвоночный диск.

В среднем и пожилом возрасте нередко такие явления, как дегенеративные изменения межпозвоночных дисков (МПД), которые являются причиной болей в спине и шеи. В этом случае радикальным методом лечения является замена межпозвоночного диска имплантатом. Адекватная разработка и индивидуальный подбор имплантатов играет решающую роль в лечении человека. Неправильный выбор материалов и конструкции имплантатов может привести к ухудшению состояния костной ткани и функционированию позвоночника в целом. Использование методов компьютерного моделирования позволяют более глубоко изучить закономерности функционирования человеческого организма в норме, при патологиях и способствует разработке и подбору подходящего протеза для конкретного индивидуума.

Целью данной работы является компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния сегмента С3-С4 шейного отдела позвоночника с учетом дегградации межпозвоночного диска, а также моделирование протеза межпозвоночного диска.

Геометрическая модель сегмента С3-С4 шейного отдела позвоночника строилась на основе литературных данных экспериментально полученных размеров. Разработан и реализован алгоритм построения геометрической модели позвонка в системе ANSYS на языке APDL. Алгоритм позволяет автоматизировать процесс перестройки модели при изменении входящих параметров.

Материал компактной и губчатой костных тканей тел позвонков, материалы межпозвоночного диска, фасеточных суставов, межкостистой связки, дуг и отростков считались изотропными линейно-упругими материалами.

Дегенеративные изменения межпозвоночного диска моделировались посредством уменьшения высоты диска с 6 до 4,3 мм и увеличения его модуля упругости от 2,5 до 98 МПа в соответствии с данными работ [2, 3], что

в реальности наблюдается в результате уменьшения содержания воды в диске [1].

Геометрическая модель протеза межпозвоночного диска основана на экспериментальном образце керамического эндопротеза, разработанного в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН [4].

Исследования показали, что дегенеративные изменения межпозвоночного диска, а именно снижение его высоты и повышение модуля упругости, приводят к уменьшению подвижности позвонка С3 сегмента при сгибании.

Повышение модуля упругости межпозвоночного диска влечет смену областей локализации напряжений по Мизесу, что связано с изменением осевого характера деформирования сегмента позвоночника.

Разработан алгоритм построения геометрической модели протеза межпозвоночного диска на языке программирования ANSYS APDL. Построенная компьютерная модель предназначена для изучения поведения протеза в сегменте позвоночника при физиологических нагрузках и изучения его влияния на напряженно-деформированное состояние спинного сегмента.

Авторы выражают благодарность профессору С. П. Буяковой и профессору С. Н. Кулькову за предоставление данные для построения компьютерной модели протеза межпозвоночного диска.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Кремер Ю.* Заболевания межпозвонковых дисков: пер. с англ.; под общ. ред. проф. В. А. Широкова. – М.: МЕДпресс-информ, 2013. – 472 с.
2. *Effective modulus of the human intervertebral disc and its effect on vertebral bone stress // J. Biomechanics.* – 2016. – V. 49. – No. 7. – P. 1134–1140.
3. *Gilad I.* A Study of vertebra and disc geometric relations of the human cervical and lumbar spine // *Spine.* – 1986. – V. 11. – No. 2. – P. 154–157.
4. *Заявка* на патент № 2016147506 Российская Федерация, Эндопротеза межпозвоночного диска / С.П. Буякова, Т.Ю. Саблина, С.Н. Кульков, М.В. Григорьев. – 2016.

---

**Rikun Yu.A., Chaykovskaya T.V.** Computer modeling of the stress-strain state of the cervical spine segment and intervertebral disc prosthesis

**Рикун** Юлия Александровна, аспирантка; yulirik.93@mail.ru;

**Чайковская** Татьяна Витальевна, профессор ТГУ, с.н.с. ИФПМ СО РАН; kolmakova@ftf.tsu.ru



# Ферромагнетизм и незатухающие токи в тонкодисперсных образцах высокоориентированного пиролитического графита

М. Саад, С.И. Никитин, Д.А. Таюрский, Р.В. Юсупов

Казанский федеральный университет, Институт физики, г. Казань

В течение последних двух десятилетий большое внимание уделялось исследованиям высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и проявлениям в нем таких сильнокоррелированных состояний, как сверхпроводимость и ферромагнетизм. В работах [1, 2] сообщалось о возникновении гранулярной сверхпроводимости в образцах графита. Одним из признаков существования высокотемпературной сверхпроводимости в образцах является наблюдение недиссипативного постоянного тока, поддерживающего магнитный поток, захваченный в определенной области образца.

В последнее время было предсказано [1–3] образование плоских энергетических зон на границе между двумя слегка развернутыми друг относительно друга графитовыми листами, где собственно и может возникать сверхпроводимость (более того, сверхпроводимость может наблюдаться при температурах выше комнатной). Количество таких дефектных областей в объемном кристалле графита, очевидно, достаточно мало. Поэтому в данной работе нашим образцом для исследований являлся отожженный на воздухе тонкодисперсный порошок графита. Процедура приготовления образца была направлена на увеличение вероятности образования областей, в которых возможно возникновение сверхпроводимости. Из объемного высокоориентированного пиролитического графита путем длительного перемалывания в атмосфере особо чистого аргона был получен порошок графита с размером зерен в несколько сотен нанометров в плоскости. Полученный порошок отжигался на воздухе при 670 К в течение 24 ч, чтобы ускорить время образования искомых наноструктур.

Наиболее интересным являются результаты исследования магнитных свойств образца, отожженного на воздухе. На рис. 1 представлены в увеличенном виде кривые намагничивания образца  $M(B)$  в области малых полей. Треугольниками показана зависимость  $M(B)$  после того, как образец был охлажден от 300 до 10 К в нуле-

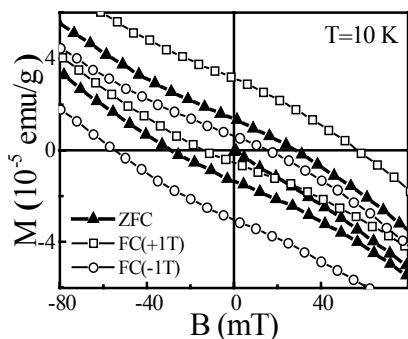


Рис. 1

вом приложенном магнитном поле (ZFC). Полученная петля гистерезиса симметрична относительно начала координат.

При охлаждении образца в магнитном поле ситуация изменяется. На рисунке квадратами и кругами обозначены кривые намагничения, измеренные при температуре  $T = 10$  К после охлаждения в магнитном поле  $+1$ Т [FC ( $+1$ Т)] и  $-1$ Т [FC ( $-1$ Т)] соответственно. Анализ показывает, что кривые намагничивания образца, охлажденного в поле (FC), смещены по вертикали относительно кривой, полученной после охлаждения в нулевом поле (ZFC), что указывает на присутствие дополнительных магнитных моментов. Качественно сходные результаты были получены на образце, охлажденном в вакууме. Для образца до отжига смещения петель гистерезиса не наблюдалось.

Исследование температурных зависимостей смещения кривых намагничивания показывает, что смещение наблюдается как минимум до температуры 350 К.

Описанное наблюдение может указывать на наличие незатухающих токов в образце, что, в свою очередь, присуще гранулярным сверхпроводникам. Отметим, что наши наблюдения, в отличие от результатов, представленных в работе [2], не требуют каких-либо манипуляций с экспериментальными данными, что делает их более убедительными и не порождает вполне обоснованных сомнений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Саад М., Гильмутдинов И.Ф., Киямов А.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2018. – Т. 107. – Вып. 1. – С. 4–46.
2. Scheike T., Böhlmann W., Esquinazi P., et al. // Adv. Mater. – 2012. – V. 24. – No. 43.
3. Esquinazi P., Heikkilä T.T., Lysogorskiy Y.V., et al. // JETP Lett. – Nov. 2014. – V. 100. – No. 5. – P. 336–339.

---

**Saad M., Nikitin S.I., Tayurskii D.A., Yusupov R.V.** Ferromagnetism and persistent currents in finely ground highly oriented pyrolytic graphite

Саад Мухаммад, аспирант; msaad797@gmail.com;

Никитин Сергей Иванович, директор Института физики; Sergey.Nikitin@kpfu.ru;

Тяурский Дмитрий Альбертович, проректор; dtayursk@gmail.com;

Юсупов Роман Валерьевич, с.н.с.; Roman.Yusupov@kpfu.ru

# Структурно-фазовые превращения в высокоазотистой аустенитной стали в процессе отжига

Ю.С. Салова

*Томский государственный университет, г. Томск*

Высокоазотистые аустенитные стали на хромомарганцевой основе были предложены как альтернатива более дорогостоящим хромоникелевым. Эти стали уже в закаленном состоянии имеют более высокие прочностные свойства по сравнению с хромоникелевыми аналогами за счет наличия в твердом растворе азота. Значительное повышение прочности аустенитных сталей возможно путем создания в них субмикроструктурных состояний и высокой плотности микродвойниковых структур различными методами интенсивной пластической деформации либо с применением термомеханических обработок [1, 2]. Высокая концентрация азота в твердом растворе приводит к существенному снижению энергии дефекта упаковки, что способствует интенсивному двойникованию в условиях пластической деформации. В работах [3–5] деформированную структуру стали подвергали отжигам в интервале  $T = 500 - 900$  °С, при которых выделяются частицы типа VN, CrN и Cr<sub>2</sub>N. Последние оказывают значительное влияние на пластичность материала, способствуя хрупкому разрушению, в то время как мелкодисперсные частицы VN и CrN оказывают положительное влияние на прочностные свойства стали.

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности рекристаллизации деформированной структуры и выделения нитридов в процессе отжига высокоазотистой аустенитной стали X17AG18Ф2 (Fe–18,25 Cr–0,17 Ni–17,5 Mn–1,4 V–0,6 N–0,1 C, вес.%). Для получения полностью аустенитного состояния образцы закаливали в воду от температуры  $T = 1200$  °С. Пластическую деформацию осуществляли многопроходной прокаткой при комнатной температуре со степенью деформации  $\varepsilon \approx 90$  %. После деформации проводили отжиги при  $T = 550$  °С (30 мин),  $T = 600$  °С (1 ч) и  $T = 700$  °С (1 ч).

Особенности структурно-фазового состояния стали после отжига представлены на рис. 1.

Как показано в [6], дефектная микроструктура высокоазотистых сталей после пластической деформации прокаткой представлена высокой плотностью микродвойников и полосами локализации деформации.

Электронно-микроскопические исследования показали, что отжиг при  $T = 550$  °С, 30 мин после деформации  $\varepsilon \approx 90$  % не приводит к рекристаллизации и интенсивному выделению нитридных фаз. Наблюдаются деформа-

ционные микродвойники по нескольким системам двойникования, тонкие пластинки  $\epsilon$ -фазы, а также полосы локализации деформации (рис. 1, *a*, *б*, *в*). Эти полосы имеют высокоугловые разориентировки с матрицей и внутреннюю структуру с наноразмерными фрагментами.

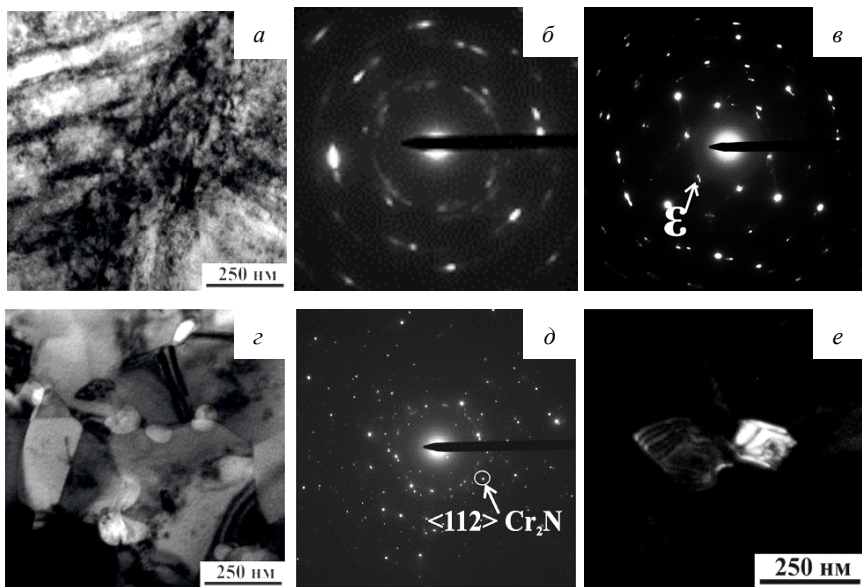


Рис. 1. Микроструктура стали X17AG18Ф2 после деформации  $\epsilon \approx 90\%$  и отжигов при  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 мин (*a*, *б*, *в*) и  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч (*з*, *д*, *е*): *a* – светлопольное изображение, *б* – соответствующая микродифракция (МД) с полосы локализации деформации; *в* – МД с  $\epsilon$ -фазы; *з* – светлопольное изображения; *д* – соответствующая МД, *е* – темнопольное изображение в рефлекс  $\text{Cr}_2\text{N}$

После отжига  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч, в структуре стали рекристаллизация не наблюдается. Обнаружены наноразмерные частицы VN и  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Плотность нитридов хрома невелика, в зернах присутствуют только отдельные частицы этой фазы. При повышенной температуре отжига  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч, в стали наблюдается рекристаллизация с интенсивным выделением мелкодисперсных и крупных частиц  $\text{Cr}_2\text{N} \approx 100\text{ нм}$  и более (рис. 1, *з*, *д*, *е*). Аустенитные зерна имеют субмикронные размеры. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии, полученные после указанного отжига, обладают повышенной хрупкостью и в процессе электролитической полировки интенсивно травятся. Это может быть связано с выделением нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

На основании структурных исследований отжиг деформированных ( $\varepsilon \approx 90\%$ ) состояний высокоазотистой аустенитной стали X17AG18Ф2 при  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч приводит к рекристаллизации с формированием субмикрористаллических зерен и интенсивному выделению нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Наличие высокой плотности этих частиц приводит к охрупчиванию материала. В процессе отжига при более низких температурах рекристаллизация не происходит, при этом выделяются мелкодисперсные частицы VN. Начальные стадии выделения нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$  реализуются при  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Litovchenko I.Yu., Akkuzin S.A., Tyumentsev A.N., et al.* Features of deformed structure of metastable austenitic steel after deformation-induced direct and reverse martensitic transformations // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1623. – P. 343–346.
2. *Litovchenko I.Yu., Akkuzin S.A., Polekhina N.A., et al.* The features of microstructure and mechanical properties of austenitic steel after direct and reverse martensitic transformations // AIP Conference Proceedings. – 2015. – V. 1683. – P. 020123-1–020123-4.
3. *Shi F., Wang L., Cui W., Liu C.* Precipitation kinetics of  $\text{Cr}_2\text{N}$  in high nitrogen austenitic stainless steel // J. Iron and Steel Research, International. – 2008. – V. 15 (6). – P. 72–77.
4. *Макаров А.В., Лучко С.Н., Шабашов В.А. и др.* Структурно-фазовые превращения и микромеханические свойства высокоазотистой аустенитной стали, деформированной сдвигом под давлением // Физика металлов и металловедение. – 2017. – Т. 8. – № 1. – С. 55–68.
5. *Дубовик Н.А.* Структура и свойства высокоазотистых сталей, подвергнутых деформационному упрочнению и дисперсионному твердению: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Томск: ИФПМ СО РАН, 1994.
6. *Литовченко И.Ю.* Закономерности и механизмы локализации деформации с переориентацией кристаллической решетки в металлических сплавах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск: ТГУ, 2003.

---

**Salova J.S.** Structure-phase transformations in high-nitrogen austenitic steel during annealing

Салова Юлия Сергеевна, студентка; [julia\\_\\_s@mail.ru](mailto:julia__s@mail.ru)

# Исследования структуры ближнего порядка в аморфных поверхностных сплавах Ti–Ta, сформированных на подложке TiNi, методом электронной дифракции\*

В.О. Сёмин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Как известно, классические объемные металлические стекла (ОМС) обладают низкой пластичностью при комнатной температуре, что приводит к появлению трещин/пор и в конечном итоге – к их хрупкому разрушению при усталостных испытаниях. Одним из способов увеличения пластичности аморфных металлов является формирование в них аморфно-нанокompозитной структуры [1], состоящей из аморфной матрицы и нанокристаллических частиц. Другим способом, реализованным в [2], приводящим к невероятно высокой пластичности (2–4 %) ОМС Cu–Zr–Al, является создание градиентной аморфной микроструктуры в его поверхностном слое, представленной областями с различной атомной плотностью, и, как впоследствии было установлено [3], с различной структурной (кластерной) организацией. Описанные выше способы могут быть реализованы путем синтеза поверхностных сплавов, основанного на методах аддитивных технологий. В частности, в [4] был сформирован поверхностный сплав на основе Ti–Ta на подложке TiNi, обладающий градиентной слоевой структурой, состоящей из чередования аморфных и нанокристаллических подслоев. Было обнаружено [5], что самый большой градиент изменения механических характеристик наблюдался именно в аморфно-нанокристаллическом подслое. Однако причины такого механического поведения сплава детально не обсуждались авторами [5]. В связи с тем, что механические свойства аморфных и аморфно-нанокристаллических сплавов напрямую зависят от их атомной структуры, целью настоящей работы являлось исследование структуры ближнего атомного порядка в аморфных поверхностных сплавах.

Способ синтеза поверхностного сплава на основе Ti–Ta на поверхности TiNi-сплава путем импульсного электронно-пучкового плавления системы пленка(Ti–Ta)/подложка(TiNi) описан в [4]. Исследования атомной структуры аморфных сплавов проводились на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) JEM 2100 и JEM 2100F (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Поскольку пространственные неоднородности

---

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

структуры в аморфных сплавах имеют размеры  $\sim 1\text{--}10$  нм, то построение функций радиального распределения атомов (ФРРА)  $G(r)$  проводилось на основе анализа нескольких (как минимум пяти) нанодифракций при размере зондового пучка  $2,4\text{--}10$  нм. Локальный элементный состав областей, с которых были получены нанодифракции, контролировался энергодисперсионным спектрометром INCA Energy (Oxford Instruments, Великобритания), установленным на ПЭМ. Для аппроксимации структурного фактора проводилась конвертация 2D-электронограммы в одномерную азимутально усреднённую интенсивность  $I(q)$  в диапазоне векторов рассеяния  $1 < q < 10 \text{ нм}^{-1}$ . Для этих целей нанодифракции проходили программную обработку в Digital Micrograph, созданную на базе Gatan Microscopy Suite.

Исследование структуры поверхностного сплава показало, что в поверхностном слое толщиной  $2$  мкм обнаруживается стабильная аморфная структура с градиентом химического состава без признаков кристаллизации, согласно картинам микродифракции и ПЭМ высокого разрешения. При анализе картин нанодифракций было обнаружено, что радиусы диффузных гало различаются при удалении от поверхности. Это может свидетельствовать в пользу того, что аморфная структура является неоднородной, а наблюдаемые различия – следствие изменения ближнего порядка, т.е. особенностей расположения атомов на первой координационной сфере (сорта атомов – ближайших соседей, их количества, типа плотной упаковки).

Экспериментальные ФРРА в поверхностном сплаве приведены на рис. 1. Видно, что параметры химического ближнего порядка в аморфной фазе изменяются закономерно в зависимости от концентрации никеля. Так, радиус первой координационной сферы  $r_1$  увеличивается с  $2,5 \text{ \AA}$  (рис. 1, *a*)

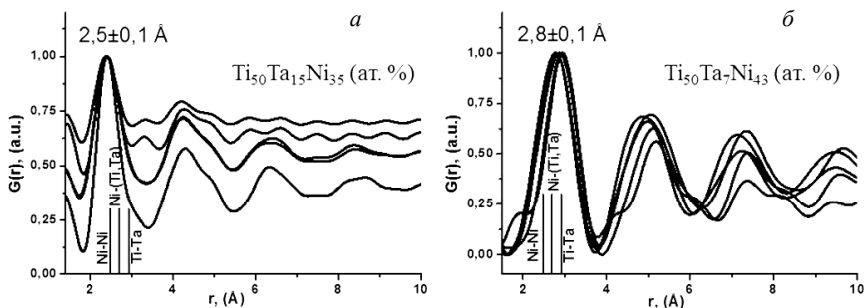


Рис. 1. Функции радиального распределения атомов (ФРРА)  $G(r)$  в аморфной структуре поверхностного сплава Ti–Ni–Ta. Каждая ФРРА на (а) и (б) получена при анализе отдельной нанодифракции. Состав сплава и радиусы первой координационной сферы приведены. Суммы атомных радиусов по Гольдшмидту отмечены вертикальными линиями

до 2,8 Å (рис. 1, б) с ростом концентрации никеля. Отмеченные тенденции в изменения химического ближнего порядка, по-видимому, связаны с изменением типа координационных многогранников (кластеров), являющихся структурными единицами аморфного поверхностного сплава.

Исходя из сравнения атомных радиусов по Гольдшмидту для атомных пар Ni–Ni, Ni–(Ti,Ta) и Ti–Ta можно предположить, что на первой координационной сфере атомные пары Ni–Ti и Ni–Ta встречаются наиболее часто. Вероятнее всего, химический ближний порядок в исследуемой аморфной фазе во многом определяется наиболее электроотрицательным элементом – никелем. Отличия между ФРРА на рис. 1, а и б обусловлены локальностью используемого метода, а также различным химическим составом областей, с которых были получены нанодифракции. Максимумы ФРРА за пределами второй координационной сферы могут свидетельствовать о наличии среднего атомного порядка в данном аморфном слое.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чурюмов А.Ю. и др. Структура и механические свойства композиционных материалов системы Ni–Cu–Ti–Zr, содержащих аморфную фазу // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114. – № 9. – С. 841–847.
2. Wang Q. et al. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – P. 1–8.
3. Zhu F. et al. Correlation between local structure order and spatial heterogeneity in a metallic glass // Phys. Rev. Lett. – 2017. – V. 119. – P. 215501(6).
4. Meisner L.L. et al. Microstructural characterization of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by additive pulsed electron-beam melting of film/substrate system // J. Alloys Comp. – 2018. – V. 730. – P. 376–385.
5. Meisner S.N. et al. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system // Appl. Surf. Sci. – 2018. – V. 437. – P. 217–226.

---

**Semin V.O.** Short-range order analysis in the amorphous Ti-Ta surface alloys formed on TiNi substrate using electron diffraction

Сёмин Виктор Олегович, аспирант ТГУ, инженер ИФПМ СО РАН; werder1@sibmail.com



# Формирование гистерезисных характеристик в спеченных гетерогенных композициях на основе смеси порошков редкоземельных интерметаллидов

А.И. Синкевич, Н.А. Косолапов

*Тверской государственный университет, г. Тверь*

В магнитных материалах различают два основных механизма коэрцитивности: задержка смещения доменных границ на структурных неоднородностях и задержка роста зародышей обратной магнитной фазы [1]. Целью данной работы являлось создание спеченных порошковых гетерогенных композиций, представляющих собой суперпозицию порошков сплавов с разными механизмами коэрцитивности.

Спеченные порошковые композиции были сформированы на основе порошков квазибинарного соединения  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_{6,0}$  и соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Эти составы характеризуются магнитокристаллической анизотропией (МКА) типа «ось легкого намагничивания» в широком температурном интервале, но значительно различаются как по магнитным характеристикам, так и по механизму магнитного гистерезиса. Сплав  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_{6,0}$  характеризуется высоким значением первой константы МКА ( $k_1 \sim 10^7$  эрг·см<sup>-3</sup>), коэрцитивной силы ( $H_{cl} \sim 20$  кЭ), относительно низкой намагниченностью насыщения и механизмом магнитного гистерезиса, обусловленным задержкой смещения доменных границ [2]. Величина первой константы МКА для сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  на порядок меньше и составляет  $\sim 10^6$  эрг·см<sup>-3</sup>, но для него наблюдается более высокая намагниченность насыщения. Постоянные магниты NdFeB перемагничиваются по механизму задержки роста зародышей обратной магнитной фазы [1].

Исследованные спеченные композиции на основе порошков сплавов  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_{6,0}$  и  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  содержали 10, 30 и 50 вес.% второго компонента. В работе проведен анализ процессов перемагничивания полученных композиционных материалов со смешанным механизмом магнитного гистерезиса.

Исходные сплавы были синтезированы методом индукционной плавки и на их основе получены порошки с размерами частиц 1–10 мкм. На текстурованных порошках исходных сплавов были проведены измерения кривых намагничивания и петель гистерезиса методом вибрационного магнитометра в полях до 30 кЭ. Для образцов  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_{6,0}$  величина удельной намагниченности насыщения ( $\sigma_s$ ) составила 29 Гс·см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>, удельная остаточная намагниченность ( $\sigma_r$ ) – 23,5 Гс·см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> и коэрцитивная сила ( $H_{cl}$ ) –

19,25 кЭ. Для образцов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  были получены следующие характеристики:  $\sigma_s = 130,9 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{Г}^{-1}$ ,  $\sigma_r = 14 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{Г}^{-1}$ ,  $H_{cl} = 0,2 \text{ кЭ}$ .

Режимы спекания порошковых композиций приведены в работе [3]. Удовлетворительные магнитные свойства были получены на составах с содержанием  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  соответственно 10 и 30 вес.% ( $H_{cl} = 2 - 5 \text{ кЭ}$ ). Дальнейшее увеличение содержания этого компонента в смеси приводит к резкому падению  $H_{cl}$ .

Анализ микроструктуры и фазового состава образцов проводился методами оптической (Axiovert 200MAT (Zeiss)) и электронной микроскопии (JEOL). На рис. 1 приведен снимок базисной поверхности образца с содержанием порошка  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  30 вес.%, полученный с применением метода полярного эффекта Керра. Показано, что коэрцитивная сила спеченных композитов обусловлена в основном высокими значениями коэрцитивной силы исходного сплава  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_{6,0}$ . При увеличении содержания  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в процессе спекания происходит диффузия железа в границы зерен  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,4})_{6,0}$ , что сопровождается резким уменьшением коэрцитивной силы: при содержании  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  порядка 50 вес.% коэрцитивная сила композита падает до 0,1 кЭ.

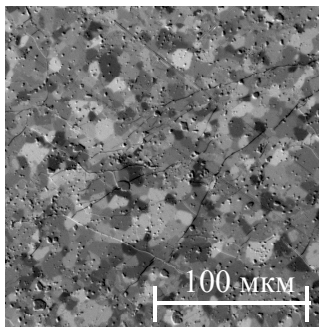


Рис. 1. Микроструктура спеченного композита, выявленная методом оптической микроскопии на базисной плоскости

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоцерковский А.В., Манаков Н.А., Пастушенков Ю.Г., Смирнов Ю.М. Магнитная структура и процессы перемагничивания магнитно-твердых материалов: монография. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – 240 с.
2. Yamashita O. Coercivity mechanism of  $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$  // J. Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – V. 65. – Iss. 5. – P. 907–912.
3. Дегтева О.Б., Семенова Е.М., Ляхова М.Б., Кузнецова Ю.В. Магнитные свойства спеченных гетерогенных композиций на основе сплавов 3d- и 4f-переходных металлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – С. 169–176.

**Sinkevich A.I., Kosolapov N.A.** Hysteresis parameters formation of sintered heterogeneous compositions based on mixed rare-earth intermetallic powders

Синкевич Артем Игоревич, студент; Aive4815@gmail.com;

Косолапов Никита Александрович, студент; nikita.kosolapov.1996@mail.ru

# **Фазовый состав и свойства композита магниевого сплава с керамикой, подвергнутого интенсивной пластической деформации\***

**П.Б. Страумал, Н.С. Мартыненко**

*Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва*

Свойства нанокристаллических металлических материалов, такие, как механические, коррозионные и др., в последние несколько лет стали объектом пристального внимания и подробного изучения. Так, например, было показано, что классические методы повышения прочности и предела текучести поликристаллических материалов применимы при уменьшении размера зерен в поликристалле лишь до размера зерен в несколько десятков нанометров. Необычные функциональные свойства нанокристаллических материалов связаны с тем, что в них чрезвычайно высока доля атомов, расположенных на границах зерен и других дефектах кристаллического строения. Эти дефекты могут изменять фазовый состав нанокристаллических материалов от равновесного фазового состава. Среди всех методов получения нанокристаллических сплавов, кручение под высоким давлением (КВД), принадлежащее к семейству методов интенсивной пластической деформации (ИПД), занимает особое место, так как демонстрирует целый ряд преимуществ по сравнению со своими конкурентами, например, позволяет быстро и дешево производить нанокристаллические материалы в относительно больших объемах как из чистых металлов, так и из сплавов.

Как правило, металлокерамические композиты получают спеканием металлических и керамических порошков, нанесением оксидов магнетронным напылением, методом электроимпульсного плазменного спекания. Большая часть этих методов использует повышенную, иногда крайне высокую, температуру для образования оксидов. В случае магниевых сплавов подобные температуры недопустимы по причине их низкой температуры плавления. В данной работе для нанесения оксидного слоя на порошок магниевого сплава используется метод пиролиза металлоорганических соединений. Пиролиз металлоорганических соединений является наиболее экономичным, с практической точки зрения ничем не уступающим по эффективности вышеописанным методам и сравнительно легко реализуемым, так как он позволяет получать очень тонкие плотные равномерные сплош-

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-72-10304).

ные пленки на поверхности любого материала, выдерживающего температуру пиролиза.

Целью данной работы является исследование возможности повышения прочностных и коррозионных свойств сплава WE43 путем внесения в него частиц оксидов различных металлов и последующей ИПД-обработки. Для этого исследовался фазовый состав и свойства интенсивно пластически деформированных металлокерамических композитов на основе магниевое сплава WE43, модифицированного оксидами алюминия и цинка. Сплав WE43, содержащий редкоземельные металлы (РЗМ), является одним из самых популярных медицинских магниевых сплавов [1]. Легирование с помощью РЗМ улучшает коррозионную стойкость магния [2], а также увеличивает его прочность. Другим методом повышения прочностных характеристик является ИПД, приводящая к образованию ультрамелкозернистой структуры (УМЗ) в магнии и его сплавах [3]. Такая структура обеспечивает значительное упрочнение [3–6], а также приводит к повышению коррозионной стойкости и уменьшению выделения газа.

Для равномерного внесения оксидных частиц сплав WE43 вначале измельчался. Далее полученный порошок смешивался с металлоорганическими растворами алюминия или цинка и проводился отжиг полученной смеси на воздухе при 500 °С. При термообработке происходит термическое разложение органической составляющей раствора и осаждение на поверхности порошка пленок, состоящих из оксида металла, катион которого был введен в раствор.

После нанесения на поверхность порошка магниевое сплава оксидной пленки его подвергли ИПД путем КВД. Образцы деформировались под давлением 6 ГПа на 5 оборотов. Под действием ИПД мобильность атомов и скорость массопереноса повышается до степени, характерной для диффузии при отжиге при температурах порядка 700–900 °С. Это приводит к изменению фазового состава. Оксидные частицы при этом могут оказывать влияние на степень изменения фазового состава, а также упрочнять нанокристаллические сплавы после деформации.

Данные микрорентгеноспектрального анализа, полученные в процессе сканирующей электронной микроскопии, показывают, что состав включений второй фазы в сплаве WE43 после КВД меняется при внесении в него оксидов алюминия и цинка.

Микротвердость образцов после КВД также меняется при внесении в образцы оксидов алюминия и цинка. Она составила для чистого WE43 – 1299 МПа, WE43 с оксидом алюминия – 573 МПа, а для WE43 с оксидом цинка 855 МПа.

Наибольшее падение микротвердости наблюдается для образца с оксидом алюминия, что коррелирует с изменением состава включений второй фазы этого образца.

Таким образом, показано, что модификация порошка магниевого сплава WE43 оксидами алюминия и цинка приводит к изменению фазового состава полученного композита в процессе ИПД и соответственно изменению его свойств. Однако прочность сплава не увеличилась, а только понижилась. Поэтому в дальнейшей работе планируется применить другие оксиды, в частности оксид титана. Также предполагается провести коррозионные испытания сплава WE43, модифицированного различными оксидами для подбора оптимального состава модифицирующего оксида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu Y., Zheng S., Li N., et al. Study on the in vitro degradation behavior of pure Mg and WE43 in human bile for 60 days for future usage in biliary // Mater. Lett. – 2016. – V. 179 – P. 100–103.
2. Li N., Guo C., Wu Y.H., et al. Comparative study on corrosion behaviour of pure Mg and WE43 alloy in static, stirring and flowing Hank's solution // Corros. Eng. Sci. Techn. – 2012. – V. 47. – Iss. 5. – P. 346–351.
3. Lukyanova E.A., Martynenko N.S., Shakhova I.E., et al. Strengthening of age-hardenable WE43 magnesium alloy processed by high pressure torsion // Mater. Lett. – 2016. – V. 170 – P. 5–9.
4. Salandari-Rabori A., Zarei-Hanzaki A., Fatemi S.M., et al. Microstructure and superior mechanical properties of a multi-axially forged WE magnesium alloy // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 693. – P. 406–413.
5. Diez M., Kim H-E., Serebryany V., et al. Improving the mechanical properties of pure magnesium by three-roll planetary milling // Mater. Sci. Eng. A. – 2014. – V. 612. – P. 287–292.
6. Zhang F., Zhang K-x., Tan C-w., et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by equal channel angular pressing // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2011. – V. 21. – Iss. 10. – P. 2140–2146.

---

**Straumal P.B., Martynenko N.S.** Phase composition and properties of a magnesium alloy with ceramics, subjected to severe plastic deformation

**Страумал** Петр Борисович, к.ф.-м.н., с.н.с.; [straumal.peter@yandex.ru](mailto:straumal.peter@yandex.ru);

**Мартыненко** Наталья Сергеевна, аспирантка; [nataliasmartynenko@gmail.com](mailto:nataliasmartynenko@gmail.com)

# Влияние температуры отжига на закономерности развития термоупругих мартенситных превращений под нагрузкой в моно- и поликристаллах высокопрочного сплава $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$

Н.Ю. Суриков

*Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Томского государственного университета, г. Томск*

В рамках данной работы исследуется влияние температуры старения на функциональные свойства сплава  $\text{TiNi}$ , легированного атомами Hf. Сплавы  $\text{NiTiHf}$  с содержанием Hf свыше 10 % испытывают термоупругие  $B2-B19'$ -мартенситные превращения (МП) при высоких температурах и высоких внешних напряжениях свыше 1000 МПа и являются кандидатами для применения в качестве высокотемпературных сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичностью (СЭ), работающих в экстремальных условиях [1]. В настоящее время интенсивно изучается возможность управления характеристическими параметрами функциональных свойств этих сплавов за счет различных режимов термообработки, при которых выделяются дисперсные частицы, не испытывающие МП [2]. Однако к настоящему времени задача о поиске термообработки, отвечающей оптимальным характеристикам ЭПФ и СЭ, еще не решена.

В связи с этим целью данного исследования является изучение влияния режима старения монокристаллов, ориентированных вдоль [011]-направления, и поликристаллов сплава  $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{37,3}\text{Hf}_{12,5}$  (ат.%) на эффект памяти формы и сверхэластичность, а также прочностные характеристики.

В настоящей работе использованы два режима старения [011]-монокристаллов, полученных из поликристаллов методом Бриджмена, и гомогенизированных при 1323 К, 8 ч; 923 К, 3 ч (состояние 1), 773 К, 3 ч (состояние 2); поликристаллы после плавки подвергались отжигу 773 К, 3 ч. Ориентация [011] выбрана в соответствии с теоретическим ресурсом деформации решетки при МП при деформации сжатием: вдоль этой ориентации наблюдается максимальное значение  $\varepsilon_{\text{th}} = 8\%$ .

С помощью методов электронной микроскопии обнаружены дисперсные частицы H-фазы с гранецентрированной орторомбической решеткой с параметрами  $a = 1,264$  нм,  $b = 0,882$  нм,  $c = 2,608$  нм размером 45–75 нм в состоянии 1, что согласуется с [3] и ~ 15 нм в состоянии 2. В состоянии 3 частицы не обнаружены методом электронной микроскопии, однако в работе [4] показано наличие данных частиц после аналогичного отжига.

ЭПФ исследован в циклах охлаждение/нагрев под действием внешних постоянных сжимающих нагрузок с регистрацией зависимости  $\varepsilon(T)$  (рис. 1, а).

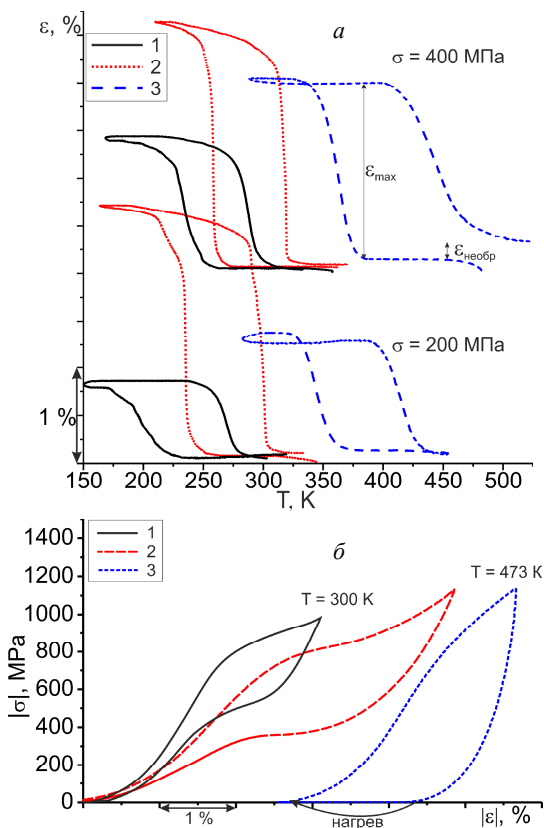


Рис. 1. Функциональные свойства в состаренных моно- и поликристаллах сплава  $\text{Ni}_{50.2}\text{Ti}_{37.3}\text{Hf}_{12.5}$ : *a* – кривые, характеризующие эффект памяти формы; *b* – кривые зависимости напряжения от деформации (кр. 1, 2, 3 – состояния 1, 2, 3 соответственно)

В монокристаллах, содержащих частицы малого размера (состояние 2), наблюдается большая величина ЭПФ  $\varepsilon_{\text{max}} = 2,6$  %, которая достигается при меньших напряжениях по сравнению с состоянием 1 ( $\varepsilon_{\text{max}} = 1,4$  %). Для поликристаллов ЭПФ величиной до  $\varepsilon_{\text{max}} = 1,7$  % наблюдается с необратимой деформацией  $\varepsilon_{\text{необр}} = 0,2$  %. За счет небольшого отклонения состава монокристаллов от номинального (в сторону обогащения никелем), возможного присутствия карбидов после роста монокристаллов в графитовых тиглях и наличия границ зерен, по которым зарождение кристаллов мартенсита тер-

модинамически более выгодно, температуры МП в поликристаллах выше примерно на 100 К, чем в монокристаллах.

Эффект СЭ исследован в изотермических циклах нагрузка – разгрузка. Примеры полученных кривых  $\sigma(\varepsilon)$  приведены на рис. 1, б. Монокристаллы  $Ni_{50,2}Ti_{37,3}Hf_{12,5}$  обладают эффектом СЭ величиной до 1,2 % и 2,2 % при температурах до 348 К и 373 К в состояниях 1 и 2 соответственно. При этом, как и при реализации ЭПФ, в состоянии с малым размером частиц наблюдается большая величина обратимой деформации. В поликристаллах эффект СЭ отсутствует во всем исследуемом интервале температур, при температуре до 473 К наблюдается ЭПФ, выше 473 К заданная деформация не является полностью обратимой после нагрева (рис. 1, б), кривая 3).

Температурная зависимость критических напряжений образования мартенсита в монокристаллах после выбранных режимов старения практически одинакова (рис. 2, кривые 1 и 2). Поликристаллы же характеризуются в 1,8 раза меньшими прочностными свойствами аустенита, определяемыми как  $\sigma_{cr}(M_d)$  и большим коэффициентом  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$ , что не позволяет реализовать условия для появления СЭ.

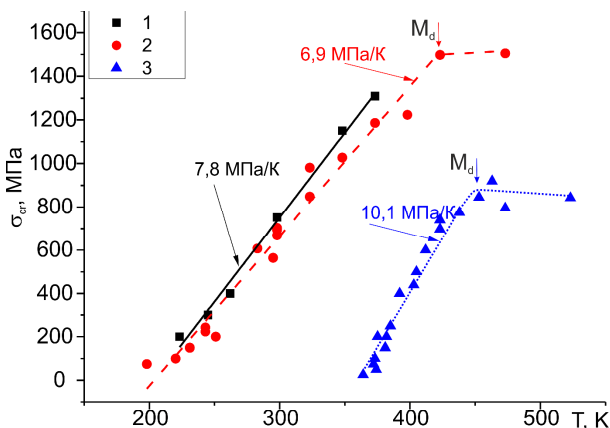


Рис. 2. Температурная зависимость критических напряжений образования мартенсита кристаллов  $Ni_{50,2}Ti_{37,3}Hf_{12,5}$  (кр. 1, 2, 3 – состояния 1, 2, 3 соответственно)

Таким образом, экспериментально показано, что за счет выбора температуры старения (состояния 1 и 2) можно варьировать основные характеристики функциональных свойств: характеристические температуры МП, величины ЭПФ и СЭ. При температуре 923 К за счет большого размера частиц наблюдается деградация функциональных свойств (ЭПФ и СЭ). В по-



ликристаллах, в сравнении с монокристаллами (состояния 2 и 3), низкие прочностные свойства в совокупности с широким механическим гистерезисом приводят к отсутствию эффекта СЭ, однако температуры МП значительно выше.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко и д.ф.-м.н., проф. Ю.И. Чумлякову за совместное обсуждение и анализ полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Coughlin D.R., Casalena L., et al.* Microstructure–property relationships in a high-strength 51Ni–29Ti–20Hf shape memory alloy // *J. Mat. Sci.* – 2016. – V. 51. – P. 766–778.
2. *Han X.D. et al.* A new precipitate phase in a TiNiHf high temperature shape memory alloy. // *Acta Mater.* – 1998. – V. 46. – No. 1. – P. 273–281.
3. *Saghiana S.M., Karaca H.E., et al.* Effects of aging on the shape memory behavior of Ni-rich Ni<sub>50,3</sub>Ti<sub>29,7</sub>Hf<sub>20</sub> single crystals // *Acta Mater.* – 2015. – No. 87. – P. 128–141.
4. *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 // *Acta Mater.* – 2013. – No. 61. – P. 7422–7431.

---

**Surikov N.Yu.** Annealing temperature influence on the behavior of stress-induced martensitic transformations in high-strength Ni<sub>50,2</sub>Ti<sub>37,3</sub>Hf<sub>12,5</sub> crystals

**Суриков** Никита Юрьевич, магистрант; jet\_n@mail.ru

# Анализ полей напряжений и упругих энергий в окрестности границ нанозерен в рамках дисклинационного подхода \*

И.И. Суханов

*Томский государственный университет, г. Томск*

В работах [1, 2] на основе экспериментальных данных представлена структурная модель субмикроструктурных и нанокристаллических состояний с высокой континуальной плотностью дефектов и высокими (до сотни град/мкм) значениями кривизны кристаллической решетки. К сожалению, в этой модели не рассмотрен вопрос о характере упруго-напряженного состояния границ зерен, заполненных плоскими скоплениями непрерывно распределенных частичных дисклинаций.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование особенностей пространственного распределения полей напряжений и энергии в границах наноструктурных металлических материалов.

Структурная модель нанограницы, учитывающая непрерывное распределение зернограницных дисклинаций, была реализована в рамках дисклинационного подхода и удовлетворяла двум условиям (рис. 1, а):

- гексагональное зерно задавалось системой плоских дисклинационных скоплений разных знаков;
- пространственное распределение дисклинаций носило нерегулярный характер.

Выбор такого дисклинационного распределения обусловлен наличием высоких значений кривизны и ротора кривизны кристаллической решетки [2]. Расчет полей напряжений и упругих энергий проводился в программной среде Maple 17 с использованием явного вида компонент тензора напряжений клиновой дисклинации.

На рис. 1, б показано, что поля напряжений по причине экранировки дисклинационных скоплений имеют сложный характер. Максимальные величины главных компонент тензора напряжений присущи плоскостям залегания дисклинаций  $P = Tr(\sigma_{ij})/3 \approx E/200$ , причем максимальные градиенты этих напряжений наблюдаются в узловых (стыковых) точках  $\partial P/\partial x \approx 0,01E \text{ нм}^{-1}$ . В процессе анализа обнаружено, что значительная часть сдвиговых компонент напряжений локализована внутри физического размера зерна.

---

\* Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01374).

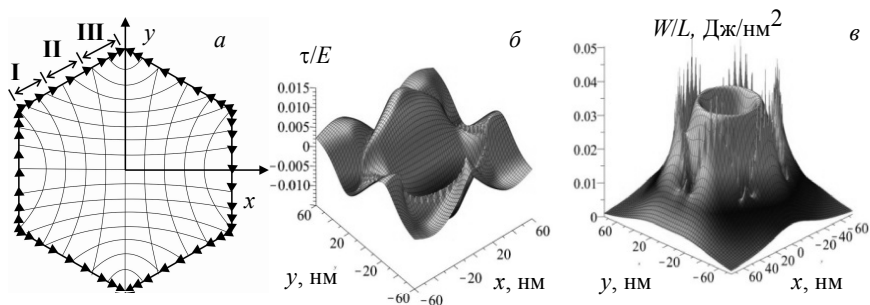


Рис. 1. Схема распределения зернограницных дисклиниаций в зерне гексагональной формы (а); пространственное распределение сдвиговых компонент тензора напряжений (б); пространственное распределение упругой энергии (в); размер зерна  $R = 100$  нм

Показано, что характерной особенностью распределения удельной упругой энергии конфигурации зернограницных дисклиниаций является наличие локального энергетического максимума, который является, по сути, энергетическим барьером (рис. 1, в). Наличие этого барьера, расположенного внутри зерна, приводит к физическому уширению нанограницы, что определяет долю зернограницной фазы ( $f \approx 60\%$ ). Показано, что увеличение размера нанозерна приводит к уменьшению и размытию этого энергетического максимума. Характер и условия распределения дисклинационного заряда и полей напряжений свидетельствуют о важной роли масштабного фактора, который определяет как геометрию границ зерен, так и особенности локализации упругой энергии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжис Ю.П. Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах // Физич. мезомех. – 2004. – Т. 7. – № 4. – С. 35–54.
2. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Коротаев А.Д. и др. Эволюция кривизны кристаллической решетки в металлических материалах на мезо – и наноструктурных уровнях пластической деформации // Физич. мезомех. – 2013. – Т. 16. – № 3. – С. 61–77.

**Suhanov I.I.** Analysis of stress fields and elastic energies in the vicinity of nanograin boundaries using the disclination approach

Суханов Иван Иванович, аспирант; suhanii@mail.ru

# Нанодиполи частичных дисклинаций и механизм локализации деформации в области упругих дисторсий\*

И.И. Суханов

Томский государственный университет, г. Томск

В работе [1] с применением методов просвечивающей электронной микроскопии обнаружено явление локализации деформации в области упругих дисторсий. При этом наблюдается образование нанополос переориентации с высокими (до сотни град/мкм) значениями кривизны кристаллической решетки и нанодиполей частичных дисклинаций и их комбинаций как дефектов упругодеформированной среды – носителей упругих сдвигов и поворотов на фронте распространения этих нанополос (рис. 1, а, б).

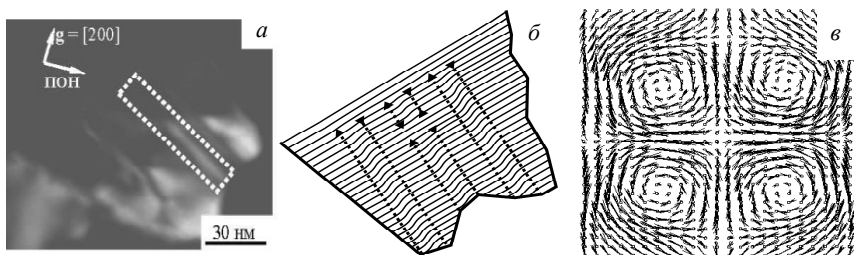


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение в темном поле нанополосы переориентации в никеле (а) [1]; схемы нанодиполей и мультиполя частичных дисклинаций (б); смещения атомов моделируемого кристаллита на интервале времени  $(50-125) \cdot 10^3$  атомных единиц времени (в) [3]

В настоящей работе представлены результаты теоретического анализа полей напряжений и энергий, указанных выше дефектов дисклинационного типа.

Исследование характера упругонапряженного состояния и распределения упругой энергии проводилось в программной среде Maple 17. Моделирование упругих полей дисклинационных конфигураций реализовано в рамках континуального подхода с использованием явного вида компонент тензора напряжений клиновой дисклинации [2]. Анализ энергии проведен с использованием численного интегрирования по методу Гаусса в адаптив-

\* Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01374).

ной 30-точечной вариации. При оценках значений интегрирования применялось правило Кронрода по 61 точке.

Установлено, что важными особенностями упругонапряженного состояния указанных выше дефектов являются высокие значения диагональных компонент тензора напряжений и их градиентов с максимальными значениями ( $P \approx E/50$  и  $\partial P/\partial x \approx 0,02 E \text{ нм}^{-1}$ ) в плоскостях залегания нанодиполей. Показано, что пространственное распределение сдвиговой компоненты тензора напряжений  $\tau_{xy}$  характеризуется локализацией ее максимальных значений перед фронтом движения нанодиполя.

Исходя из анализа распределения упругой энергии, установлено, что нанодиполи частичных дисклинаций являются неустойчивыми конфигурациями, которые на фронте распространения нанополос локализации упругих дисторсий трансформируются в более сложные дисклинационные ансамбли с кратным уменьшением энергии. Продвижение такого фронта включает квазипериодическую последовательность структурных трансформаций нанодиполя в систему квадрупольей и обратно с периодическим изменением энергии дисклинационного ансамбля.

На основе этих результатов и данных молекулярно-динамического исследования [3] (рис. 1, в) динамических вихревых дефектов, формирующихся в области упругих дисторсий, предложен механизм локализации деформации в виде квазипериодической последовательности структурных трансформаций нанодиполя в систему квадрупольей и обратно с периодическим изменением энергии дисклинационного ансамбля.

#### 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 // Физич. мезомех. – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 55–68.
2. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. – Л.: Наука, 1986. – 223 с.
3. Дмитриев А.И., Псахье С.Г. Молекулярно-динамическое исследование динамических вихревых дефектов как механизма релаксации нагруженного тела // ЖТФ. – 2003. – Т. 30. – Вып. 12. – С. 22–27.

---

**Suhanov I.I.** Nanodipoles of partial disclinations and the mechanism of deformation localization in the field of elastic distortions

Суханов Иван Иванович, аспирант; suhanii@mail.ru

# Влияние термической обработки на изменение функциональных свойств в поликристаллах сплава $\text{Ni}_{50,3}\text{Ti}_{32,2}\text{Hf}_{17,5}$

А.И. Тагильцев

*Томский государственный университет, г. Томск*

Одним из приоритетных направлений развития материаловедения является создание высокопрочного функционального материала с заданными свойствами. Примером такого материала может быть TiNi и сплавы на его основе, которые в данный момент наиболее перспективны и актуальны для изучения. Двойные сплавы TiNi с эффектом памяти формы обладают такими уникальными свойствами, как высокая коррозионная стойкость, большая величина обратимой деформации, высокая пластичность. Однако низкие критические напряжения и температуры превращения ограничивают его использование в условиях повышенных температур, поэтому в настоящее время большое внимание уделяется изучению легирования двойных сплавов TiNi другими элементами, способными поднять температуру мартенситных превращений, прочность и изменить иные свойства материала. Целью данной работы является изучение влияния термических обработок на механические и функциональные свойства поликристаллов сплава  $\text{Ni}_{50,3}\text{Ti}_{32,2}\text{Hf}_{17,5}$  (ат.%). Легирование атомами Hf сплавов TiNi приводит к сильному росту температур  $B2-B19'$ -мартенситных превращений (МП), значительному увеличению прочности и появлению широкого механического гистерезиса [1].

Поликристаллы сплава  $\text{Ni}_{50,3}\text{Ti}_{32,2}\text{Hf}_{17,5}$  (ат.%) выплавлены в индукционной печи с использованием «чистых» компонентов (концентрация элемента составляет не менее 99,9 %). Образцы вырезаны на электроискровом станке «АРТА-153» в форме параллелепипеда со сторонами  $3 \times 3 \times 6$  мм. Перед проведением механических испытаний образцы механически шлифовались, а затем электрохимически полировались. Механические испытания проведены на dilatометре ИМРС-1 и испытательной машине Instron VHS 5969. Испытания проводились на поликристаллах в исходном состоянии и после термической обработки (ТО), включающей гомогенизационный отжиг 1323 К, 8 ч с медленным охлаждением и дальнейший отжиг 1173 К, 3 ч с последующей закалкой в воду.

Подобная термическая обработка выбрана исходя из проведенных ранее исследований. Гомогенизационный отжиг 1323 К, 8 ч с медленным охлаждением использован, чтобы устранить неравномерность по составу, поскольку выяснено, что при большой концентрации Hf обнаруживаются не-

растворенные области, обогащенные по Hf. Дальнейший отжиг 1173 К, 3 ч с последующей закалкой в воду проведен для большего повышения прочностных свойств материала и повышению температур.

Сравнение механических и функциональных свойств поликристаллов в исходном состоянии и после ТО проводилось на основе полученных кривых  $\varepsilon(T)$  (при напряжениях  $\leq 400$  МПа) и  $\sigma(\varepsilon)$  (при  $\sigma_{cr} > 400$  МПа). На рис. 1 представлены зависимости деформации превращения в циклах охлаждение/нагрев под действием внешних сжимающих напряжений  $\sigma$  для поликристаллов в исходном состоянии и после ТО. Видно, что в обоих состояниях реализуется МП с максимальной величиной обратимой деформации 1,1 % при  $\sigma = 400$  МПа. Температуры МП при одинаковых приложенных напряжениях различаются не очень сильно и находятся в пределах погрешности  $\pm 5$  К относительно друг друга. В исходном состоянии величина деформации при низких приложенных напряжениях выше, по сравнению с состоянием после ТО, однако начиная с 200 МПа, в исходном состоянии присутствует необратимость. В свою очередь, после ТО необратимая деформация появляется только при 400 МПа. Величина термического гистерезиса при низких значениях напряжений ( $< 400$  МПа) почти не различается и составляет около 50 К.

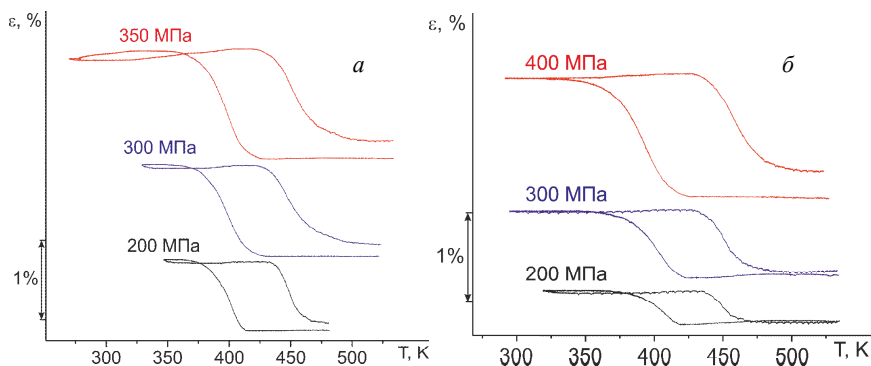


Рис. 1. Кривые  $\varepsilon(T)$  для поликристаллов в исходном состоянии (а) и после ТО (б)

В обоих состояниях исследована СЭ. Поликристаллы в исходном состоянии не обладают эффектом сверхэластичности, тогда как после ТО появляется СЭ выше 448 К (рис. 2, б). На рис. 2, а представлена зависимость критических напряжений образования мартенсита от температуры испытания для поликристаллов в обоих состояниях. После ТО критические напряжения образования мартенсита по сравнению с исходным состоянием (при той же температуре) увеличиваются на 450 МПа. Помимо этого, уве-

личились и прочностные свойства аустенита: если в исходном состоянии  $\sigma_{cr}(M_d) \approx 900$  МПа при  $T = 500$  К, то после ТО прочностные свойства аустенита достигнуты не были, а СЭ начинается при 448 К, в отличие от исходного состояния, где СЭ не обнаружена. Предположительной причиной отсутствия СЭ в исходных поликристаллах является сочетание большой величины коэффициента  $\alpha$  (который в обоих состояниях равен 8,8 МПа/К) и низких прочностных свойств высокотемпературной фазы ( $\sigma_{cr}(M_d) \approx 900$  МПа) [2].

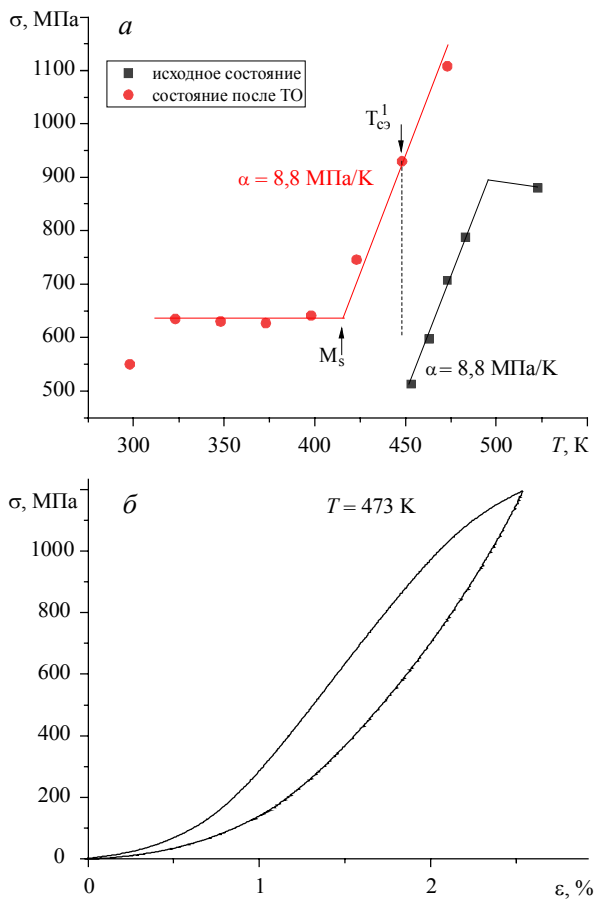


Рис. 2. Зависимость критических напряжений образования мартенсита от температуры испытания для поликристаллов в обоих состояниях, построенная по кривым  $\sigma(\epsilon)$  (а); кривая СЭ для поликристаллов после ТО при  $T = 473$  К (б)



Таким образом, подтверждено, что после проведенной ТО (гомогенизационный отжиг 1323 К, 8 ч с медленным охлаждением и дальнейшим отжигом 1173 К, 3 ч с последующей закалкой) поликристаллы испытывают термоупругое мартенситное превращение. Величина ЭПФ после ТО не изменяется при высоких напряжениях, тогда как при низких приложенных напряжениях необратимая деформация, характерная для исходного состояния, отсутствует. Поликристаллы в исходном состоянии не обладают СЭ, тогда как после ТО наблюдается высокотемпературная ( $> 373$  К) сверхэластичность выше 448 К.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко и д.ф.-м.н. Ю.И. Чумлякову за совместное обсуждение и анализ полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Karaca H.E., Acar E., Basaran B.* Superelastic response and damping capacity of ultrahigh-strength [111]-oriented NiTiHfPd single crystals // *Scr. Mater.* – 2012. – V. 67. – P. 447–450.
2. *Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Y.* Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities // *Trans. Tech. Publication Ltd Switzerland.* – 2015. – V. 81. – P. 107–174.

---

**Tagiltsev A.I.** The effect of thermal treatment on the change of functional properties in  $\text{Ni}_{50,3}\text{Ti}_{32,2}\text{Hf}_{17,5}$  polycrystals

**Тагильцев** Антон Игоревич, аспирант; antontgl@gmail.com

# Прочность при изгибе пористого композита $ZrO_2$ – $MgO$ для остеозамещения\*

Д.А. Ткачев<sup>1</sup>, А.С. Буяков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

<sup>2</sup>Томский государственный университет, г. Томск

Среди керамических материалов особый интерес представляет композит на основе диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) и оксида магния ( $MgO$ ). Данный материал обладает высокой коррозионной стойкостью и биологической совместимостью, что позволяет использовать его в качестве остеозамещающего [1]. Важную роль, помимо биологической и химической совместимости, играют прочностные характеристики материала, которые должны соответствовать характеристикам костной ткани. Определение прочностных свойств керамик играет значимую роль в процессе разработки материала для остеозамещения.

Целью настоящей работы является оценка влияния концентрации оксида магния ( $MgO$ ) на прочностные характеристики пористого композита  $ZrO_2(MgO) - MgO$  при трехточечном изгибе. Образцы имели форму балок со средней длиной 34 мм, и сечением со средней высотой 3 мм, шириной 5,5 мм. Концентрация оксида магния составлял 0, 25, 50, 75 и 100 мас.%. Для исследуемых образцов определены предел прочности при трехточечном изгибе и модуль упругости.

Образцы были изготовлены методом одноосного холодного прессования с помощью гидравлического пресса в закрытой металлической пресс-форме при давлении 100 МПа, без добавления связующего. Исходными материалами являлись керамические порошки:  $ZrO_2$ , стабилизированный 3 мол.%  $MgO$ ,  $MgO$  и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в качестве порообразующей добавки, в объеме 50 % от каждого состава.

Спекание проводилось в воздушной атмосфере при температуре 1600 °С с различной длительностью высокотемпературной выдержки. Для удаления СВМПЭ перед спеканием был проведен отжиг с изотермической выдержкой в течении часа при температуре 300 °С.

Механические испытания по определению прочности при трехточечном изгибе проводились на испытательной машине Instron E1000, скорость нагружения испытываемых образцов составила 0,3 мм·мин<sup>-1</sup>.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026).

Зависимости предела прочности и модуля Юнга от концентрации MgO в составе композита при варьируемом времени выдержки (рис. 1) имеет нелинейный характер и объясняется фазовыми переходами в системе  $ZrO_2 - MgO$ : стабилизацией кубической фазы  $ZrO_2$  с увеличением времени высокотемпературной выдержки, а также достижением предела растворимости MgO с увеличением концентрации [2].

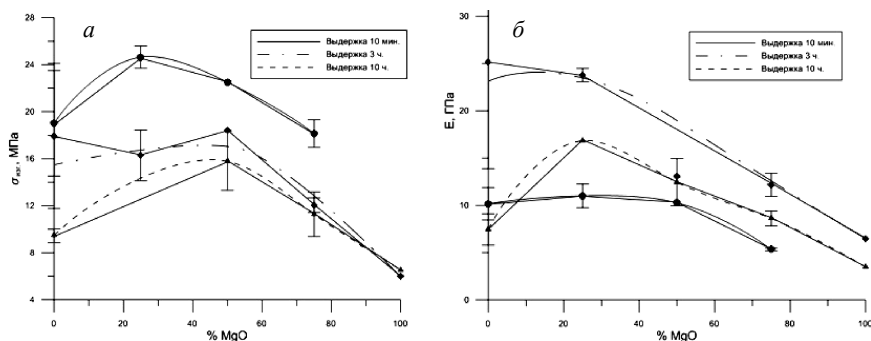


Рис. 1. Зависимость предела прочности (а) и модуля Юнга (б) композита  $ZrO_2(MgO) - MgO$  от концентрации MgO с варьируемым временем выдержки

При концентрациях MgO до 10 % при температуре 1600 °C присутствует тетрагональная фаза  $ZrO_2$ , которой свойственны локально протекающие мартенситные превращения  $t \rightarrow m$ , из тетрагональной фазы в моноклинную, способствующие увеличению объема деформации, а вследствие чего – понижению напряжений в острие трещины [3, 4]. Затем, после достижения концентрации 20 % MgO, достигнув предела растворимости в кубической решетке  $ZrO_2$ , выделяется в виде отдельной фазы [5]. Присутствие только механической смеси кубической фазы  $ZrO_2$  и MgO приводит к уменьшению прочности и модуля упругости материала при изгибе, так как значение прочности при изгибе MgO меньше, чем  $ZrO_2$ , о чем свидетельствуют полученные результаты, отображенные на рис. 1, а.

Согласно полученным результатам, предел прочности исследуемых образцов керамики  $ZrO_2(MgO) - MgO$  возрастает с увеличением концентрации MgO до максимального значения 24 МПа, после достижения предела растворимости, который соответствует 20 % концентрации MgO, снижается, минимальное значение составляет 6 МПа, модуль упругости возрастает до 36 ГПа до достижения концентрации оксида магния равной 20 %, и достигает минимального значения 5 ГПа при последующем увеличении концентрации MgO.

Таким образом, экспериментально полученные результаты механических характеристик исследуемого композита на основе  $ZrO_2$  соотносимы с приводимыми в литературе значениями для костной ткани. Так, значения предела прочности губчатой костной ткани приводятся в пределах 7–22 МПа [6], модуль упругости для компактной костной ткани варьируется в пределах 4–22 ГПа [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Buyakov A. et al.* Porous Ceramic Composite  $ZrO_2(MgO)$ – $MgO$  for Osteoimplantology // Abstracts of the International Conference on Physics of Cancer: Interdisciplinary Problems and Clinical Applications. – Tomsk, March 22–25, 2016.
2. *Viechnicki D., Stubican V.S.* Phase Studies Within the System  $ZrO_2$ – $MgO$  // Nature. – 1965. – V. 206. – No. 4990. – P. 1251.
3. *Головин Ю.И.* и др. Синтез и характеристика физико-механических свойств стабилизированной циркониевой керамики из природного бадделита // Вестник Тамбовского университета. Сер.: Естественные и технические науки. – 2012. – Т. 17. – №. 3.
4. *Buyakova S.P. et al.* Structure and properties of  $ZrO_2$ – $MgO$  powders // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – V. 123. – No. 1. – P. 012040.
5. *Grigor'ev M.V., Savchenko N.L., Buyakova S.P., & Kul'kov S.N.* Inelastic behavior of ceramics with hierarchical pore structure under compression // Technical Physics Letters. – 2017. – V. 43(8). P. 723–726.
6. *Olson S.A.* Designing a biomechanics investigation: choosing the right model // J. Orthop. Trauma. – 2012 Dec. – No. 26(12). – P. 672–677.
7. *Currey J.D.* Mechanical properties of vertebrate hard tissues // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine. – 1998. – V. 212. – No. 6. – P. 399–411.

---

**Ткачев Д.А., Буяков А.С.** Bending strength of porous  $ZrO_2$ – $MgO$  composite for bone replacement

**Ткачев** Дмитрий Александрович, студент; d.tkachev11@gmail.com;

**Буяков** Аlesia Сергеевич, аспирант; alesbuyakov@gmail.com

# Оптимизация режимов старения в мартенсите для наведения двустороннего эффекта памяти формы в [011]-монокристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ \*

А.Б. Тохметова, Н.Г. Ларченкова

*Томский государственный университет, г. Томск*

Ферромагнитные сплавы Гейслера на основе  $\text{NiFeGa}(\text{Co})$  известны благодаря многостадийным мартенситным превращениям (МП) ( $L2_1/B2-10/14M-L1_0$  [1]), широкому температурному интервалу сверхэластичности (СЭ)  $\sim 400$  К и большим обратимым деформациям кристаллической решетки при проявлении СЭ и эффекта памяти формы (ЭПФ) (до 6,25 % при сжатии и до 12,5 % при растяжении [1, 2]). Помимо СЭ и ЭПФ на монокристаллах  $\text{NiFeGa}(\text{Co})$  можно наблюдать двусторонний эффект памяти формы (ДЭПФ), что может значительно расширить области применения данных сплавов. ДЭПФ в отличие от ЭПФ реализуется при охлаждении/нагреве в свободном состоянии за счет созданных в материале внутренних полей напряжений [3]. В работе [3] ДЭПФ величиной  $\varepsilon = 4,5$  % наведен путем специальной тренировки – термоциклирование через интервал мартенситных превращений (МП). Также для получения ДЭПФ можно использовать термомеханическую обработку – старение в мартенсите под нагрузкой при постоянной температуре [4], влияние которой на ДЭПФ в [011]-монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  изучено не было. Поэтому целью данной работы является оптимизация режимов старения в мартенсите для наблюдения ДЭПФ в [011]-монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при сжатии.

Монокристаллы выращены методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы для деформации сжатием вырезаны на электроискровом станке вдоль [011]-направления в форме прямоугольного параллелепипеда  $3 \times 3 \times 6$  мм<sup>3</sup>. Для исследования были выбраны монокристаллы после высокотемпературного отжига при  $T = 1448$  К, 1 ч с последующей закалкой в воду. Испытания по определению режимов старения в мартенсите проводились на установке Instron 5969. Механические испытания для наблюдения ДЭПФ осуществлялись на установке ИМРС-1, погрешность измерения деформации не превышает 0,3 %.

Монокристалл в закаленном состоянии имеет однофазную структуру, и ДЭПФ при охлаждении/нагреве в свободном состоянии не наблюдается. Для наведения ДЭПФ подобраны два режима старения в мартенсите под нагрузкой в условиях наблюдения СЭ.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 16-19-10250.

Экспериментально получена кривая СЭ в [011]-монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при температуре испытания  $T = 373 \text{ K}$  при заданной деформации  $\varepsilon = 6 \%$  (рис. 1). Показано, что кривая  $\sigma(\varepsilon)$  под действием сжимающей нагрузки демонстрируют нестабильное течение при развитии прямого и обратного МП – наблюдается две стадии уменьшения и увеличения напряжения с ростом деформации. Величина критических напряжений образования мартенсита равна  $\sigma_{\text{кр}1} = 243 \text{ МПа}$ . Первая стадия заканчивается при деформации  $\varepsilon_{\text{CVP}} = 3 \%$ , при которой образуется сдвойникованный вариант мартенсита  $\varepsilon_{\text{detw}} = 3,2 \%$  и начинается вторая стадия. При достижении деформации  $\varepsilon_{\text{CVP+detw}} = 6,2 \%$  наблюдается полное раздвойникование кристаллов мартенсита. Напряжение, при котором кристалл полностью находится в мартенсите, составляет  $\sigma_{\text{ст}1} = 200 \text{ МПа}$ , что на 43 МПа меньше  $\sigma_{\text{кр}1}$ . При увеличении заданной деформации до  $\varepsilon = 7 \%$   $\sigma_{\text{ст}2}$  резко возрастает, что связано с упругой деформацией мартенсита.

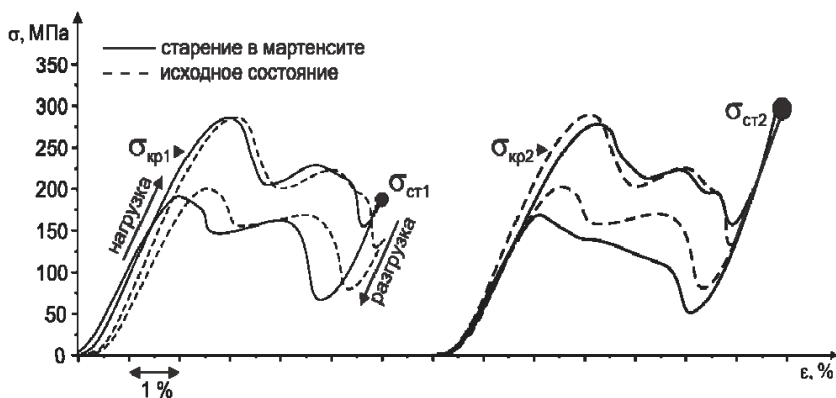


Рис. 1. Режимы старения (I) и (II) в мартенсите на монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  при температуре испытания  $T = 373 \text{ K}$ , 1 ч под нагрузкой вдоль [011]-направления

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе были реализованы два режима старения в мартенсите для наблюдения ДЭПФ:

(I) при  $T = 373 \text{ K}$ , 1 ч под нагрузкой  $\sigma_{\text{ст}1} = 200 \text{ МПа}$ ;

(II) при  $T = 373 \text{ K}$ , 1 ч под нагрузкой  $\sigma_{\text{ст}2} = 300 \text{ МПа}$ .

После старения (I) наблюдается ДЭПФ с величиной обратимой деформации  $\varepsilon = 0,5 \%$ , термический гистерезис равен  $\Delta T = 22 \text{ K}$  (рис. 2). После старения (II) термический гистерезис увеличился в 2 раза и равен  $\Delta T = 45 \text{ K}$ , величина ДЭПФ составляет 3 %, что в 6 раз больше величины ДЭПФ, полученного после старения (I).

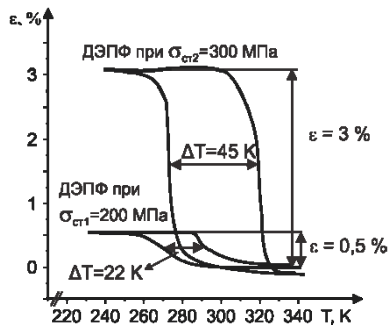


Рис. 2. Кривые  $\varepsilon(T)$  при исследовании ДЭПФ после старения (I) и (II) на [011]-монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальным режимом старения в мартенсите для наведения ДЭПФ является II режим – при  $T = 373 \text{ K}$ , 1 ч с заданной деформацией  $\varepsilon = 7 \%$  при нагрузке  $\sigma_{ст2} = 300 \text{ МПа}$ .

2. Одно из условий для наблюдения максимальной величины ДЭПФ при старении в мартенсите является то, что уровень критических напряжений образования мартенсита должен быть ниже уровня напряжения, при котором кристалл находится полностью в мартенсите.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко и д.ф.-м.н., проф. Ю.И. Чумлякову за совместное обсуждение и анализ полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 8. – С. 96–108.
2. Sutou Y., Kamiya N., Omori T., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 1275–1277.
3. Timofeeva E.E., Panchenko E.Yu., Chumlyakov Yu.I., et al. One-way and two-way shape memory effect in ferromagnetic  $\text{NiFeGaCo}$  single crystals // Mater. Sci. Eng., A. – 2015. – V. 460. – P. 465–470.
4. Eftifeeva A., Panchenko E., Chumlyakov Yu., Maier H.J. Two-way shape memory effect in  $[001]_{B2}$ -oriented Co-Ni-Al single crystals // Mater. Today. – 2017. – V. 4. – P. 4789–4796.

**Tokhmetova A.B., Larchenkova N.G.** The optimization of regime of aging in martensite for the appearance of two-way shape memory effect in [011]-oriented  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  single crystals

**Тохметова** Аида Бауыржановна, студентка; aida-tx@mail.ru;

**Ларченкова** Наталья Геннадьевна, аспирантка; Vetoshkina23011991@mail.ru

# **Исследование влияния состава электролита и параметров процесса микродугового оксидирования на свойства кальций-фосфатных биопокровтий\***

А.В. Угодчикова<sup>1</sup>, М.Б. Седельникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

На сегодняшний день очень интенсивно развивается направление, связанное с получением биоматериалов, совместимых с живой тканью организма [1].

На протяжении долгих лет успешно применяются металлические имплантаты из титана и его сплавов, характеризующиеся отличной биосовместимостью и удовлетворительными физико-механическими свойствами [2, 3]. Для усиления процессов остеоинтеграции имплантата с костной тканью используют естественные для организма соединения фосфатов кальция [4, 5], которые наносят на металлический имплантат в виде кальций-фосфатного покрытия. Особенно большое распространение приобретает метод микродугового оксидирования (МДО), поскольку позволяет получать кальций-фосфатные (КФ) покрытия с пористой структурой и толщиной до сотен микрометров, имеющие хорошее сцепление с поверхностью обрабатываемого металла [6, 7].

Введение в покрытие серебра, находящегося в материале в виде свободных частиц, или ионов обеспечивает бактерицидное и противовоспалительное действие имплантационных материалов [8].

Основной целью работы является получение кальций-фосфатных серебросодержащих покрытий методом МДО, исследование влияния параметров процесса МДО и состава электролита на свойства покрытий.

Для проведения экспериментов были подготовлены образцы – металлические пластинки (10×10×1 мм) из титана (BT1-0) и сплава Ti–40 мас.% Nb (Ti–40Nb). Были разработаны два состава электролита. В состав электролита № 1 входили следующие компоненты: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NaOH. Для получения Ag-содержащих КФ-покрытий в электролит № 2 кроме перечисленных компонентов добавляли нитрат серебра. Нанесение покрытий осуществлялось на установке «MicroArc 3.0 System» (ИФПМ СО РАН) [1].

Основные параметры процесса МДО варьировали в следующих пределах: напряжение 350–450 В, время нанесения покрытия 5–10 мин.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН, 2016-2019 гг., проект № 23.2.5.



Варьирование напряжения процесса и времени нанесения позволяет получать Ag-содержащие КФ-покрытия с толщиной до 72 мкм на титан-ниобиевом сплаве и до 47 мкм на титане (рис. 1). Наибольшие показатели толщины наблюдаются для покрытий, полученных в электролите с добавлением серебра, при напряжении процесса 450 В и времени нанесения 10 мин.

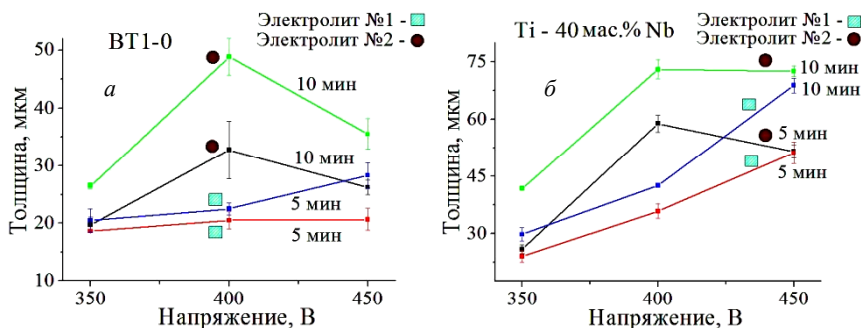


Рис. 1. Графики зависимости толщины КФ-покрытий от напряжения процесса МДО на титане (а) и титан-ниобии (б) при различном времени нанесения

Исследования фазового состава покрытий методом рентгенофазового анализа (рис. 2) выявили наличие в покрытиях следующих кристаллических фаз:  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – бета-трикальций-фосфат, анатаз – ( $\text{TiO}_2$ ),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – гидроксиапатит, Nb – ниобий. Проведенные исследования показали, что КФ-покрытия, нанесенные как в электролите № 1, так и в электролите № 2 с добавлением серебра, на обеих подложках, имеют кристаллическую структуру и содержат следующие кристаллические фазы:  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

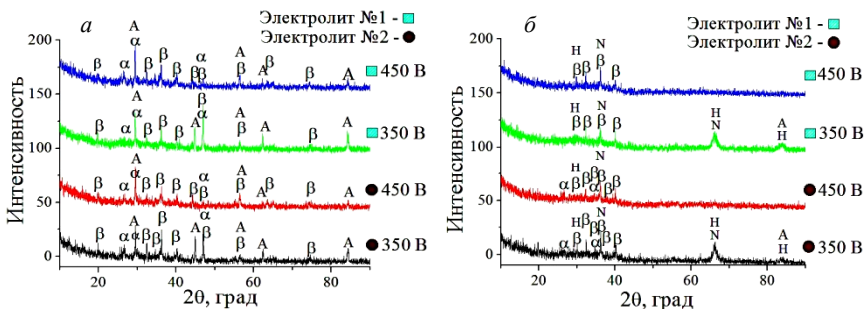


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий на титане (а) и титан-ниобиевом сплаве (б),  $\alpha$  –  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $\beta$  –  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; Н –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; N – Nb, А –  $\text{TiO}_2$  (анатаз)

Для покрытий на титан-ниобиевом сплаве характерны большие значения толщины, что объясняется более высокой интенсивностью микродуговых разрядов, реализующихся на поверхности сплава системы Ti–Nb.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаркеев Ю.П. Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация. – Томск: Изд. Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.
2. Moseke C., Hage F., Vorndran E. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays deposited on Ti substrate by anodic oxidation and their potential as a long-term drug delivery system for antimicrobial agents // Appl. Surf. Sci. – 2012. – No. 258. – P. 5399–5404.
3. Long Marc, Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective // Biomater. – 1998. – No. 19. – P. 1621 – 1639.
4. Grootl K., Wolke J.G., Jansen J.A. Calcium phosphate coatings for medical implants // Proc. Instn. Mech. Engrs. – 1998. – V. 212. – Part H. – P. 137–147.
5. Jarcho M. Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics // Calc. Phosph. Prosth. – 1981. – No. 157. – P. 259–278.
6. Колобов Ю.П., Дручицина О.А., Иванов М.Б. и др. Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 2. – С. 48–53.
7. Pan Y.K., Chen C.Z. Preparation and bioactivity of microarc oxidized calcium phosphate coatings // Mater. Chemis. and Phys. – 2013. – No. 141. – P. 842–849.
8. Stani'c V., Janackovic D., Dimitrijevi'c S. Synthesis of antimicrobial monophase silver-doped hydroxyapatite nanopowders for bone tissue engineering // Appl. Surf. Sci. – 2011. – No. 257. – P. 4510–4518.

---

**Ugodchikova A.V., Sedelnikova M.B.** The impact of the electrolyte composition and the parameters of the microarc oxidation process on the properties of calcium phosphate biocoatings

**Угодчикова** Анна Владимировна, студентка; Ugodch99@gmail.com;  
**Седельникова** Мария Борисовна, с.н.с., д.т.н.; smasha5@yandex.ru

## **Роль кривизны кристаллической решетки в усталостном разрушении титанового сплава ВТ6**

Р.Р. Хайруллин<sup>1,2</sup>, Ю.С. Бордулев<sup>1</sup>, И.В. Власов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Проблема усталости материалов всегда являлась актуальной, поскольку по причине усталостного разрушения в процессе эксплуатации деталей машин и конструкций не только причиняется значительный экономический ущерб инфраструктуре и ухудшаются характеристики экосферы, но и создается угроза жизни и здоровью людей. Особенно остро стоит проблема усталостного разрушения в авиации и судостроении, где важным критерием выбора материала является его высокая удельная прочность. Таким свойством обладают промышленные титановые сплавы, такие, как ВТ6, ВТ23 и др. Для увеличения сопротивления конструкционных материалов усталостному разрушению активно разрабатываются технологии их обработки: методы интенсивной пластической деформации, нанесение упрочняющих покрытий, химико-термическая обработка и др. Одним из известных методов упрочнения является ультразвуковая ударная обработка (УЗО), характеризующаяся относительной простотой технической реализации и низкой себестоимостью. Ранее было показано, что УЗО технически чистого титана наноструктурирует поверхность и создает кривизну кристаллической решетки. В условиях последующего циклического нагружения затрудняется образование кривизны кристаллической решетки в сильно диспергированном  $\alpha$ -титане. В результате понижается количество микропор, возникающих в процессе коалесценции неравновесных вакансий, и, как следствие, усталостная долговечность материала возрастает в 4 раза. Возникает вопрос о механизме влияния кривизны кристаллической решетки на усталостную долговечность промышленного титанового сплава ВТ6, обладающего более высокими исходными прочностными свойствами. Для ответа на этот вопрос необходимо исследовать влияние УЗО на усталостные свойства сплава ВТ6. Кроме того, учитывая, что титан и его сплавы при температурах свыше 500 °С очень чувствительны к водороду, приводящему к охрупчиванию, а конструкции из титана подвергают свариванию, необходимо изучить влияние наводороживания на усталостные свойства сплава ВТ6, подвергнутого ударной ультразвуковой обработке.

В качестве объекта исследований использованы образцы, вырезанные из листа промышленного титанового сплава марки ВТ6 толщиной 1 мм. Одна партия образцов была подвергнута рекристаллизационному отжигу в ва-

кууме при 800 °С в течение 2 ч, другая – была обработана ударным ультразвуком мощностью 600 Вт. Далее в половине образцов ВТ6, подвергнутых УЗО, дополнительно провели электролитическое наводороживание в течение 1 ч. Все исследуемые образцы были испытаны на многоцикловую усталость на сервогидравлической испытательной машине BISS UTM 150 (20 Гц, 630 МПа,  $R = 0,1$ ). Микроструктуру образцов ВТ6 исследовали методом позитронной аннигиляции в режимах анализа временного распределения аннигиляции позитронов и анализа совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии (цифровой спектрометр кафедры общей физики ТПУ), а также методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-2100). Измерения микротвердости исследуемых образцов выполняли на микротвердомере «ПМТ-3» с нагрузкой 50 г.

Образцы ВТ6 в рекристаллизованном состоянии характеризуются полосовой двухфазной структурой, состоящей из пластин ГПУ  $\alpha$ -фазы и прослоек ОЦК  $\beta$ -фазы между ними. По данным метода позитронной аннигиляции в отожженном ВТ6 100 % позитронов аннигилирует на бездефектной кристаллической решетке. Микротвердость отожженных образцов ВТ6 составляет 270 кг/мм<sup>2</sup>. В процессе циклической деформации образцов ВТ6 по механизму пластической дисторсии в условиях кривизны кристаллической решетки происходит образование неравновесных вакансий, которые, схлопываясь, формируют микропоры. Микропоры приводят к расслоению материала и способствуют возникновению трещин, что обуславливает процесс усталостного разрушения.

Дальнейшая обработка образцов ВТ6 ударным ультразвуком приводит к выделению хрупкого интерметаллида  $Ti_3Al$  из  $\alpha$ -фазы твердого раствора  $Ti-Al$ . Причиной образования новой фазы является кривизна кристаллической решетки. Экспериментально методом позитронной аннигиляции наличие кривизны в образцах ВТ6, подвергнутых УЗО, подтверждается существенным повышением концентрации вакансий от  $10^{-10}$  до  $10^{-5}$  вакансий/узел. Поскольку при комнатной температуре термических вакансий с такой высокой концентрацией быть не может, данные вакансии являются нетермическими или неравновесными и, следовательно, образовались в зонах кривизны кристаллической решетки. Ее формирование приводит к заполнению вакантных связующих  $d$ -состояний сближенных ионов  $Ti$   $s$ - $p$ -электронами ионов  $Al$  (для экранировки избыточного положительного заряда) и образованию наночастиц  $Ti_3Al$ . Распределение импульса электронов в образцах ВТ6, подвергнутых УЗО, близко к распределению для деформированного алюминия. Это говорит о том, что аннигиляция позитронов происходит на возбужденных  $s$ - $p$ -электронах  $Al$  в наночастицах  $Ti_3Al$ . Ультразвуковая обработка ВТ6 сильно диспергирует структуру. В результате развивается кривизна кристаллической решетки, которая при даль-

нейшем циклическом нагружении приводит к зернограничному скольжению на интерфейсах между фазами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $Ti_3Al$ . Зернограничное скольжение в зонах кривизны кристаллической решетки генерирует источники дислокаций в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы и вызывает их пластическую деформацию, что подтверждается уменьшением микротвердости образцов ВТ6, подвергнутых УЗО, до 220 кг/мм<sup>2</sup>. Однако вследствие выпадения хрупкой фазы  $Ti_3Al$  ультразвуковая обработка ВТ6 повысила усталостную долговечность только в 1,3 раза.

Наводороживание образцов ВТ6, подвергнутых УЗО, привело к уменьшению времени жизни позитронов от 224 до 215 пс вследствие того, что неравновесные вакансии захватили атомы водорода, тем самым повысив объемную электронную плотность и понизив время жизни и коэффициент захвата позитронов. Водород, адсорбируясь в образованных кривизной кристаллической решетки неравновесных вакантных узлах прочной ОЦК  $\beta$ -фазы, стабилизировал её и заблокировал зернограничное скольжение на интерфейсах между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами. В результате микротвердость образцов повысилась до 370 кг/мм<sup>2</sup>, а усталостная долговечность понизилась в 4 раза.

Таким образом, кривизна кристаллической решетки является главной движущей силой пластической деформации и разрушения образцов титановых сплавов ВТ6, находящихся в различном структурном состоянии. В зависимости от структурно-фазового состава образцов ВТ6 кривизна кристаллической решетки обуславливает как увеличение усталостной долговечности за счет зернограничного скольжения на границах сильно диспергированных фаз, так и её уменьшение вследствие выпадения хрупкой интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$  или стабилизации водородом прочной ОЦК  $\beta$ -фазы.

---

**Hairullin R.R., Bordulev Yu.S., Vlasov I.V.** Role of the crystal lattice curvature in fatigue failure of Ti-6Al-4V titanium alloy

**Хайруллин** Рустам Равильевич, аспирант ТПУ, инженер ИФПМ; hairullin@list.ru;

**Бордулев** Юрий Сергеевич, ассистент; bordulev@gmail.com;

**Власов** Илья Викторович, м.н.с.; vlasov.ilya.viktorovich@gmail.com

# Влияние диффузионного распределения водорода на мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана

А.Д. Хороших<sup>1</sup>, Е.А. Кабдылкаков<sup>2</sup>, И.С. Родионов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, г. Томск

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

В настоящее время все большее внимание уделяется фундаментальным исследованиям влияния диффузионного перераспределения водорода на свойства сплавов на основе никелида титана (TiNi). Актуальность задачи изучения влияния водорода на свойства сплавов на основе TiNi определяется расширяющимся использованием изделий из TiNi (в частности, имплантатов) в медицинской практике. Наводороживание имплантатов может происходить либо при подготовке их в процессе химической полировки, либо в процессе взаимодействия с физиологической средой в организме при температуре человеческого тела. При этом происходит химическое разрушение защитной оксидной плёнки на поверхности образцов или имплантатов с последующим проникновением атомов водорода в приповерхностный слой. Из-за низкой диффузионной подвижности при температурах вблизи комнатной водород накапливается в значительной концентрации, прежде всего, в приповерхностном слое. В дальнейшем происходит его диффузия в глубь материала и, в зависимости от концентрации атомов водорода, может происходить деградация сверхэластичности и хрупкое разрушение материалов. Поэтому в исследованиях, ведущихся в настоящее время, основное внимание уделяется влиянию водорода на сверхэластичные и механические свойства. При этом упускается возможное влияние водорода на структурно-фазовые превращения, которые и определяют основные функциональные свойства данных сплавов. Исследование этого влияния и является целью данной работы.

Насыщение экспериментальных проволочных образцов сплава  $Ti_{49,1}Ni_{50,8}$  (ат.%) водородом производили при комнатной температуре электрохимическим методом из модельного физиологического раствора (0,9NaCl) с плотностью тока  $20 \text{ A/m}^2$  в течение 3 ч. Рентгеноструктурный анализ показал, что при комнатной температуре образцы имели B2-структуру. После наводороживания с помощью газоанализатора RHEN602 фирмы «LECO» определяли общую концентрацию водорода в образцах, которая оказалась равной 480 ppm. Методом спектроскопии плазмы тлеющего разряда на установке Profiler 2 определяли профиль распределения водорода по глубине образца и изменение этого профиля при вылёживании образцов при комнатной температуре. Методами температурной зависимости

электросопротивления и дифференциальной сканирующей калориметрии изучали влияние водорода на температуры и последовательность мартенситных превращений (МП) в зависимости от времени вылёживаия наводороженных образцов сплавов на основе TiNi.

Анализ формы профиля распределения водорода по глубине образца в свеженаводороженных образцах позволил оценить коэффициент диффузии водорода  $D$ , который оказался равен  $5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ . Измерение профиля после вылёживаия наводороженных образцов показало, что с течением времени происходит диффузионное размытие профиля распределения водорода. Изучена эволюция изменения температур МП при длительном вылёживании наводороженных образцов. Показано, что по мере диффузионного распределения водорода по объёму образцов происходит уменьшение температуры  $M_{\text{н}}$  прямого МП более чем на  $100^\circ$ . При этом происходит существенное расширение температурной области предпереходных явлений, фиксируемых по возрастанию электросопротивления с понижением температуры. По зависимости изменения электросопротивления при температуре 80 К от времени вылёживаия оценен коэффициент диффузии водорода, который оказался близким к значению, полученному прямым методом.

Результаты, полученные в данной работе, можно понять на основе расчётов [1] выполненных из первых принципов, которые показали, что внедрение атомов водорода в октаэдрические межузельные позиции  $B2$  решётки TiNi приводит к заметному уменьшению полной энергии  $B2$ -фазы, в отличие от мартенситной фазы со структурой  $B19'$ . В результате при увеличении концентрации атомов водорода разница между полными энергиями структур  $B2$  и  $B19'$  становится незначительной. То есть водород, согласно теоретическим расчётам, стабилизирует  $B2$ -фазу в TiNi, а это означает, что температура  $M_{\text{н}}$  должна уменьшаться с ростом концентрации атомов водорода в межузельных позициях.

Столь значительное влияние водорода на температуры МП должно сказаться на функциональных свойствах изделий из никелида титана, что будет изучено в дальнейших работах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Holec D., Friak M., Dlouhy A. J. Neugebauer Ab initio study of point defects in NiTi-based alloys // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – P. 014110.

**Khoroshikh A.D., Kabdylkakov E.A., Rodionov I.S.** Influence of the diffuse distribution of hydrogen on martensitic transformations in alloys based on titanium nickelide

**Хороших** Александр Дмитриевич, студент; xad71rus@gmail.com;

**Кабдылкаков** Ержан Аскарулы, магистрант; kabdylkakov96@mail.ru;

**Родионов** Иван Сергеевич, аспирант; rodionov231@mail.ru

## Особенности низкотемпературного диффузионного легирования кислородом сплава системы V–Cr–Zr–Ta\*

А.С. Цверова<sup>1</sup>, И.В. Смирнов<sup>1,2</sup>, К.В. Гриняев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Хорошо известно, что сплавы на основе ванадия характеризуются высокой химической активностью к примесям внедрения (O, C, N) [1, 2]. Повышение концентрации последних приводит к формированию твердых растворов и частиц вторых фаз, что переводит такие материалы в разряд гетерофазных. Для модификации структурно-фазового состояния таких материалов в настоящее время применяются методы термомеханической (ТМО) [3–5] и химико-термической обработок (ХТО) [6, 7]. При этом, если в случае ТМО происходит дробление и перераспределение исходных грубых включений фаз внедрения на мелкодисперсные частицы, то при реализации ХТО меняется фазовый состав таких частиц. Сопоставление результатов показывает [3–7], что именно применение ХТО с формированием жаростойкой оксидной фазы обеспечивает существенный рост прочностных свойств при высоких температурах. В то же время на фоне существенного увеличения прочности окисленных ванадиевых сплавов часто наблюдается резкое снижение их пластичности [6, 7].

Таким образом, для контролируемого обеспечения оптимального сочетания прочности и пластичности при реализации ХТО необходим учет ключевых факторов, определяющих скорость легирования кислородом, в том числе в зависимости от элементного состава сплава.

В настоящей работе проведено исследование влияния дефектной структуры и продолжительности химико-термической обработки на концентрацию кислорода в малоактивируемом ванадиевом сплаве системы V–Cr–Zr–Ta.

В работе использован сплав V–6,80 Cr–6,10 Ta–0,79 Zr–0,031 C–0,052 O–0,009 N (вес.%) (далее V–Cr–Zr–Ta), образцы которого подвергали ТМО по режиму I [5], после которой проводился стабилизирующий часовой отжиг в вакууме при 1100 °С. Последующую деформацию образцов осуществляли прокаткой при комнатной температуре до значений истинной логарифмической деформации ( $\epsilon$ )  $\approx$  0,7 и 1,6. Далее образцы подвергали ХТО методом низкотемпературного диффузионного легирования кислородом по режиму, представленному в [6, 7]. При этом отжиг на воздухе, являющийся одним из

---

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00213\_A.



этапов данной ХТО, проводился в течение  $t_0 = 1,5, 3$  или  $6$  ч. Концентрация кислорода ( $C_0$ ), вводимого в результате ХТО, определялась на основе сравнения данных точного взвешивания образцов до и после обработки.

Установлено, что после ТМО I и отжига при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается преимущественное формирование мелкокристаллической ( $3 - 15$  мкм) зеренной фракции и отдельных крупных зерен ( $30$  мкм и более). Последующая деформация прокаткой (до  $e = 0,7$ ) приводит к формированию анизотропного структурного состояния. Исходные зерна вытягиваются в направлении прокатки, образуя полосы длиной от нескольких десятков до сотен микрометров, а их ширина составляет  $10-15$  мкм. Внутри зерен наблюдаются структурные состояния, характеризующиеся непрерывным изменением ориентации кристаллической решетки. Увеличение степени деформации до  $e = 1,6$  помимо формоизменения сопровождается процессами фрагментации на полосы шириной не более  $5$  мкм. Скалярная плотность дислокаций ( $\rho_{\text{ск.д}}$ ) внутри зерен после ТМО I и отжига при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  не превышает значений  $\approx 10^{10}\text{ см}^{-2}$ . После  $e = 0,7$   $\rho_{\text{ск.д}}$  увеличивается до  $(2,5-3,0)\cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$ , а при  $e = 1,6$  – до  $(3,3-4,1)\cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$ .

Анализ и сопоставление результатов позволяют наглядно продемонстрировать (таблица), что такие структурные изменения при увеличении степени деформации способствуют существенному росту значений концентрации вводимого кислорода. Исследование процессов окисления показало, что коэффициент  $k$ , характеризующий скорость окисления сплава в процессе ХТО, значительно зависит от предварительной обработки. В частности, после отжига при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$   $k$  составляет  $\approx 1,40\cdot 10^{-10}\text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$ . Последующая прокатка до  $e = 0,7$  приводит к увеличению  $k$  на  $\approx 3\%$  ( $k \approx 1,44\cdot 10^{-10}\text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$ ), а после деформации до  $e = 1,6$  наблюдается существенное повышение  $k$  на  $\approx 13\%$  ( $k \approx 1,58\cdot 10^{-10}\text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$ ).

Кроме того, изучение механических свойств сплава V–Cr–Zr–Ta на разных этапах обработки позволило установить, что увеличение концентрации вводимого кислорода в интервале  $1,10-5,72$  ат.% приводит к практически линейному увеличению значений микротвердости от  $1,57$  до  $8,31$  ГПа.

**Концентрация вводимого кислорода ( $C_0$ ) и значения микротвердости ( $H_{\mu}$ ) в центральной области образца сплава V–Cr–Ta–Zr в зависимости от продолжительности окисления ( $t_0$ ) и режима обработки после ТМО I**

$t_0$ , ч	1100 °C		1100 °C + ( $e = 0,7$ )		1100 °C + ( $e = 1,6$ )	
	$C_0$ , ат.%	$H_{\mu}$ , ГПа	$C_0$ , ат.%	$H_{\mu}$ , ГПа	$C_0$ , ат.%	$H_{\mu}$ , ГПа
–	–	1,49	–	2,13	–	2,42
$t_0 = 1,5$	1,10	1,57	2,27	3,51	4,51	6,17
$t_0 = 3,0$	1,13	1,61	2,40	3,71	5,18	6,89
$t_0 = 6,0$	1,33	2,34	2,67	3,88	5,72	8,31

Установлено, что измельчение зеренной структуры и повышение  $\rho_{\text{ск.д}}$  в результате пластической деформации приводит к увеличению коэффициента окисления  $k$  сплава V–Cr–Zr–Ta и соответственно к повышению концентрации вводимого кислорода. Показано, что рост концентрации кислорода при ХТО способствует увеличению значений микротвердости изучаемого сплава.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. И.А. Дитенбергу, д.ф.-м.н. А.Н. Тюменцеву, д.ф.-м.н. В.М. Чернову за организацию исследовательской работы и обсуждение полученных результатов. Результаты получены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования Национального исследовательского ТГУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
2. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1980. – 304 с.
3. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J. Muroga T. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // J. Nuclear Materials. – 2011. – V. 417. – P. 289–294.
4. Muroga T., Chen J.M., Chernov V.M., et al. Present status of vanadium alloys for fusion applications // J. Nuclear Materials. – 2014. – V. 455. – P. 263–268.
5. Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Grinyaev K.V., et al. The effect of thermomechanical treatment regimes on microstructure and mechanical properties of V–Me(Cr, W)–Zr–C alloys // Physics of Atomic Nuclei. – 2015. – V. 78. – No. 10. – P. 1092–1099.
6. Potapenko M.M., Chernov V.M., Drobyshch V.A., et al. Microstructure and mechanical properties of V–4Ti–4Cr alloy as a function of the chemical heat treatment regimes // Physics of Atomic Nuclei. – 2015. – V. 78. – No. 10. – P. 1087–1091.
7. Chernov V.M., Potapenko M.M., Drobyshch V.A., et al. Microstructure and mechanical properties of V–Me(Cr,W)–Zr alloys as a function of their chemical-thermal treatment // Nuclear Materials and Energy. – 2015. – V. 3–4. – P. 17–21.

---

**Tsverova A.S., Smirnov I.V., Grinyaev K.V.** Features of low-temperature oxygen diffusion doping in vanadium based V–Cr–Zr–Ta alloy

**Цверова** Анастасия Сергеевна, аспирантка; tsverova@mail.ru;

**Смирнов** Иван Владимирович, инженер ТГУ, м.н.с. ИФПМ СО РАН; smirnov\_iv@bk.ru;

**Гриняев** Константин Вадимович, инженер ТГУ, м.н.с. ИФПМ СО РАН;

kvgrinyaev@inbox.ru

# **Наноплазмонные пьезоэлектрические волокна как эффективная подложка для регистрации отдельных биомолекул методом поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии**

Р.В. Чернозем, М.А. Сурменова, Р.А. Сурменев

*Томский политехнический университет, г. Томск*

Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS) является точным аналитическим методом, усиление сигнала комбинационного рассеивания которой достигается за счет локализованного поверхностно-плазмонного резонанса электронов наночастиц благородных металлов (Ag или Au). Благодаря этому, SERS является мощным средством для детектирования и исследования отдельных молекул, биомолекул (белки, полисахариды и т.д.) и клеток. Для данных приложений надежные и однородные SERS-подложки наиболее перспективны, чем агрегированные наночастицы [1]. Также, несмотря на достижения использования жестких подложек в качестве SERS-платформ, необходима разработка систем, способных использоваться вне специальных лабораторий. Гибкие плазмонные подложки, как полимерные волокнистые скэффолды, являются новым перспективным классом плазмонного материала с низкой стоимостью для быстрой диагностики и пористой структурой, эффективной для захвата аналитов из растворов [1].

Волокнистые полимерные скэффолды нашли широкое применение в биомедицине [2]. Одними из наиболее перспективных материалов в данном направлении являются пьезоэлектрические и биodeградируемые полимеры, так как электрический заряд позволяет ускорить регенерацию поврежденных тканей, а за счет свойства биорезорбции полимер постепенно растворяется в организме сокращая затраты и сроки реабилитации. Полигидроксидбутират (PHB) является одним из немногих одновременно пьезоэлектрических и биodeградируемых полимеров [2]. Ранее еще не проводились исследования применения волокнистых полимерных скэффолдов на основе PHB в качестве SERS-платформ. Следовательно, цель данной работы заключается в проведении исследования усиления сигнала рамановской спектроскопии родамина 6G с поверхности волокнистых PHB-скэффолдов.

В рамках данной работы PHB-скэффолды были получены методом электроформирования (рис. 1, а). Из-за гидрофобной поверхности полимерных волокон предварительная ультразвуковая обработка скэффолдов была выполнена в растворах  $\text{CaCl}_2$  (1M) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1M) с целью формиро-

вания на поверхности  $\text{CaCO}_3$ -частиц (рис. 1, б), которые являются биосовместимыми и снижают контактный угол смачиваемости [3]. Для формирования плазмонных наночастиц Ag скэффолды с  $\text{CaCO}_3$ -частицами обрабатывались в растворе Толлинса с последующим их погружением в раствор глюкозы (40 %-й водный раствор) для роста Ag-наночастиц [1].

Методом сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) исследовались поверхности полученных образцов (рис. 1). Для регистрации формирования наночастиц Ag на поверхности волокон измерения проводились в обратных электронных лучах. На поверхности модифицированных волокон подсвеченные белым цветом участки соответствуют наночастицам Ag на поверхности  $\text{CaCO}_3$  (рис. 1, в).

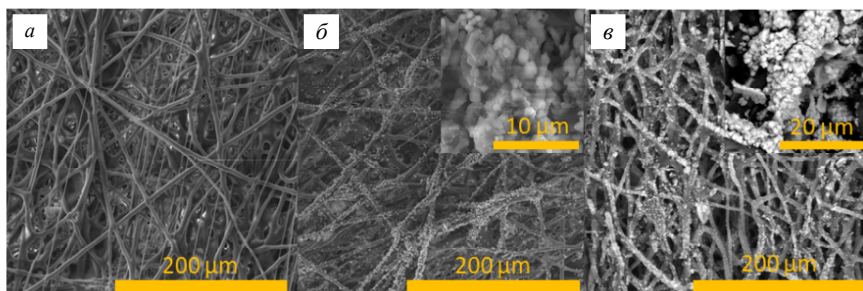


Рис. 1. СЭМ-изображения: а – исходного РНВ-скэффолда; б – после осаждения частиц  $\text{CaCO}_3$ ; в – РНВ-скэффолда с  $\text{CaCO}_3$  и плазмонными Ag-наночастицами

Структура и фазовый состав полученных наноплазмонных волокон исследовался метод рентгеновского фазового анализа (РФА). Анализ дифрактограмм подтвердил формирование  $\text{CaCO}_3$  (ватерит и кальцит) частиц и наночастиц Ag на поверхности волокон (рис. 2, а).

На рис. 2, б представлены измеренные рамановские спектры родамина 6G с поверхности кварцевого стекла (контроль) и РНВ-волокон с наночастицами Ag. Родамин – флуоресцентный краситель, часто используемый для первичной характеристики SERS-платформ. Из сравнения представленных спектров видно усиление всех пиков спектра родамина 6G на поверхности полученных наноплазмонных волокон, несмотря на сниженную концентрацию и мощность лазера.

Фактор усиления ( $E_f$ ) [1] рассчитывался по наиболее интенсивному пику в спектре контроля, т.е. по пику при  $1368 \text{ см}^{-1}$ , по формуле

$$E_f = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_R} \frac{P_R}{P_{\text{SERS}}} \frac{C_R}{C_{\text{SERS}}}, \quad (1)$$

где  $I$ ,  $P$  и  $C$  — интенсивность пика, мощность лазера и концентрация аналита. Индекс  $R$  соответствует нормальному рамановскому спектру (контролю), следовательно, SERS соответствует усиленному спектру родамина с поверхности полученных образцов. Рассчитанное усиление составило 118196, т.е. более чем в  $10^5$  раз. Из сравнения с литературой видно, что разработанная подложка является конкурентоспособной [4].

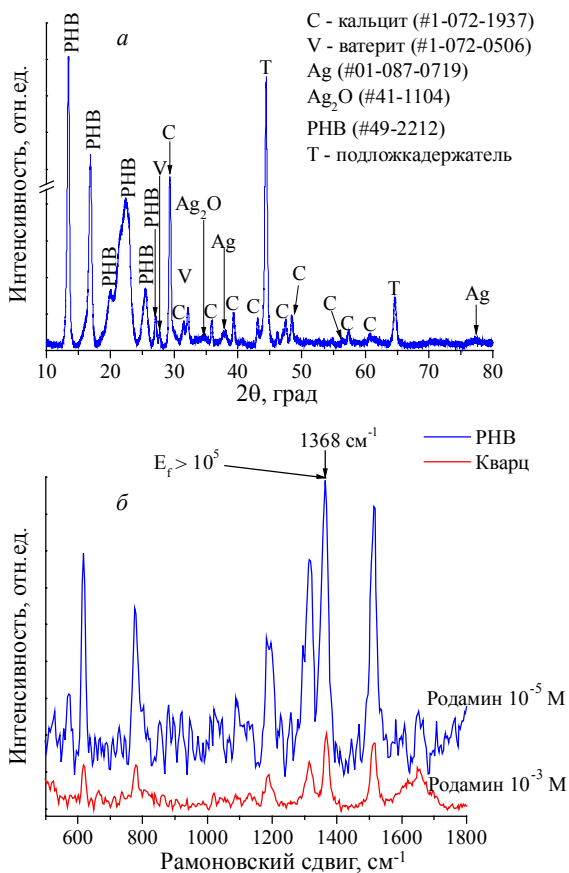


Рис. 2. РФА-дифрактограмма РНВ-скэффолда (а) после формирования  $\text{CaCO}_3$  и Ag-наночастиц; рамановские спектры родамина 6G (б) с концентрацией  $10^{-3}$  М, зарегистрированные на поверхности кварца при мощности лазера 167 мВт и  $10^{-5}$  М на поверхности РНВ-скэффолда, покрытого  $\text{CaCO}_3$  и Ag при мощности лазера 0,5 мВт

Таким образом, на основании представленных результатов в данной работе можно сделать заключение о перспективности использования волокнистых РНВ-скэффолдов не только в имплантологии, а также в качестве эффективной SERS-платформы для исследования и детектирования отдельных клеток и биомолекул.

Авторы выражают благодарность профессору А. Скиртачу за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Prikhozhenko E., Atkin V., Parakhonskiy B., et al.* New post-processing method of preparing nanofibrous SERS substrates with a high density of silver nanoparticles // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 84505–84511.
2. *Braghirolli D.I., Steffens D., Pranke P.* Electrospinning for regenerative medicine: a review of the main topics // Drug Discovery Today. – 2014. – V. 19. – P. 743–753.
3. *Savelyeva M.S., Abalymov A.A., Lyubun G.P., et al.* Vaterite coatings on electrospun polymeric fibers for biomedical applications // J. Biomed.Mater. Research P. A. – 2017. – V. 105. – P. 94–103.
4. *Prikhozhenko E., Lengert E., Parakhonskiy B., et al.* Biocompatible chitosan nanofibers functionalized with silver nanoparticles for SERS based detection // Acta Physica Polonica A. – 2016. – V. 129. – P. 247–249.

---

**Chernozem R.V., Surmeneva M.A., Surmenev R.A.** Nanoplasmonic piezoelectric fibers as an effective platform for the detection small biomolecules by means surface-enhanced Raman spectroscopy

**Чернозем** Роман Викторович, аспирант; r.chernozem@mail.ru;

**Сурменева** Мария Александровна, к.ф.-м.н., с.н.с.; feja-mari@yandex.ru;

**Сурменев** Роман Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент; rsurmenev@mail.ru

# Проблема, способы оценки и сравнительный ангиографический анализ рентгеноконтрастности проволоки из никелида титана с микронными покрытиями на основе Ti-Ta\*

О.И. Шабалина<sup>1</sup>, Е.Ю. Гудимова<sup>2</sup>, Л.Л. Мейснер<sup>2</sup>

*Томский государственный университет, г. Томск  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск*

Известно, что одними из перспективных материалов для медицины являются сплавы на основе никелида титана, которые обладают уникальными физико-механическими свойствами (эффектом памяти формы и сверхэластичности). Однако при использовании данных сплавов в эндоваскулярной хирургии при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, с использованием слабоинтенсивного рентгеновского излучения, возникает проблема визуализации имплантатов, устанавливаемых во внутренние органы человека. Решение данной проблемы возможно путем нанесения покрытий микронной толщины на поверхности сплава на основе никелида титана из рентгеноконтрастного материала, такого, как тантал. Цель данной работы – теоретическая и экспериментальная оценки рентгеноконтрастности проволоки из никелида титана с микронными покрытиями при различной концентрации тантала в них.

В работе были исследованы проволочные образцы (диаметр 150 мкм) TiNi марки TN1 (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»): после электрохимической очистки поверхности (образец 1); после обработки электронным пучком (ускоряющее напряжение  $U = 25$  кВ, число импульсов  $n = 32$ ) (образец 2); с покрытием Ti<sub>70</sub>Ta<sub>30</sub> толщиной 1 мкм (образец 3); с покрытием Ti<sub>60</sub>Ta<sub>40</sub> толщиной 2 мкм (образец 4); с покрытием из Ta толщиной 2 мкм (образец 5). Модификация поверхностей образцов проводилась на установке «РИТМ-СП» в ИСЭ СО РАН (г. Томск).

Ангиографический анализ рентгеноконтрастности сплава TiNi до и после модификации его поверхности проводился на базе отделения рентгенохирургических методов диагностики и лечения НИИ кардиологии (г. Томск) на установке Axiom Artis dFC (Siemens Health Care GmbH, Germany) в стандартных низкодозовых режимах с изменением напряжения на трубке ( $U$ ) и толщины Cu-фильтра ( $h$ ): 1)  $U = 60$  кВ,  $h = 0,6$ ; 2)  $U = 55$  кВ,  $h = 0,3$ ; 3)  $U = 54$  кВ,  $h = 0,2$ ; 4)  $U = 50$  кВ,  $h = 0,1$ , включение дополнитель-

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 15-13-00023 (от 18.05.2015).

ного излучения, основанного на эффекте флуоресценции. Экспериментальная оценка осуществлялась с помощью программы Adobe Photoshop 10, в градиенте серого по шкале RGB от 0 (черный) до 255 (белый) [1]. Коэффициент рентгеноконтрастности ( $K$ ) рассчитывали по формуле

$$K = \left[ \frac{(RGB_{\text{фон}} - RGB_i)}{RGB_{\text{фон}}} \right] 100\%,$$

где  $i$  – номер образца.

В каждом режиме осуществлялась съемка минимум 15 кадров. Для набора статистических данных на каждом кадре проводилось пять измерений в наиболее контрастных местах на каждом проволоочном образце.

Теоретическая оценка рентгеноконтрастности, основанная на законе ослабления интенсивности рентгеновских лучей при прохождении через бесконечно тонкий слой вещества [2], проводилась с учетом массового коэффициента поглощения рентгеновских лучей, полученного при  $U = 80$  кВ, Си-излучение [3]. Согласно этой оценке, для увеличения рентгеноконтрастности на 10 % толщина покрытия  $Ti_{70}Ta_{30}$ , осажденного на подложку  $TiNi$ , должна составлять 13 мкм.

Как видно из рис. 1, рентгеноконтрастность проволоки из никелида титана зависит как от толщины и состава покрытия, так и от режима ангиографической съемки. Обнаружено, что наилучшая визуализация образцов  $TiNi$  без покрытий наблюдается при использовании режима 4, который включает в себя дополнительное излучение за счет эффекта флуоресценции.

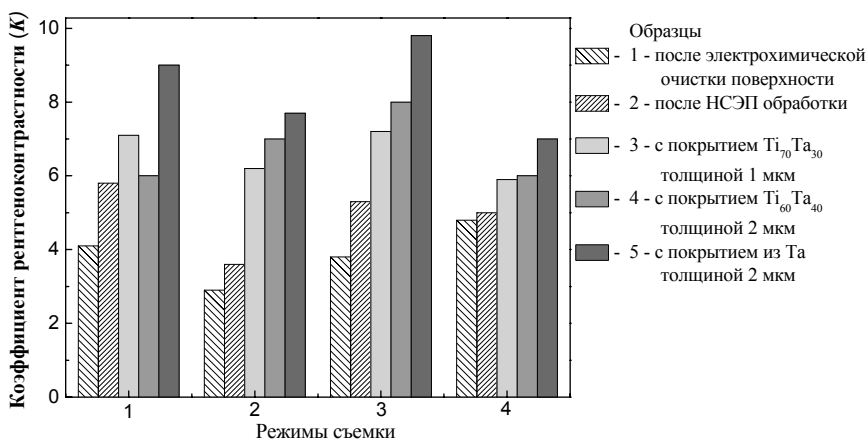


Рис. 1. Изменение коэффициента рентгеноконтрастности  $K$  сплава  $TiNi$  в зависимости от типа обработки поверхности и режима ангиографической съемки



Значение коэффициента рентгеноконтрастности образца 1 в данном режиме составляет  $K = 5$ , что превышает примерно на 25 % значение  $K$ , полученных в других режимах. Установлено, что максимальная рентгеноконтрастность в образцах с покрытиями 3 – 5 зафиксирована при съемке в режиме 3, которая обычно применяется для пациентов с избыточной массой тела (более 90 кг). Значения коэффициентов  $K$  составляют 7, 8, и 9,8 соответственно. Следует отметить, что увеличение концентрации тантала в покрытии привело к существенному увеличению рентгеноконтрастности. Обращает внимание то, что при использовании режима 1 увеличение толщины покрытия и концентрации тантала в нем (образец 4) не приводит к увеличению коэффициента рентгеноконтрастности ( $K = 6$ ) относительно значения для образца 3 ( $K = 7$ ). Режим 1 характеризуется наибольшим значением напряжения и наличием толстого фильтра. Иными словами, данный режим является щадящим, за счет чего применяется для пациентов с недостаточной массой тела. На основании этого можно предположить, что в случае использования режима 1 для улучшения визуализации наличие покрытия  $Ti_{70}Ta_{30}$  толщиной 1 мкм является достаточным.

Таким образом, на основании полученных данных можно дать рекомендации по выбору режима регистрации изображения для достижения наилучшей визуализации изделия, в зависимости от типа обработки поверхности проволоки TiNi.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Dündar N. et al.* Radiopacity of fiber-reinforced resins // *Oral Radiology*. – 2011. – V. 27. – No 1. – С. 87–91.
2. *Гинье А. и др.* Рентгенография кристаллов: Теория и практика. – М.: Физматгиз, 1961.
3. *Hubbell J.H., Seltzer S.M.* Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements  $Z = 1$  to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest // National Inst. of Standards and Technology-PL, Gaithersburg, MD (United States). Ionizing Radiation Div., 1995. – No. PB--95-220539/XAB; NISTIR--5632.

---

**Shabalina O.I., Gudimova E.Yu., Meisner L.L.** The problems, research methods and comparative angiographic analysis radiopacity of TiNi wire with micron coatings based on Ti-Ta

**Шабалина** Ольга Игоревна, магистрантка; ShabalinaO@vtomske.ru;

**Гудимова** Екатерина Юрьевна, м.н.с.; egu@ispms.tsc.ru;

**Мейснер** Людмила Леонидовна, гл.н.с.; llm@ispms.tsc.ru

## **Особенности и закономерности азотирования алюминия в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом**

**А.Р. Шамиева<sup>1</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>2</sup>, О.В. Крысина<sup>2</sup>,  
Е.А. Петрикова<sup>2</sup>, В.В. Денисов<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Томский политехнический университет, г. Томск*

*<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск*

Алюминий и его сплавы широко используются в промышленности благодаря достаточно большой удельной прочности, удовлетворительной коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости механическими методами [1]. Однако наряду с этими преимуществами алюминий обладает малой твердостью и невысокой износостойкостью. Диффузное насыщение поверхности алюминия ионами азота позволяет в той или иной мере минимизировать эти недостатки [2].

Для реализации процесса азотирования алюминия необходимо решить ряд специфических проблем. Во-первых, сократить длительность процесса азотирования, так как высокотемпературное азотирование сопровождается существенным понижением твердости диффузионного слоя и детали в целом. Во-вторых, необходима эффективная очистка поверхности в процессе азотирования, так как на поверхности алюминия и его сплавов присутствует оксидная пленка, препятствующая поступлению азота на обрабатываемую поверхность. В-третьих, необходимо формирование на поверхности образца пленки нитрида алюминия, которая препятствует поступлению азота вглубь образца и не позволяет сформировать протяженные упрочненные слои.

Одним из направлений решения указанных проблем является разработка методов азотирования в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом [3, 4].

Целью настоящей работы является разработка метода азотирования технически чистого алюминия в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом.

В качестве модифицируемого материала использовали технически чистый алюминий марки А7 (Fe – до 0,16 %; Si – до 0,16 %; Ti – до 0,02 %; Cu – до 0,01 %; Zn – до 0,01 % Al – остальное). Азотирование алюминия проводили в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом при низком давлении на экспериментальной установке, устройство которой изложено в [3].

Эксперименты по азотированию алюминия проводились для двух материалов полого катода: из нержавеющей стали 12X18H10T (образцы серии № 1) и технически чистого титана BT1-0 (образцы серии № 2). Предполагалось, что полый катод из нержавеющей стали 12X18H10T будет распыляться при азотировании и его элементы будут попадать на поверхность алюминия. Использование титанового полого катода, дополнительно охлаждаемого водой, было обусловлено желанием избежать присутствия в азотной плазме атомов других элементов. Режимы азотирования: длительность процесса – 5 ч; температура азотирования 550 °С; рабочее давление азота в камере – 1,4 Па; напряжение горения тлеющего разряда – 200 В (образцы серии № 1) и 70 В (образцы серии № 2); ток тлеющего разряда – 51 А (образцы серии № 1) и 40 А (образцы серии № 2); напряжение электрического смещения образцов – (–200) В (образцы серии № 1) и –470 В (образцы серии № 2); коэффициент заполнения импульса – 100 % (образцы серии № 1) и 15 % (образцы серии № 2). Свойства легированного слоя характеризовали твердостью (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 100 мН) и износостойкостью (прибор TRIBOtechnik; шарик из стали ШХ15 диаметром 6 мм, радиус трека – 2 мм, нагрузка на индентор и длина трека варьировались в зависимости от уровня износостойкости исследуемого материала).

Результаты механических (микротвердость) и трибологических (параметр износа и коэффициент трения) испытаний образцов технически чистого алюминия, подвергнутых азотированию в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом при низком давлении на экспериментальной установке, показали, что максимальное увеличение твердости и износостойкости наблюдается у образцов, обработанных по режиму серии № 1. Микротвердость увеличилась в среднем в 4,3 раза, а износостойкость – в 40 раз по отношению к образцу алюминия марки А7 в исходном (до азотирования) состоянии. Для образцов серии № 2 после азотирования наблюдается менее значительное (в  $\approx 1,3$  раза) увеличение твердости и износостойкости (в  $\approx 15$  раз).

Таким образом, в результате выполненных исследований показана принципиальная возможность азотирования технически чистого алюминия марки А7 в плазме частотно-импульсного несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом низкого давления (0,4–1,0 Па) при энергии ионов азота 100–300 эВ, плотности ионного тока в импульсе на образец 1–10 мА/см<sup>2</sup>. Выявлен режим азотирования (образцы серии № 1), обработка в котором приводит к увеличению твердости в 4,3 раза и износостойкости в 40 раз по сравнению с исходным образцом из технически чистого алюминия марки А7. При этом коэффициент трения азотированных образцов серии № 1 снижается с 0,6 до 0,2. Высказано предположение о том, что улучшение механических и трибологических характеристик азотированных

образцов серии № 1 может быть обусловлено легированием поверхностного слоя алюминия атомами железа, никеля, титана и хрома (атомы, присутствующие в стали 12X18H10T) и образованием на поверхности и в приповерхностном слое нитрида алюминия, имеющего нанокристаллическую структуру, наличие которого может быть обнаружено методами рентгенофазового анализа (метод скользящего пучка) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. – М.: Изд-во МИСиС, 2010. – 510 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. Ахмадеев Ю.Х., Денисов В.В., Коваль Н.Н. и др. // Физика плазмы. – 2017. – Т. 43. – № 1. – С. 63–70.
4. Крысина О.В., Денисов В.В., Островецков Е.В., Толкачев О.С. // Материалы 12-й Международной конф. «Взаимодействие излучения с твердым телом». – Минск: Изд-во БГУ, 2017. – С. 250–255.

---

**Shamieva A.R., Ivanov Yu.F., Krygina O.V., Petrikova E.A., Denisov V.V.**  
Features and regularities of nitriding of aluminum in plasma of non-self-sustained glow discharge with hollow cathode

**Шамиева** Анастасия Радисовна, магистрантка; shamieva\_nastya@mail.ru;

**Иванов** Юрий Федорович, д.ф.-м.н., в.н.с.; yufi55@mail.ru

**Крыгина** Ольга Васильевна, м.н.с.; krygina\_82@mail.ru;

**Петрикова** Елизавета Алексеевна, м.н.с., elizmarkova@yahoo.com;

**Денисов** Владимир Викторович, м.н.с.; volodyadenisov@yandex.ru;

# Влияние стехиометрии и беспорядка на электронную структуру топологического изолятора $\text{PbBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$

И.А. Швец

*Томский государственный университет, г. Томск*

Для практического применения топологических изоляторов в наноэлектронике активно проводится поиск новых материалов, обладающих широкой запрещенной щелью и локализованным в ней уровнем Ферми. Это возможно достигнуть путем варьирования химического состава уже известных топологических изоляторов, что к сегодняшнему моменту привело к открытию ряда многокомпонентных соединений, проявляющих топологически нетривиальную электронную структуру [1, 2]. Ранее предельные случаи семейства соединений  $\text{PbBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$  –  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$  были теоретически определены (для  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  экспериментально подтверждено [3]) как топологические изоляторы с более перспективной электронной структурой по сравнению с их бинарными аналогами  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Однако несмотря на широкую запрещенную щель и изолированную от объемных состояний точку Дирака, обнаруженных для  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$  в рамках первопринципных расчетов [4], экспериментальная реализация этого соединения в ромбоэдрической кристаллической структуре до сих пор является сложной задачей для современной химии и физики. Тем не менее путем частичной замены атомов селена на атомы теллура в такой структуре возможно синтезировать стабильную фазу.

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности и на основе методов фотоэмиссионной спектроскопии с угловым (спиновым) разрешением исследовано влияние увеличения содержания атомов селена на электронную и спиновую структуру соединений  $\text{PbBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ . Структуру таких соединений можно представить в гексагональном базисе с 21 атомами в элементарной ячейке, образующими семислойные блоки с преимущественно ковалентными связями, в то время как сами блоки связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Теоретически показано, что при всех значениях концентрации  $x$  эти соединения являются топологическими изоляторами, обладающими при высоких содержаниях селена широкой запрещенной щелью и изолированной от объемных состояний точкой Дирака. Увеличение концентрации селена приводит к увеличению ширины запрещенной щели с 80 до 300 мэВ, росту значения групповой скорости носителей заряда и уменьшению области локализации поверхностного состояния в приповерхностном слое пленки.

Для экспериментального исследования были выращены образцы со стехиометрическими формулами  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$  ( $x = 2,0$ ) и  $\text{PbBi}_2\text{Te}_{1,4}\text{Se}_{2,6}$  ( $x = 2,6$ ) вертикальным методом Бриджмена. Методом качественного рентгенофазового анализа обнаружено, что дифракционные рефлексы в исследуемых образцах соответствуют фазе  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  с ромбоэдрической структурой. Исследование электронной структуры методами фотоэмиссионной спектроскопии выявило спин-поляризованные состояния с линейной дисперсией, формирующие конус Дирака с точкой Дирака при энергии 0,5–0,6 эВ относительно уровня Ферми, и состояние двумерного электронного газа, вызванное изгибом зоны проводимости ввиду наличия градиента потенциала на поверхности.

Для изучения эффекта беспорядка для концентраций, соответствующих полученным образцам, были рассмотрены различные конфигурации элементарной ячейки и определено наиболее вероятное распределение атомов по узлам кристаллической решетки. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало, что для выращенных соединений теоретические расчеты лучше воспроизводят фотоэмиссионные данные в случае, когда атомы теллура располагаются во внешних слоях семислойного блока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bansil A., Lin H., Das T.* Colloquium: Topological band theory // *Rev. of Mod. Phys.* – 2016. – V. 88. – P. 021004.
2. *Ando Y.* Topological Insulator Materials // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2013. – V. 82. – P. 102001.
3. *Kuroda K., Miyahara H., Ye M., et al.* Experimental verification of  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  as a 3D topological insulator // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 206803.
4. *Jin H., Song J.-H., Freeman A.J., et al.* New Candidates for Topological Insulators: Pb-based chalcogenide series // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 041202(R).

---

**Shvets I.A.** Impact of stoichiometry and disorder on the electronic structure of the  $\text{PbBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$  topological insulator

**Швец** Игорь Анатольевич, аспирант; shvets\_ia@mail.ru

# Функциональные свойства [001]-монокристаллов сплава $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ , состаренных под нагрузкой в мартенситном состоянии\*

Э.И. Янушоните, А.С. Ефтифеева

Томский государственный университет, г. Томск

Ферромагнитный сплав  $\text{CoNiAl}$  испытывает термоупругое  $B2-L1_0$ -мартенситное превращение (МП). При охлаждении под действием напряжений наблюдается прямое МП, при нагреве – обратное МП. В результате материал испытывает обратимую деформацию и реализуется эффект памяти формы (ЭПФ). Подобно внешним напряжениям, в материале можно создать внутренние далекодействующие напряжения, которые способствуют наблюдению обратной деформации при охлаждении/нагреве без внешних напряжений. За счет появления внутренних полей в материале реализуются двусторонний ЭПФ (ДЭПФ), а также в дальнейшем возможно наведение магнито-индуцированной деформации [1, 2].

В работе [3] на монокристаллах  $\text{CoNiAl}$  показана возможность наведения ДЭПФ с высокой циклической стабильностью за счет старения в мартенситном состоянии под нагрузкой, прикладываемой вдоль [001]-направления. Целью данного исследования является изучение функциональных свойств монокристаллов ферромагнитного сплава  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ , с осью деформации вдоль [001]-направления, после старения в мартенситном состоянии под нагрузкой, приложенной вдоль [110]-направления.

Исследуемые монокристаллы ферромагнитного сплава  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  (ат.%) выращены методом Бриджмена. Форма исследуемых образцов – параллелепипеды с площадью поперечного сечения  $S = 9 \text{ мм}^2$  и высотой  $L = 6 \text{ мм}$ . Предварительно гомогенизированные при 1623 К, 8,5 ч и закаленные в воду образцы подвергали старению под нагрузкой в мартенсите – образец выдерживали при 423 К в течение 0,5 ч в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой 500 МПа вдоль [110]-направления. Далее проводили исследование функциональных свойств вдоль [001]-направления.

Установлено, что старение создает условия для наведения ДЭПФ – при минимальном внешнем напряжении  $\sigma_{\text{вн}} = 4 \text{ МПа}$  образец обратимо увеличивается вдоль [001]-направления при охлаждении и восстанавливает исходную форму при нагреве. На рис. 1 показан результат исследования ДЭПФ в состаренных монокристаллах – кривая деформации от температуры  $\varepsilon(T)$ . Видно, что на кривой наблюдается несколько стадий. МП на первой стадии

---

\* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-08-00179.

имеет скачкообразный, взрывоподобный характер, т.е. температуры начала и конца превращения равны и соответственно имеют значения  $M_{s1} = M_{f1} = 393$  К и  $A_{s1} = A_{f1} = 408$  К. При охлаждении на первой стадии наблюдается обратимая деформация  $\varepsilon_{ДЭПФ1} = 1,7$  % и узкий температурный гистерезис  $\Delta T = 15$  К. Далее скорость превращения резко уменьшается и МП на второй стадии развивается в широком температурном интервале около 100 К с  $\varepsilon_{ДЭПФ2} = 3,4$  % и сохраняется узкий гистерезис  $\Delta T = 14$  К. Затем следует другой «взрыв» – третья стадия. Превращение на третьей стадии реализуется при температурах  $M_{s3} = M_{f3} = 259$  К и  $A_{s3} = A_{f3} = 297$  К, значение обратимой деформации составляет  $\varepsilon_{ДЭПФ3} = 1,1$  %, а температурный гистерезис расширяется более чем в 2 раза –  $\Delta T = 37$  К по сравнению с первой и второй стадиями. Суммарная обратимая деформация ДЭПФ на трех стадиях равна  $\varepsilon_{ДЭПФ} = 6,2$  %.

ДЭПФ наблюдается за счет создания внутренних растягивающих полей напряжений вдоль [001]-направления при старении в мартенсите под сжимающей нагрузкой вдоль [110]-направления, которое приводит к стабилизации одного преимущественного варианта мартенсита.

Экспериментально показано, что при  $A_{f3} < T = 343$  К  $< M_{f1}$  в состаренных кристаллах наблюдается неупругая обратимая деформация при нагрузке/разгрузке сжатием. Зависимость напряжений от деформации  $\sigma(\varepsilon)$  при  $T = 343$  К представлена на рис. 2. Критические напряжения равны  $\sigma_{кр} = 70$  МПа и не зависят от деформации заданной в цикле нагрузка/разгрузка. Величина обратимой деформации, механический гистерезис и соответственно вид кривой  $\sigma(\varepsilon)$  определяются заданной деформацией. При данной температуре испытания максимальная обратимая деформация равна  $\varepsilon_{обр} = 2,2$  % и минимальный механический гистерезис –  $\Delta\sigma = 10$  МПа.

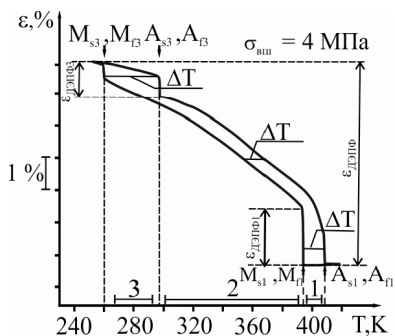


Рис. 1. Кривая  $\varepsilon(T)$  при охлаждении/нагреве под действием внешней нагрузки  $\sigma_{вн} = 4$  МПа

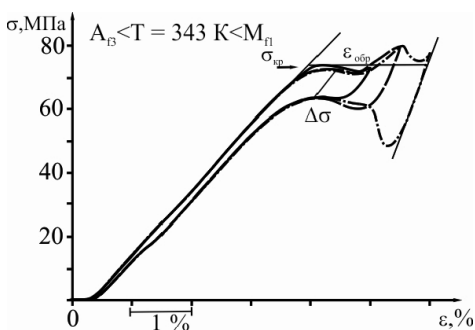


Рис. 2. Кривые  $\sigma(\varepsilon)$  при  $T = 343$  К в циклах нагрузка/разгрузка сжатием для состаренных в мартенсите монокристаллов  $Co_{35}Ni_{135}Al_{30}$  с осью деформации вдоль [001]-направления



При температуре испытания  $A_{\text{B}} < T < M_{\text{H}}$  образец до приложения сжимающей нагрузки находится в двухфазном ( $B2 + L1_0$ )-состоянии. Поэтому появление неупругой обратимой деформация связано:

- либо с переориентацией варианта мартенсита, образовавшегося на первой стадии под противодействующими внутренними растягивающими напряжениями;

- либо с образованием мартенсита в объеме материала, который не испытал прямое МП на первой стадии, и его исчезновением в отсутствие внешних напряжений [1, 2].

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко и д.ф.-м.н., проф. Ю.И. Чумлякову за совместное обсуждение и анализ полученных результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Мартенситные превращения* / под ред. В.А. Лободюка, Э.И. Эстрина. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
2. *Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы* / под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – Т. 1. – 534 с.
3. *Eftifeeva A., Panchenko E., Chumlyakov Y., et al. Two-way shape memory effect in [001]B2-oriented Co-Ni-Al single Crystals // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. – P. 4789–4796.*
4. *Niendorf T., Krooss P., Somsen C. Martensite aging – avenue to new high temperature shape memory alloys // Acta Mater. – 2015. – V. 89. – P. 298–304.*

---

**Yanushonite E.I., Eftifeeva A.S.** The function properties of stress-induced aged in martensite  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  single crystals oriented along the [001]-direction

**Янушоните** Элеонора Ионовна, студентка; yanushonite98@mail.ru;

**Ефтифеева** Анна Сергеевна, аспирантка; anna\_eftifeeva@rambler.ru

## Секция 2

# ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

### Компьютерное моделирование эшелонирования вицинальных ступеней при кристаллизации из молекулярного пучка

А.О. Алексеев

*Томский государственный университет, г. Томск*

Проблематика развития неустойчивости вицинальных ступеней при росте кристаллических пленок крайне важна в полупроводниковых технологиях. Понимание закономерностей эшелонирования ступеней помогает выбрать необходимые режимы роста и оптимизировать процесс получения поверхности с заданной морфологией. Аналитическое описание движения ступеней возможно лишь в некоторых частных случаях, таких, как одиночная ступень и система эквидистантных ступеней. В общем случае, исследование динамики ступеней возможно с использованием численных методов и компьютерного моделирования методом Монте-Карло. Дополнительным преимуществом компьютерного моделирования является возможность наглядно представить и оценить процессы, протекающие на кристаллической поверхности.

Статистический метод Монте-Карло [1] прекрасно подходит для моделирования роста кристаллической пленки в силу простоты реализации при рассмотрении диффузии адатомов на кристаллической поверхности. Зная частоты элементарных процессов [2], получаемые из физических соображений, легко вычисляются вероятности актов диффузии, адсорбции и десорбции атомов. Тем самым моделируется случайное блуждание адатома на террасах поверхности, что позволяет моделировать ступенчато-слоевой рост пленки.

В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования движения вицинальных ступеней при росте и сублимации кристаллической пленки. Динамика движений ступеней при росте проиллюстрирована на рис. 1 – 3 при разных значениях барьера Эрлиха – Швёбеля  $\Delta E_{ES}$ , диффузионном барьере  $E_{diff} = 0,5$  эВ, температуре подложки 500 К и скорости роста один монослой в секунду.

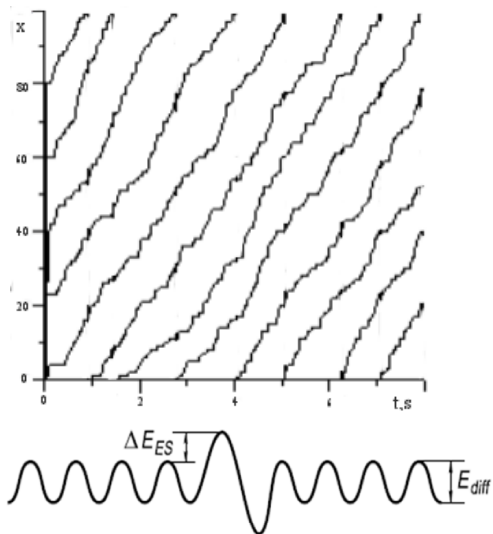


Рис.1. Динамика вицинальных ступеней в случае прямого барьера Эрлиха – Швёбеля 0,2 эВ

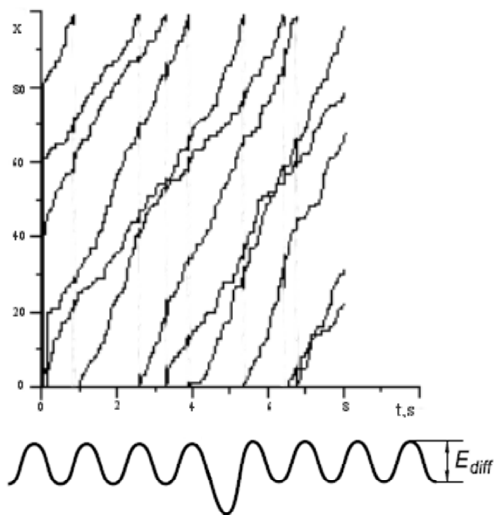


Рис. 2. Динамика вицинальных ступеней в отсутствие барьера Эрлиха – Швёбеля

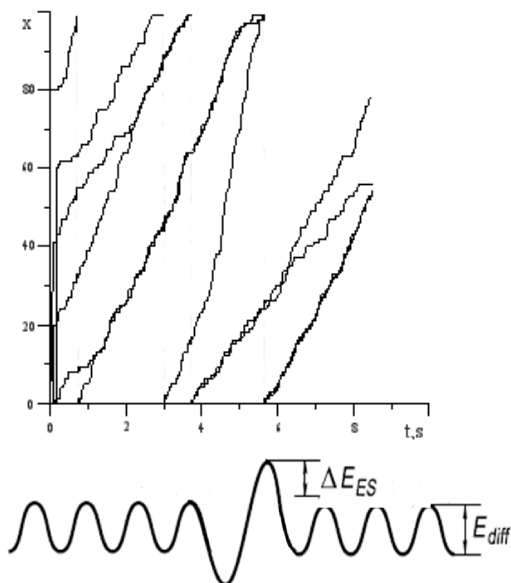


Рис. 3. Динамика вицинальных ступеней в случае обратного барьера Эрлиха – Швёбеля 0,2 эВ

Результаты моделирования демонстрируют переход от устойчивого к неустойчивому росту при нарушении симметрии встраивания адатомов в ступени роста со стороны верхней и нижней террасы, а именно: рост при наличии обратного барьера Эрлиха – Швёбеля, т.е. затрудненном встраивании адатомов в ступень со стороны нижней террасы, приводит к эшелонированию ступеней.

С использованием предложенной модели проанализирована возможность развития неустойчивости вицинальных ступеней на поверхности карбида кремния при росте графена методом термической сублимации SiC.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболь И.М.* Метод Монте-Карло. – М.: Наука, 1985, 80 с.
2. *Chatterjee A., Vlaches D.G.* An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte-Carlo methods // *J. Computer-Aided Mater.* – 2007. – V. 14. – P. 253–308.

**Alexeev A.O.** Computer simulations of the step bunching on vicinal surfaces in molecular beam epitaxy

**Алексеев** Александр Олегович, студент; lucky.king.ru@gmail.com

# Изгиб энергетических зон на границах раздела нанокристаллов SnO<sub>2</sub> в поликристаллических тонких пленках диоксида олова

А.В. Алмаев, В.И. Гаман

*Томский государственный университет, г. Томск*

Точность определения концентрации водорода в атмосфере при помощи сенсоров на основе диоксида олова зависит от неконтролируемых изменений влажности окружающей среды. Поэтому исследования, направленные на разработку способов снижения влияния этого фактора на показания приборов, являются актуальными. Путем модификации пленок диоксида олова металлами можно решить указанную выше проблему. Однако сильная зависимость характеристик приборов от технологии получения диоксида олова не позволяет разработать объективные модели процессов диссоциативной адсорбции молекул воды на поверхность SnO<sub>2</sub> в присутствии модификаторов.

Таким образом, целью работы является установление роли модифицирующих металлических добавок в структуре тонких пленок SnO<sub>2</sub> в процессе диссоциативной адсорбции молекул H<sub>2</sub>O.

Для проведения исследований были выбраны четыре серии образцов с различными сложными модификаторами на поверхности и в объеме пленок диоксида олова: Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb (серия 1), Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Au (серия 2), Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y (серия 3) и Ag/SnO<sub>2</sub>:Sb, Ag, Y (серия 4). Пленки диоксида олова были получены DC – магнетронным распылением в кислородно-аргоновой плазме мишени из сплава Sn и Sb (0,5 ат.%) на сапфировую подложку. Для модификации объема пленок SnO<sub>2</sub> на поверхности мишени размещали кусочки соответствующих металлов. При этом отношение площади поверхности кусочков металла  $S_{Me}$  и площади распыляемой части мишени  $S_{Sn}$  составляло  $3 \cdot 10^{-3}$ . Дисперсные слои металлов на поверхность SnO<sub>2</sub> наносили тем же методом DC – магнетронного распыления.

Измерения характеристик приборов проводили при помощи стенда, принцип работы которого детально описан в работе [1]. Для определения величины изгиба энергетических зон  $e\phi_{s0}$  на границах раздела нанокристаллов SnO<sub>2</sub> в поликристаллических пленках диоксида олова использовался метод [2], основанный на анализе временной зависимости проводимости сенсоров в режиме термоциклирования, где  $e$  – заряд электрона;  $\phi_{s0}$  – поверхностный потенциал в атмосфере чистого воздуха.

Согласно модели диссоциативной адсорбции молекул воды и водорода на поверхности тонких пленок диоксида олова, предложенной в работе [3],

предполагается наличие на границах раздела нанокристаллов SnO<sub>2</sub> трёх типов адсорбированных частиц: O<sup>-</sup>, OH, OH<sup>-</sup>. При этом зарядовое состояние гидроксильных групп, образуемых за счёт взаимодействия атомов водорода, появившихся в результате диссоциации молекул H<sub>2</sub>O, с ионами O<sup>-</sup>, определяется функцией распределения электронов по локальным энергетическим уровням OH-групп в запрещенной зоне SnO<sub>2</sub>. Эта модель использовалась для установления роли модификаторов в процессе диссоциативной адсорбции молекул воды на поверхности SnO<sub>2</sub>.

Зависимости  $e\varphi_{s,0}$  от абсолютной влажности  $A$  для сенсоров разных серий показаны на рис. 1. Из рисунков видно, что при одинаковом значении  $A$  каждый сенсор характеризуется определенной величиной  $e\varphi_{s,0}$ , отличной от  $e\varphi_{s,0}$  для других сенсоров. Аппроксимация зависимости  $e\varphi_{s,0}$  от  $A$  функцией экспоненциального спада позволила определить значение  $e\varphi_{s,0}$  при  $A = 0$ , которое для сенсоров всех серий составляет 0,80 эВ. Незначительные отклонения  $e\varphi_{s,0}(0)$  вызваны погрешностью эксперимента.

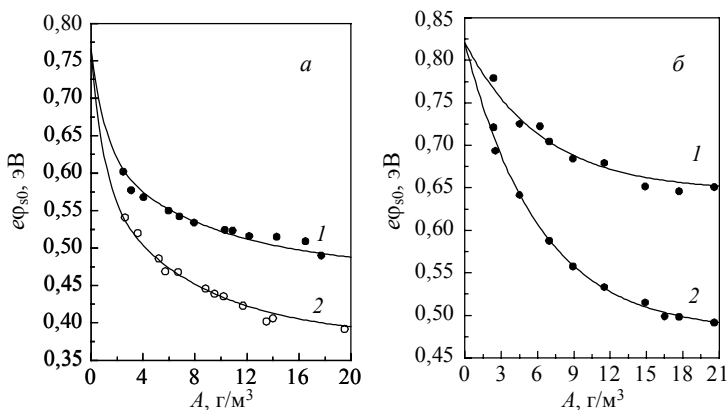


Рис. 1. Зависимости  $e\varphi_{s,0}$  от абсолютной влажности чистого воздуха: *a* – для сенсоров серии 1 – кр. 1 и сенсоров серии 2 – кр. 2; *б* – для сенсоров серии 3 – кр. 1 и сенсоров серии 4 – кр. 2

Для трактовки полученных результатов воспользуемся следующим выражением, которое следует из модели, предложенной в работе [3]:

$$M(n_{\text{H}_2\text{O}}) = \sqrt{\frac{e\varphi_{s,0}(0) - kT}{e\varphi_{s,0}(n_{\text{H}_2\text{O}}) - kT}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma(n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  – концентрация молекул воды;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – аб-

солютная температура  $\text{SnO}_2$ ;  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = r_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \eta_{\text{OH}}$  – коэффициент, характеризующий эффективность влияния адсорбции молекул воды на поверхностную плотность ионов  $\text{O}^-$ ;  $r_{\text{H}_2\text{O}}$  – степень диссоциации молекул воды на поверхности сенсоров;  $\eta_{\text{OH}}$  – коэффициент, пропорциональный отношению вероятности адсорбции атома водорода на ион  $\text{O}^-$  к вероятности десорбции нейтральной гидроксильной группы;  $\gamma$  – безразмерный множитель, который имеет смысл степени занятости энергетических уровней OH-групп в запрещенной зоне  $\text{SnO}_2$  электронами.

Из анализа зависимости  $\lg M(n_{\text{H}_2\text{O}})$  от  $\lg n_{\text{H}_2\text{O}}$ , которая для всех сенсоров аппроксимируется линейной функцией, можно определить  $M(n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ ppm})$  (таблица). В работе [3] показано, что  $M(n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ ppm}) \approx \eta_{\text{H}_2\text{O}} = r_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \eta_{\text{OH}}$ .

**Характеристики сенсоров  
при температуре 673 К**

Серия	$M(n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ ppm}) \cdot 10^3$
Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> :Sb	5,5±0,7
Au/SnO <sub>2</sub> :Sb,Au	7,1±0,4
Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> :Sb,Ag,Y	0,20±0,05
Ag/SnO <sub>2</sub> :Sb,Ag,Y	0,50±0,04

При контакте молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхностью модификаторов происходит их диссоциация. После этого атомы H дрейфуют на открытую поверхность  $\text{SnO}_2$ , где взаимодействуют с ранее хемосорбированными ионами  $\text{O}^-$ . В результате этого образуются OH<sup>-</sup>-группы, которые после нейтрализации стремятся десорбироваться. Согласно этому механизму, величина  $\eta_{\text{OH}}$  не меняется для сенсоров разных серий. Роль частиц модификаторов в структуре  $\text{SnO}_2$  заключается в задании определенных значений  $r_{\text{H}_2\text{O}}$ , что в конечном итоге и приводит к различиям характеристик сенсоров разных серий при одинаковых  $A$ ,  $T$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Gaman V.I., Maksimova N.K., Almaev A.V., et al.* Effect of humidity on characteristics of hydrogen sensors based on nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  thin films with various catalysts // *Key Eng. Mat.* – 2016. – V. 683. – P. 353–357.
2. *Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др.* Характеристики полупроводниковых резистивных сенсоров водорода при работе в режиме термоциклирования // *Изв. вузов. Физика.* – 2013. – Т. 56. – № 12. – С. 36–42.

3. *Гаман В.И., Алмаев А.В.* Зависимости характеристик сенсоров на основе диоксида олова от концентрации водорода и уровня влажности газовой смеси // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 1. – С. 77–85.

---

**Almaev A.V., Gaman V.I.** The energy band bending at the interface of the contacting SnO<sub>2</sub> nanocrystals in the polycrystalline thin tin dioxide films

**Алмаев** Алексей Викторович, аспирант; almaev\_alex@mail.ru;

**Гаман** Василий Иванович, д.ф.-м.н., профессор; gaman@mail.tsu.ru



## Исследование влияния кислорода на фазовый состав и электрические свойства полуизолирующих пленок SIPOS

К.А. Барков<sup>1</sup>, Э.П. Домашевская<sup>1</sup>, В.А. Терехов<sup>1</sup>,  
С.Ю. Турищев<sup>1</sup>, С.А. Ивков<sup>1</sup>, Д.Н. Нестеров<sup>1</sup>,  
А.А. Синельников<sup>1</sup>, А.В. Коновалов<sup>2</sup>, Ю.Л. Фоменко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, г. Воронеж

<sup>2</sup>ЗАО ВЗПП «Микрон», г. Воронеж

Использование пленок полуизолирующего кремния, легированного кислородом, типа SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Oxygen-doped Silicon) в качестве пассивирующих покрытий полупроводниковых приборов и интегральных схем позволяет исключить образование паразитных каналов и повысить пробивные напряжения высоковольтных приборов, так как в них отсутствует характерный для пленок диоксида кремния эффект захвата горячих носителей, образующихся в процессе лавинного пробоя [1–2]. Однако современная информация о влиянии кислорода на фазовый состав и электрические свойства пленок SIPOS противоречива, что затрудняет поиск оптимального режима формирования данных пленок.

Исследуемые образцы SIPOS были получены методом химического осаждения из газовой фазы (LP CVD) моносилана  $\text{SiH}_4$  с добавлением закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$  при пониженном давлении ( $P = 0,15$  мм рт.ст.) и температуре  $638$  °C [3]. Соотношение объемного потока закиси азота к потоку моносилана  $\gamma = \text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  варьировалось от  $0,05$  до  $0,15$ . Толщина полученных слоев SIPOS составляла  $\sim 350$  нм. Для измерения электрических характеристик на поверхность пленок SIPOS по всей площади платины были нанесены алюминиевые контакты различной площади:  $0,03$ ,  $0,02$  и  $0,01$  см<sup>2</sup>.

Фазовый состав пленок SIPOS определялся стандартными методами рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 и просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120, а также методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС). Рентгеновские эмиссионные  $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры отражают плотность электронных состояний в валентной зоне (ВЗ) кремния, которая крайне чувствительна к образованию химической связи, наличию и отсутствию дальнего порядка. Поэтому данный метод позволяет устанавливать наличие и соотношение аморфных фаз  $\alpha\text{-Si}$  и  $\alpha\text{-SiO}_x$ , а также кристаллического  $\text{c-Si}$  в слоях различной толщины от  $10$  до  $120$  нм без разрушения образца путем изменения высокого напряжения от  $1$  до  $6$  кВ на рентгеновской трубке спектрометра-монохроматора РСМ-500 [4]. Анализ фазового состава исследуемых образ-

цов проводится путем моделирования экспериментального Si  $L_{2,3}$ -спектра на основе эталонов, представленных на рис. 1, *a*. Вольт-амперные характеристики измерялись с помощью цифрового осциллографа АКТАКОМ (АСК-3106).

Полученные методом УМРЭС рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры в пленках SIPOS при глубине анализа 60 нм приведены на рис. 1, *b*.

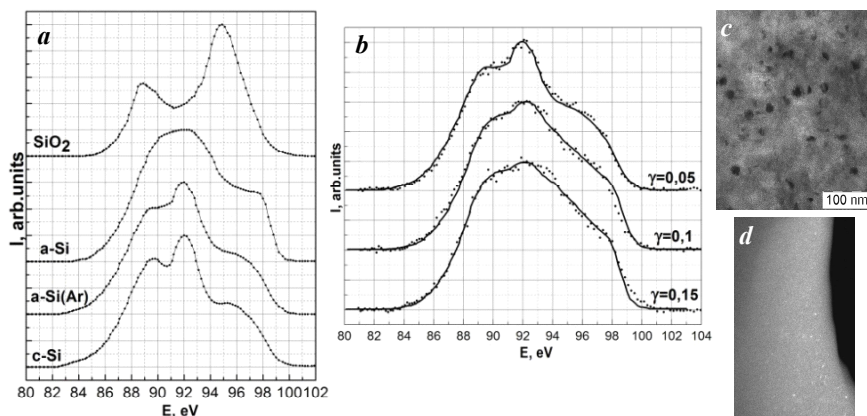


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры эталонов: кристаллического кремния c-Si, кремния на пороге аморфизации a-Si(Ar), аморфного кремния a-Si, диоксида кремния SiO<sub>2</sub> (*a*); спектры пленок SIPOS (точки) (*b*) и смоделированные спектры на основе эталонов (сплошная линия). Микрофотографии пленок SIPOS с  $\gamma = 0,05$  (*c*) и  $\gamma = 0,15$  (*d*)

Плотность электронных состояний валентной зоны во всех пленках SIPOS сильно размывается и является завышенной у потолка ВЗ (~100 эВ относительно Si  $2p$ -уровня). Это свидетельствует об аморфизации данных пленок SIPOS, что хорошо видно при сопоставлении с a-Si. Кроме того, в области 94–96 эВ относительная интенсивность спектра ВЗ пленок SIPOS, особенно пленки, полученной при  $\gamma = 0,15$ , выше интенсивности спектра в кристаллическом (c-Si) и даже аморфном (a-Si) кремнии, что обусловлено присутствием фазы оксида кремния, максимум Si  $L_{2,3}$ -спектра которого находится при  $h\nu \approx 94,5$  эВ. Фазовый состав пленок SIPOS по данным УМРЭС приведен в таблице. Наличие во всех спектрах максимума при 92 эВ говорит о присутствии во всех образцах упорядоченных фаз кремния. Однако по данным рентгеновской дифракции все пленки SIPOS независимо от  $\gamma$  являются аморфными. В то же время на ПЭМ-изображениях пленок SIPOS как с  $\gamma = 0,05$  (рис. 1, *c*), так и с  $\gamma = 0,15$  (рис. 1, *d*), наблюдаются включения упорядоченного кремния с размерами частиц 7–12 и 1–2 нм со-

ответственно. Однако плотность этих включений достаточно низкая, возможно, поэтому на дифрактометре не удалось зарегистрировать отражения от плоскостей кристаллитов кремния.

#### Фазовый состав пленок SIPOS с различным $\gamma$ при глубине анализа 60 нм

Номер образца SIPOS	a-Si, %	a-Si(Ar), %	SiO <sub>2</sub> , %
SIPOS ( $\gamma = 0,05$ )	-	90	10
SIPOS ( $\gamma = 0,1$ )	50	35	15
SIPOS ( $\gamma = 0,15$ )	60	20	20

Результаты комплексных исследований показывают, что пленки SIPOS, полученные методом химического осаждения из газовой фазы SiH<sub>4</sub> с добавлением закиси азота N<sub>2</sub>O при давлении 0,15 мм рт.ст. и температуре 638 °С, представляют композитные слои аморфного кремния с некоторым содержанием субоксидов кремния и включениями нанокристаллов кремния. С ростом соотношения N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> от 0,05 до 0,15 вклад субоксидной фазы увеличивается от 10 до 20 ат.%, а размеры нанокристаллов кремния уменьшаются от 7–12 до 1–2 нм, но основной остается фаза аморфного кремния. ВAX пленок SIPOS с  $\gamma \leq 0,1$  являются линейными, а увеличение параметра  $\gamma$  до 0,15 приводит к перестройке формы ВAX и увеличению электрического сопротивления примерно на 3 порядка.

Микрофотографии пленок SIPOS получены в ЦКПНО ВГУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Matsushita T., Aoki T., Ohtsu T., et. al.* Highly reliable high-voltage transistors by use of the SIPOS process // IEEE Trans. Electron Devices. – 1976. – V. 23. – No. 8. – P. 826.
2. *Mimura A., Oohayashi M., Murakami S., Momma N.* High-voltage planar structure using SiO<sub>2</sub>–SIPOS–SiO<sub>2</sub> // IEEE Electron Device Lett. – 1985. – V. 6. – No. 4. – P. 189.
3. *Домашевская Э.П., Терехов В.А., Турищев С.Ю. и др.* Атомное и электронное строение аморфных и нанокристаллических слоев полуизолирующего кремния, полученных методом химического осаждения при низком давлении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 12. – С. 24–31.
4. *Зимкина Т.М., Фомичев В.А.* Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1971. – 132 с.

**Barkov K.A., Domashevskaya E.P., Terekhov V.A., Turishchev S.Yu., Ivkov S.A., Nesterov D.N., Sinelnikov A.A., Kononov A.V., Fomenko Yu.L.** Investigations of the oxygen influence on the phase composition and electrical properties of semi-insulating films SIPOS

**Барков** Константин Александрович, аспирант; barkov@phys.vsu.ru;

**Домашевская** Эвелина Павловна, зав. кафедры физики твердого тела и наноструктур, профессор, д.ф.-м.н.; ftt@phys.vsu.ru;

**Терехов** Владимир Андреевич, профессор, д.ф.-м.н.; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);  
**Турищев** Сергей Юрьевич, доцент, д.ф.-м.н.; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);  
**Ивков** Сергей Александрович, аспирант; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);  
**Нестеров** Дмитрий Николаевич, аспирант; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);  
**Синельников** Александр Алексеевич, директор центра коллективного пользования  
научным оборудованием ВГУ, к.ф.-м.н.; [sinelnikov@vsu.ru](mailto:sinelnikov@vsu.ru);  
**Коновалов** А.В. – нет данных;  
**Фоменко** Ю.Л. – нет данных

# Исследование квантовых ям в светодиодных структурах на основе твердого раствора AlGaInP методом спектроскопии адмиттанса

П.А. Брудный

Томский государственный университет, г. Томск

Развитие нанотехнологии и производство структур с пониженной размерностью, содержащих квантовые ямы (КЯ), квантовые нити и квантовые точки ставит вопрос о поиске новых методов диагностики таких структур. Одним из них является метод спектроскопии адмиттанса (спектроскопии полной проводимости), который обладает высокими потенциальными возможностями для характеристики примесных и дефектных состояний. Кроме того, данная методика носит неразрушающий характер, тем самым позволяя исследовать уже готовые структуры и приборы.

В настоящей работе используется методы вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и спектроскопии адмиттанса для исследования структур с квантовыми ямами на основе соединений AlGaInP. Такие структуры используются в оптоэлектронике, в частности, для изготовления высокоэффективных светодиодов и лазеров «красного» и «желтого» диапазона длин волн [1]. Квантово-размерная гетероструктура AlGaInP обычно включает подложку (1), встроенный оптический отражатель (2), активную область (3), ограниченную *n*- и *p*-эмиттерами (барьерными слоями) (4) и оконный слой (5) для вывода оптического излучения (рис. 1).

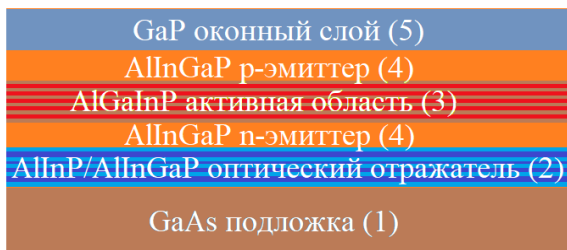


Рис. 1. Принципиальная конструктивная схема гетероструктуры AlGaInP

На рис. 2 представлена ВФХ гетероструктуры InGaN/GaN, содержащей несколько КЯ.

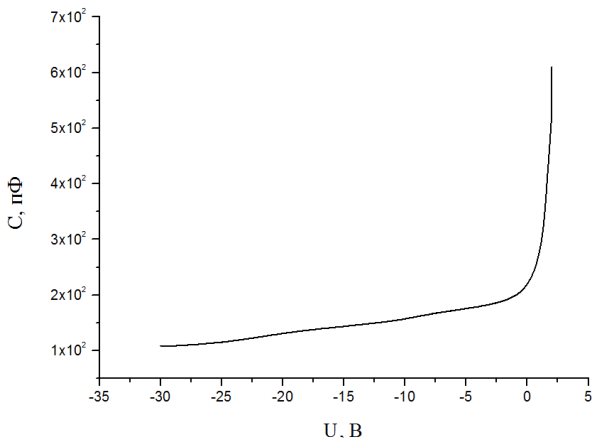


Рис. 2. ВФХ гетероструктуры InGaN/GaN

Так как под воздействием внешнего напряжения изменяется ширина области пространственного заряда (ОПЗ) и емкость определяется изменением нескомпенсированного заряда, то мы имеем дело с барьерной емкостью. Формула для барьерной емкости, характеризующая соотношение между емкостью и напряжением в диоде Шоттки или в несимметричном  $p-n$ -переходе, содержащих гетеропереходы и квантово-размерные слои, определяется выражением:

$$C = A \sqrt{\frac{q \epsilon \epsilon_0 n}{2(\phi_k - U)}}, \quad (1)$$

где  $q$  – элементарный заряд;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\phi_k$  – величина встроенного потенциала;  $A$  – площадь образца;  $U$  – напряжение смещения;  $n$  – концентрация подвижных носителей заряда. Продифференцировав ВФХ, получаем выражение для оценки распределения концентрации основных носителей заряда по толщине гетероструктуры

$$n(d) = \frac{1}{2 \epsilon \epsilon_0 e A^2 \frac{d}{dU} \left( \frac{1}{C^2} \right)}, \quad (2)$$

где  $d = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{C}$  – ширина ОПЗ. При дифференцировании ВФХ возможно получение профиля концентрации основных носителей заряда в исследуемой

структуре, что позволяет оценить число КЯ, их пространственное расположение и период (рис. 3) [2].

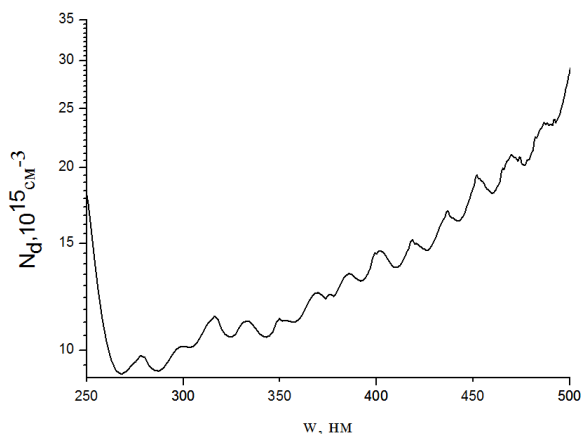


Рис. 3. Концентрационный профиль гетероструктуры InGaN/GaN

Пики на концентрационном профиле указывают на наличие областей обогащения носителями заряда, что обусловлено либо присутствием квантовой ямы, либо квантовой точки, либо гетероперехода. Данные участки появляются вследствие того, что область пространственного заряда с увеличением приложенного смещения расширяется и пересекает участки обогащения основными носителями заряда, которые возникают вблизи квантовой ямы. В данном случае ширина пика согласуется с шириной КЯ.

Таким образом, комбинация методов ВФХ и спектроскопии адмиттанса позволяет найти число, положение и период квантовых ям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шуберт Ф.Е. Светодиоды. – М.: Физматлит, 2008. – 495 с.
2. Зубков В.И. Спектроскопия Адмиттанса – эффективный метод диагностики полупроводниковых квантоворазмерных структур // Приложение к журналу «Вестник ГИРТУ». – 2009. – Вып. 4.

**Brudnyi P.A.** Investigation of quantum wells in LED structures based on Al-GaN solid solution by admittance spectroscopy

**Брудный Павел Александрович**, магистрант; paul702600@gmail.com

**Состав диэлектрических и полупроводниковых  
прослоек и интерфейсов в сложных гетерофазных  
аморфных многослойных структурах  
с композитными металлосодержащими слоями  
[(CoFeB)<sub>60</sub>C<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>]<sub>200</sub> и [(CoFeB)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>46</sub>  
по данным ИК-спектроскопии**

Н.С. Буйлов<sup>1</sup>, Э.П. Домашевская<sup>1</sup>, В.А. Терехов<sup>1</sup>,  
К.А. Барков<sup>1</sup>, А.В. Ситников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, г. Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж

В настоящее время производители логических компонентов исследуют 10-нанометровые технологические процессы, но дальнейшее уменьшение размера затруднено из-за квантовых эффектов. Исследуемая морфология многослойных нанокompозитов является возможной основой спинового транзистора. Изменяя морфологию таких структур, можно в широких пределах управлять потенциальным профилем проводимости и другими электромагнитными свойствами. Большинство многослойных гетероструктур состоят из ферромагнитных кластеров, помещенных в немагнитную средуматрицу, которая может быть как изолятором, так и полупроводником.

Поскольку межатомные взаимодействия на интерфейсах оказывают наибольшее влияние на электромагнитные свойства таких структур, целью нашей работы является изучение особенностей межатомного взаимодействия в магнитных слоях и на интерфейсах многослойных наноструктур (МНС) с разными композитными слоями и прослойками [(CoFeB)<sub>60</sub>C<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>]<sub>200</sub>, [(CoFeB)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>46</sub> методом ИК-спектроскопии.

**Методика получения МНС.** Исследуемые в данной работе МНС [(CoFeB)<sub>60</sub>C<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>]<sub>200</sub> и [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>46</sub> были получены ионнолучевым распылением на вращающуюся ситалловую подложку двух мишеней с различными комбинациями сплава Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>, кварца SiO<sub>2</sub> и графита, в зависимости от того, какой состав композитных слоев и прослоек МНС хотели получить, по методике, описанной в работе [1].

**Исследование межатомного взаимодействия в МНС [(CoFeB)<sub>60</sub>C<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>]<sub>200</sub> и [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>46</sub> методом ИК-спектроскопии.** Исследуемые МНС отличаются друг от друга расположением углеродной и оксидной фаз в композитном металлосодержащем слое или в прослойке. Если в образце [(CoFeB)<sub>60</sub>C<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>]<sub>200</sub> (рис. 1) углерод входит в состав композитного металлосодержащего слоя (CoFeB)<sub>60</sub>C<sub>40</sub>, а SiO<sub>2</sub> представляет собой ди-



электрическую прослойку, то в образце  $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$  (рис. 2), напротив,  $\text{SiO}_2$  присутствует в составе композитного слоя, а углерод представляет собой прослойку. На рис. 1 и 2 приведены ИК-спектры двух МНС с различными композитными слоями и прослойками, зарегистрированные в диапазоне  $100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$

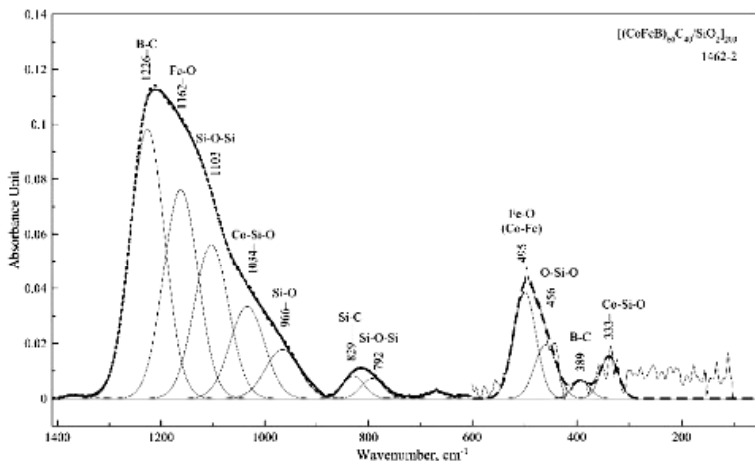


Рис. 1. ИК-спектр МНС  $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$

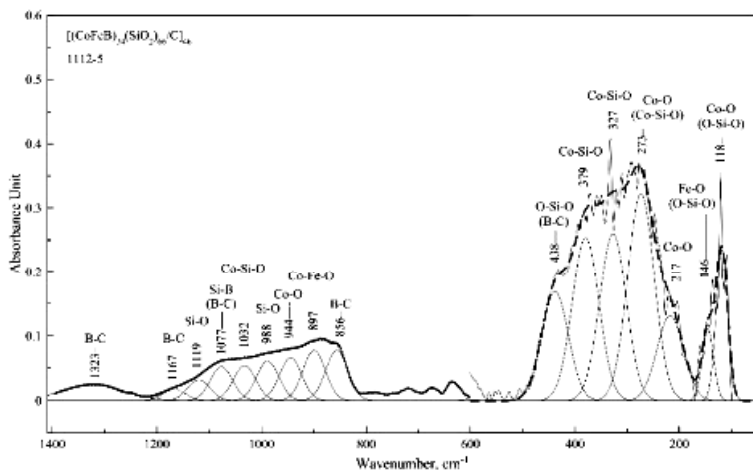


Рис. 2. ИК-спектр МНС  $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$

На рис. 3 приведены для сравнения ИК-спектры термических оксидов кремния  $\text{SiO}_2$ , моды в которых хорошо соотносятся с соответствующими модами полученных нами ИК-спектров от образцов МНС  $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ . Это свидетельствует о том, что  $\text{SiO}_2$  в составе прослоек этой МНС, в основном, сохраняет связи кремний–кислород и не разрушает интерфейсы, что соответствует результатам исследования методом малоугловой рентгеновской дифракции этих же образцов, приведенным в работе [2].

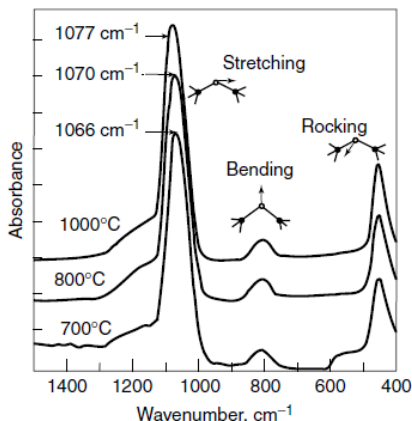


Рис. 3. ИК-спектры поглощения слоев оксида кремния  $\text{SiO}_2$ , выращенных на отожженном Si в сухом кислороде при температуре 700, 800, и 1000 °C [3]

В ИК-спектрах другой МНС  $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$  происходит существенное перераспределение интенсивности из высокочастотной области в низкочастотную в результате перемещения  $\text{SiO}_2$  из прослоек МНС в состав металлосодержащих композитных слоев.

В составе композитных слоев этой МНС элементы Si и O диоксида  $\text{SiO}_2$  образуют более интенсивные связи с металлами Co–Si–O и Co–Fe–O внутри композитных слоев, в то время как моды диоксида кремния проявляются слабее в ИК-спектре (рис. 2).

### Заключение

По данным ИК-спектроскопии, углерод в составе композитных металлосодержащих слоев образует многочисленные связи с бором B–C, принадлежащие карбидной оболочке вокруг металлических частиц, и тем самым оказывает «экранирующее» действие, не давая атомам металлов свя-

зываются с кислородом и кремнием прослоек, тогда как  $\text{SiO}_2$  в составе композитных слоев образуют интенсивные связи с металлами  $\text{Co-Si-O}$  и  $\text{Co-Fe-O}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Стогней О.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. и др.* // ФММ. – 2001. – Т. 91. – С. 24.
2. *Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Терехов В.А. и др.* // ФТТ. – 2017. – Т. 59. – № 1. – С. 161–166.
3. *Lucovsky G., Manitini M.J., Srivastava J.K., Irene E.A.* // J. Vac. Sci. Technol. – 1987. – V. B5. – P. 530.

---

**Buylov N.S., Domashevskaya E.P., Terehov V.A., Barkov K.A., Sitnikov A.V.**  
The composition of dielectric and semiconducting layers and interfaces in complex heterophased amorphous multilayered structures with composite metal-containing layers  $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$  and  $[(\text{CoFeB})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{C}]_{46}$  on IR-spectrometry data

**Буйлов** Никита Сергеевич, аспирант; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);

**Домашевская** Эвелина Павловна, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, профессор, д.ф.-м.н.; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);

**Терехов** Владимир Андреевич, профессор; д.ф.-м.н.; [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru);

**Барков** Константин Александрович, аспирант; [barkov@phys.vsu.ru](mailto:barkov@phys.vsu.ru);

**Ситников** Александр Викторович, профессор, д.ф.-м.н.; [sitnikov04@mail.ru](mailto:sitnikov04@mail.ru)

# Исследование эпитаксиального роста тонких пленок кремния и германия методами дифракции электронов и с помощью кварцевого измерителя толщины

В.В. Дирко, В.А. Заяханов

Томский государственный университет, г. Томск

В настоящее время одним из основных методов получения перспективных наногетероструктур для оптоэлектроники является метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Формирование эпитаксиальных слоев во многом определяется скоростью роста осаждаемого материала. Анализ физических процессов создания наногетероструктур невозможен без определения основных факторов, определяющих процессы синтеза.

К важным преимуществам МЛЭ относится возможность использования ряда прецизионных методов контроля *in situ* процессов роста кристаллических слоев.

Основным методом для измерения скорости роста и толщины растущего слоя является использование кварцевого измерителя толщины (КИТ). Измерение скорости роста эпитаксиальных слоев с использованием КИТ основывается на изменении собственной частоты кварцевого резонатора под действием осаждаемого материала на него [1].

Другим способом измерения скорости роста эпитаксиальных слоев является метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ). ДБЭ используется для контроля состояния поверхности подложки и растущего слоя и даёт возможность судить о структуре поверхности по дифракционной картине на флуоресцентном экране [2]. Основываясь на осцилляционном характере изменения интенсивности, метод ДБЭ позволяет измерять скорость напыления, любой дифракционной особенности, в первую очередь, отраженного луча при двумерном послойном росте (механизм Франка – ван дер Мерве), который наблюдается в случае малого рассогласования периодов решеток. Процесс формирования осцилляций схематически проиллюстрирован на рис. 1 [3].

Период осцилляций в точности соответствует выращиванию одного монослоя соединения, что обеспечивает возможность *in situ* контроля толщины выращиваемого слоя на атомарном уровне [3].

Точная форма и фаза осцилляций зависят от условий дифракции, максимумы соответствуют завершению образования полного монослоя только в ограниченном диапазоне условий, при которых механизм рассеяния первичного луча на ступенях роста является доминирующим. Осцилляции соответствуют периодическому изменению плотности ступеней, образуя-

щихся при случайном соединении относительно слабо подвижных адатомов с их последующим разрастанием и коалесценцией с образованием моннослоя соединения. Интенсивность отраженного электронного пучка максимальна в случае гладкой поверхности (минимальная плотность ступеней) и минимальна при половинном заполнении поверхности (максимальная плотность ступеней) [3].

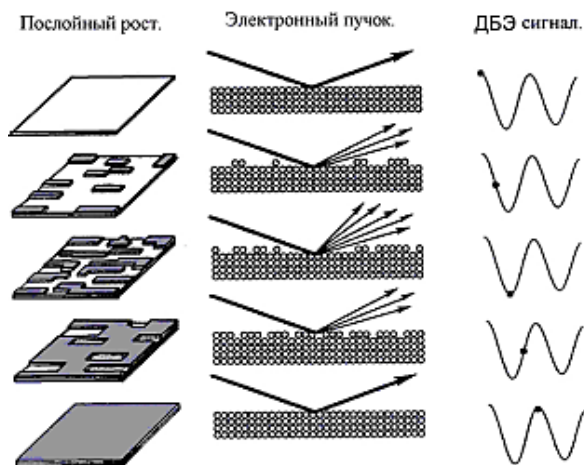


Рис. 1. Формирование осциллирующей интенсивности отраженного пучка при дифракции быстрых электронов [3]

В последнее время ДБЭ стали дополняться аппаратурой для регистрации интенсивности рефлекса, отраженного поверхностью электронного луча. При этом используется рефлекс, получаемый в результате зеркального отражения от поверхности.

В работе была проведена серия экспериментов по напылению пленки Ge на подложку Si(111). Во время эксперимента с помощью видеокамеры регистрировалось изменение интенсивности картины дифракции. На рис. 2 изображены картины дифракции быстрых электронов на разных стадиях роста Ge на Si (111).

После обработки картин дифракции с помощью программы Viewer 12 были построены зависимости интенсивности рефлексов ДБЭ от времени (рис. 3).

Период осцилляций при напылении Ge на Si в точности соответствует выращиванию одного бислоя соединения. Отсюда, зная толщину пленки и время, можно рассчитать скорость осаждения.

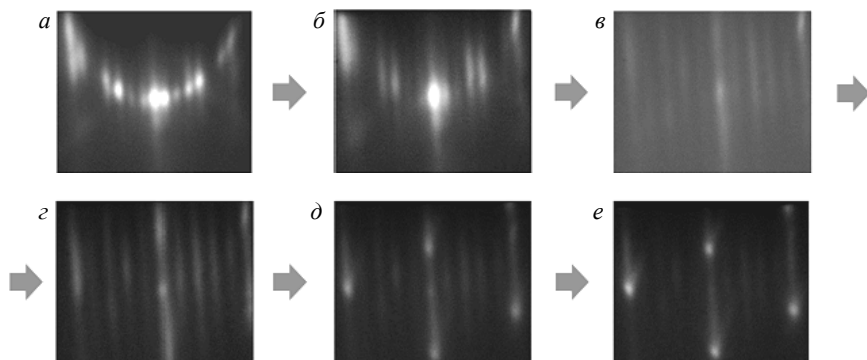


Рис. 2. Картины дифракции быстрых электронов на разных стадиях напыления Ge на Si (111): *a* – структура (7×7) Si (111); *б* – первый максимум осцилляции при эпитаксии Ge на Si (111); *в* – первый минимум осцилляции при эпитаксии Ge на Si (111); *г* – второй максимум осцилляции при эпитаксии Ge на Si (111); *д* – переход от 2D роста к зарождению 3D островков Ge на Si (111), *е* – формирование hut-кластеров Ge на Si (111)

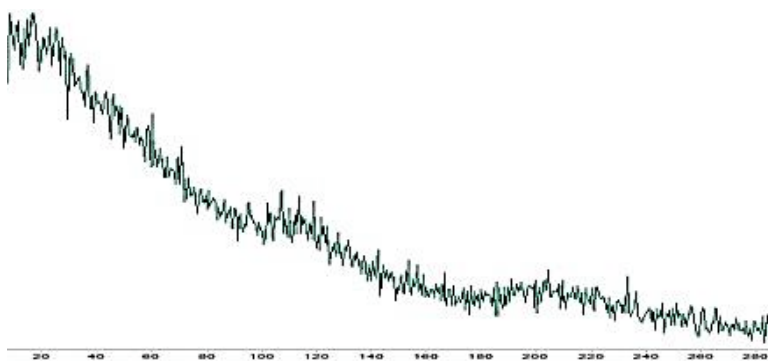


Рис. 3. Осцилляции интенсивности ДБЭ при эпитаксии Ge на Si в программе Viewer 12

Также в работе проведены серии экспериментов по напылению пленок Si и Ge на подложку Si(100). Во время процесса напыления под действием осаждаемого материала на КИТ регистрировалось изменение частоты кварцевого резонатора. По окончании эксперимента был проведен анализ по полученным данным. Для обработки данных была написана программа для расчета скорости и толщины осаждаемого материала. Так, при токе электронно-лучевого испарителя (ЭЛИ) германия в 220 мА скорость роста

эпитаксиальных слоев составляет  $0,053 \text{ \AA}/\text{с}$ , в то же время при том же токе для ЭЛИ кремния скорость роста эпитаксиальных слоев составляет  $0,562 \text{ \AA}/\text{с}$ . Видно, что наблюдается значительная разность скоростей синтеза кремния и германия.

Таким образом, использование двух методов позволяет более точно определять значения параметров синтеза наногетероструктур GeSi/Si для дальнейшего их практического использования при создании приборных устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Quartz crystal monitor* [электронный ресурс]: Operating manual // Электронный ресурс технической документации. – URL: chrome-extension: // mhjfbmdgcfjbbpaeojofohoefgiehjai/index.html (Дата обращения 15.02.18).
2. *Нанотехнология. Физика, процессы, диагностика, приборы* / под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. – М.: Физматлит, 2006. – 552 с.
3. *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности* / под ред. В.И. Сергиенко: Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

---

**Dirko V.V., Zayakhanov V.A.** The study of the epitaxial growth of thin silicon and germanium films by electron diffraction techniques and by ultrasonic thickness gauge

**Дирко** Владимир Владиславович, магистрант; vovenmir@gmail.com;

**Заяханов** Владимир Александрович, магистрант; zaiahanov@gmail.com

# Расчет параметров фоточувствительных структур на основе наногетероструктур Ge/Si

Р.М.Х. Духан

Томский государственный университет, г. Томск

С момента внедрения молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в 1970 г. [1] интерес к полупроводниковым низкоразмерным структурам непрерывно возрастает с каждым годом, что приводит к технологическим вызовам, открытию новых физических концепций, а также перспективным приложениям. Разработан новый класс материалов с уникальными оптоэлектронными свойствами на основе квантовых точек [2].

Квантовые точки проявляют уникальные свойства благодаря тому, что носители заряда (электроны или дырки) в них ограничены в пространстве по всем трём измерениям. Эти уникальные свойства выявили большой потенциал квантовых точек в оптоэлектронных приложениях. Они используются для оптико-электронных устройств последнего поколения, таких, как лазеры, фотоприемники, усилители и солнечные элементы [3].

В работе рассматриваются инфракрасные фотодетекторы с квантовыми точками германия в кремнии. Проводится расчет предельных характеристик таких фотоприемников: параметры темнового тока и обнаружительной способности в режиме теплового шума, в режиме ограничения генерационно-рекомбинационными шумами и в режиме ограничения фоновым излучением. Проводится сравнение полученных результатов с параметрами других типов фотоприемников, показано различие между ними.

Обнаружительная способность фотоприемника отражает отношение сигнал / шум, и для его расчета используется следующая формула [4]:

$$D^* = \frac{\text{signal} \times \sqrt{\text{bandwidth}}}{\text{noise} \times \text{incidence} \times \sqrt{\text{area}}} . \quad (1)$$

Основными источниками шумов фотодетекторов с квантовыми точками являются генерационно-рекомбинационный шум, тепловой шум (шум Джонсона – Найквиста) и шум, вызванный флуктуациями фонового излучения. Поэтому полный шумовой ток фотоприемника с квантовыми точками Ge в общем случае может быть записан как

$$I_n^2 = I_{ng-r}^2 + I_{nJ}^2 + I_{nb}^2 , \quad (2)$$

где  $I_{ng-r}$  – ток шума, вызванный генерационно-рекомбинационными процессами в полупроводнике;  $I_{nJ}$  – джонсоновский шумовой ток;  $I_{nb}$  – шумовой ток, обусловленный носителями, возбуждаемыми фоновым излучением [4, 5].



Если считать, что общий шум ограничен тепловой генерацией, то ток шума из-за тепловой генерации  $G$  задается следующим уравнением [6]:

$$I_n = q\sqrt{2G \times \text{area} \times \text{bandwidth}} . \quad (3)$$

Известно, что в фотодетекторах с квантовыми точками основным источником темнового тока является возбуждение носителей за счет тепловой эмиссии и туннелирования в присутствии электрического поля. В этом случае плотность темнового тока может быть оценена следующим выражением [7]:

$$j_d = 2q \left( \frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \mu F \left[ 1 + \left( \frac{\mu F}{v_s} \right)^2 \right]^{-1/2} , \quad (4)$$

где  $q$  – заряд электрона;  $m^*$  – эффективная масса носителя в барьерном слое;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка;  $E_a$  – энергия активации;  $F$  – приложенное электрическое поле;  $\mu$  – подвижность;  $v_s$  – максимальная скорость носителей.

Наконец, последнее слагаемое в выражении (2) представляет собой шумовой ток, появляющийся за счет флуктуаций числа носителей заряда, которые возбуждаются излучением фона. В общем виде этот ток может быть записан следующим образом [4]:

$$I_n^2 = 2q^2 \cdot n \cdot A \cdot \phi \cdot \Delta f \quad (5)$$

где  $q$  – заряд электрона;  $\eta$  – квантовая эффективность детектора;  $A$  – площадь фоточувствительной области приемника;  $\phi$  – плотность потока фотонов;  $\Delta f$  – шумовая полоса.

На основе проведенных расчетов основных параметров инфракрасных фотоприемников на квантовых точках и сравнения их с параметрами других типов фотоприемников ИК-диапазона можно сделать следующие выводы.

В режиме ограничения тепловой генерацией носителей заряда темновой ток при низких температурах выше, а при высоких температурах темновой ток меньше, чем в детекторах HgCdTe.

При высоких температурах (260–300 К) величина обнаружительной способности для фотоприемников на квантовых точках Ge/Si на два порядка превышает величину обнаружительной способности для детекторов HgCdTe. В режиме генерационно-рекомбинационных шумов темновой ток фотодетектора очень сильно зависит от рабочей температуры. Плотность темнового тока в области малых напряжений смещения резко возрастает с ростом приложенного электрического поля, но в области больших напряжений смещения темновой ток растет более плавно. Увеличение неодно-

родности квантовых точек по размерам значительно ухудшает рабочие характеристики фотодетектора на квантовых точках. При росте температуры величина обнаружительной способности для фотоприемников на квантовых точках Ge/Si на несколько порядков уменьшается.

Таким образом, можно сделать вывод, что фотоприемники Si/Ge на основе квантовых точек германия могут работать при комнатных температурах, где величина обнаружительной способности у них на два порядка превышает величину обнаружительной способности для детекторов HgCdTe.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Esaki L., Tsu R.* Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors // IBM J. Res. Dev. – 1970. – V. 14. – P. 61–65.
2. *Martyniuk P., Rogalski A.* Quantum-dot infrared photodetectors: Status and outlook // Progress in Quantum Electronics. – 2008. – V. 32. – P. 89–120.
3. *Wu J., Chen S., Seeds A., Liu H.* Quantum dot optoelectronic devices: lasers, photodetectors and solar cells // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2015. – V. 48. – P. 363001 (1–28).
4. *Rogalski A.* Infrared Detectors. – CRC Press, 2011. – 876 p.
5. *Phillips J.* Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – P. 4590–4594.
6. *Liu G., Zhang J., Wang L.* Dark current model and characteristics of quantum dot infrared photodetectors // Infrared Physics & Technology. – 2015. – V. 73. – P. 36–40.
7. *Liu H., Tong Q., Liu G., et al.* Performance characteristics of quantum dot infrared photodetectors under illumination condition // Optical and Quantum Electronics. – 2015. – V. 47. – P. 721–733.

---

**Douhan R.M.H.** Parameters' calculation of photosensitive structures based on nanoheterostructures Ge/Si

Духан Рахаф М.Х., студент; rahaf.douhan@gmail.com

# Влияние высокочастотного наносекундного объемного разряда в воздухе атмосферного давления на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок КРТ

П.А. Ермаченков

*Томский государственный университет, г. Томск*

В настоящее время широкое распространение нашли инфракрасные приемники и приборы на их основе. Успехи, достигнутые в изучении инфракрасного диапазона, привели к созданию разнообразной техники медицинского, военного, научного и промышленного назначения. Для создания фотонных приемников ИК-диапазона существует обширный ряд полупроводниковых материалов, но наиболее перспективным является тройное соединение теллурида кадмия ртути ( $Cd_xHg_{1-x}Te$ ) вследствие его большого спектрального диапазона и низкой концентрации носителей при рабочих температурах. Большое внимание уделяется созданию многоэлементных фотоприемных матриц на основе пленок КРТ, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Основной проблемой является изготовление пленок большой площади и однородности. Задача по целенаправленному изменению параметров материала остается актуальной. Одними из наиболее распространенных методов изменения параметров являются радиационные методы. В последнее время для модификации приповерхностных слоев различных материалов начали использоваться разряды различных типов и электронные пучки. Первые эксперименты по влиянию низкочастотного разряда [1, 2] показали возможность использования данного метода применительно к КРТ.

Воздействие, оказываемое на эпитаксиальные пленки при воздействии объемного разряда, является комплексным, но в то время как каждое из воздействий в отдельности хорошо исследовано, комплексное воздействие в литературе является мало изученным и представляет интерес в дальнейших исследованиях.

Целью данной работы является исследование влияния объемного наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок КРТ, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для достижения цели проводились исследования подготовленных эпитаксиальных пленок КРТ  $p$ -типа проводимости  $(7,8-8,1) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_p = 418-430 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии в ИФП СО РАН г. Новосибирска. Состав рабочего слоя эпитаксиальных пленок составлял  $x = 0,22$ . Образцы были подвергнуты воздействию высокочастотного объемного наносекундного разряда

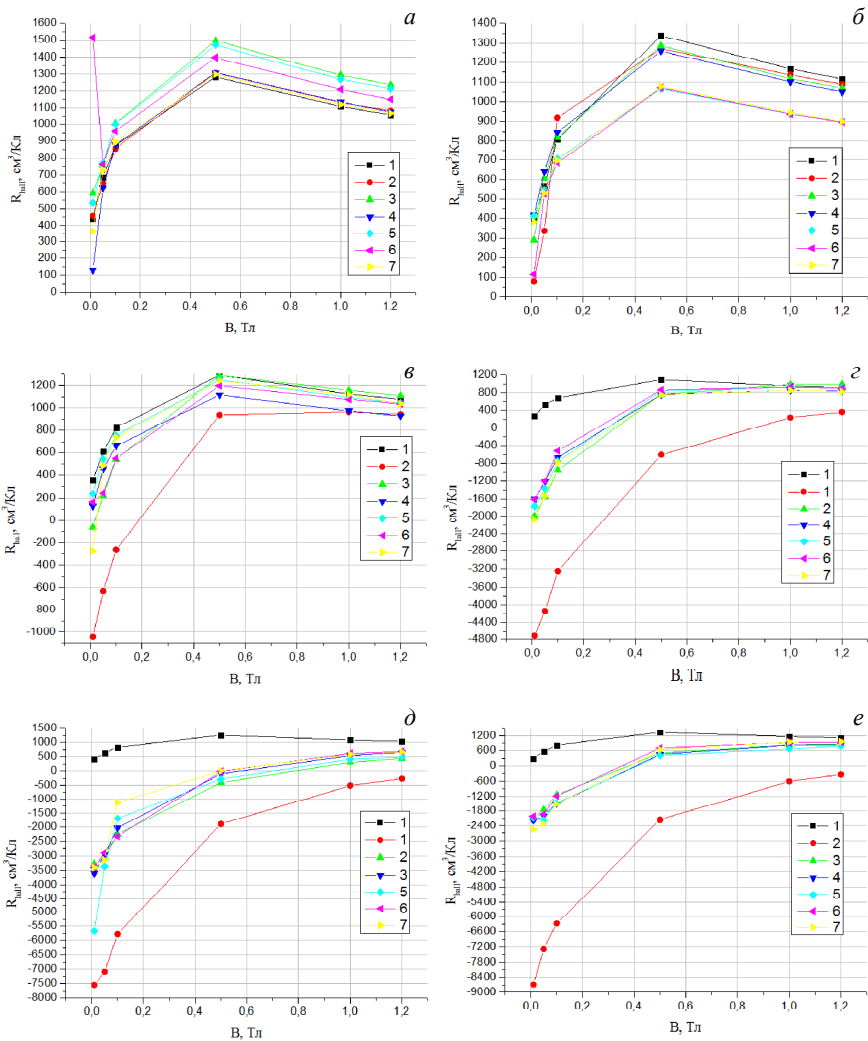


Рис. 1. Зависимость коэффициента Холла от времени, прошедшего после облучения: *a* – образец 218\_1; *б* – образец 218\_2; *в* – образец 218\_3; *г* – образец 218\_4; *д* – образец 218\_5; *е* – образец 218\_6. Номера кривых соответствуют зависимостям: кр. 1 – необлученный образец, кр. 2 – в день облучения, кр. 3 – на следующий день после облучения, кр. 4 – через 7 дней после облучения, кр. 5 – через 11 дней после облучения, кр. 6 – через 18 дней после облучения, кр. 7 – через 25 дней после облучения

в воздухе атмосферного давления. Подготовленные образцы КРТ облучались объемным наносекундным разрядом в импульсно периодическом режиме с частотой повторения импульсов 1200 Гц. Длительность воздействия составляла 30 с, 1, 2, 5, 10 и 20 мин.

Электрофизические параметры образцов КРТ до и после воздействия разряда определялись из измерений эффекта Холла методом Ван дер Пау. Измерения проводились при постоянном токе, протекающем через образец ( $I = 1$  мкА), для двух направлений тока и двух направлений постоянного магнитного поля.

Из рис. 1 видно, что с увеличением времени облучения  $t$  наблюдаются существенные изменения как величины коэффициента Холла  $R_{\text{hall}}$ , так и характера поведения полевой зависимости. При  $t = 30$  и 60 с, наблюдается уменьшение  $R_{\text{hall}}$ , при  $t = 120$  и 300 с наблюдается знакопеременная зависимость  $R_{\text{hall}}$ . Для образцов 5 и 6, облученных 600 и 1200 с соответственно, наблюдается полная инверсия знака  $R_{\text{hall}}$  по сравнению с исходными значениями.

По результатам произведенных исследований можно сделать вывод, что с ростом времени разряда наблюдается существенное изменение как величины коэффициента Холла, так и характера зависимости от магнитного поля. Наблюдаемые изменения полевой зависимости облученных образцов можно объяснить образованием высокопроводящего слоя  $n$ -типа проводимости в приповерхностной области материала. Также следует отметить, что с течением времени происходит релаксация коэффициента Холла к исходным значениям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Войцеховский А.В., Григорьев Д.В., Коротаев А.Г. и др.* Влияние объемного наносекундного разряда в атмосфере воздуха, аргона и азота на электрофизические свойства узкозонных твердых растворов CdHgTe // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1. – № 3. – С. 333–337.
2. *Войцеховский А.В., Григорьев Д.В., Коротаев А.Г. и др.* Влияние диффузионного разряда в воздухе атмосферного давления на электрофизические свойства узкозонных полупроводников CdHgTe // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10/3 – С. 126–130.

---

**Ermachenkov P.A.** Influence of a high frequency nanosecond volume discharge in atmospheric pressure air on the electrophysical properties of CdHgTe epitaxial films

**Ермаченков** Павел Андреевич, студент; ya.tashar@yandex.ru

# Изучение формирования ступенчатой поверхности Si(100) при молекулярно-лучевой эпитаксии\*

М.Ю. Есин, В.А. Тимофеев, А.И. Никифоров

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, г. Новосибирск*

Разработка технологии получения квантовых точек (КТ) Ge в Si является одним из перспективных направлений для создания напряженных структур с малой плотностью дислокаций, приводящей к низкому току утечки. Дiodы  $p-i-n$ , изготовленные на основе квантовых точек, демонстрируют низкий темновой ток и высокую квантовую эффективность. Преимущество структур с КТ в системе Ge/Si заключается в интеграции оптических и электронных устройств на подложке Si путем использования технологии сверхбольшой масштабной интеграция (СБМИ) с невысокой стоимостью и низким энергопотреблением. По причине уникальных оптоэлектронных свойств, структуры с квантовыми точками имеют большой потенциал в применениях наноэлектроники и фотоники [1–3].

Совершенствование элементной базы устройств опто- и наноэлектроники требует разработки методов эпитаксиального роста, позволяющих получать упорядоченные массивы островков Ge на поверхности Si. В связи с этим представляет интерес эффект преимущественного зарождения островков у краев ступеней на поверхности Si(100) [4], детально не изученный к настоящему времени.

Согласно термодинамическим расчетам [5], при малом угле разориентации поверхности относительно сингулярной грани и в условиях, близких к равновесным, на поверхности Si(100) должны присутствовать моноатомные ступени двух типов – А и В, террасы которых имеют различные сверхструктурные домены ( $2\times 1$ ) и ( $1\times 2$ ) (двухдоменная поверхность). При достаточно большом угле разориентации и при наличии адсорбционного потока атомов Si должен происходить переход к формированию двойных ступеней (однодоменная поверхность), из-за различия скоростей перемещения А и В ступеней [6].

В настоящей работе переход к формированию двухатомных ступеней при молекулярно-лучевой эпитаксии Si на подложке Si(100) исследуется с помощью метода дифракции быстрых электронов. Подложка, отклоненная к плоскости (111) на угол  $0,4^\circ$ , предварительно нагревалась до  $1000^\circ\text{C}$  в потоке Si. Показано, что при температуре  $600^\circ\text{C}$  в потоке Si происходит

---

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-32-50105 «мол\_нр».

исчезновение серии рефлексов от сверхструктуры  $1 \times 2$  (рис. 1), что связано с изменением доменной структуры поверхности, вызванным образованием двойных ступеней. Зависимости максимумов интенсивностей  $2 \times 1$  и  $1 \times 2$  от температуры подложки представлены при скорости роста  $0,65 \text{ \AA/s}$  (рис. 1, *a*) и при скорости роста  $0,33 \text{ \AA/s}$  (рис. 1, *б*). Полученные зависимости показывают, что при меньшей скорости роста интенсивность рефлекса  $1 \times 2$  снижается, однако поверхность сохраняет двухдоменную структуру.

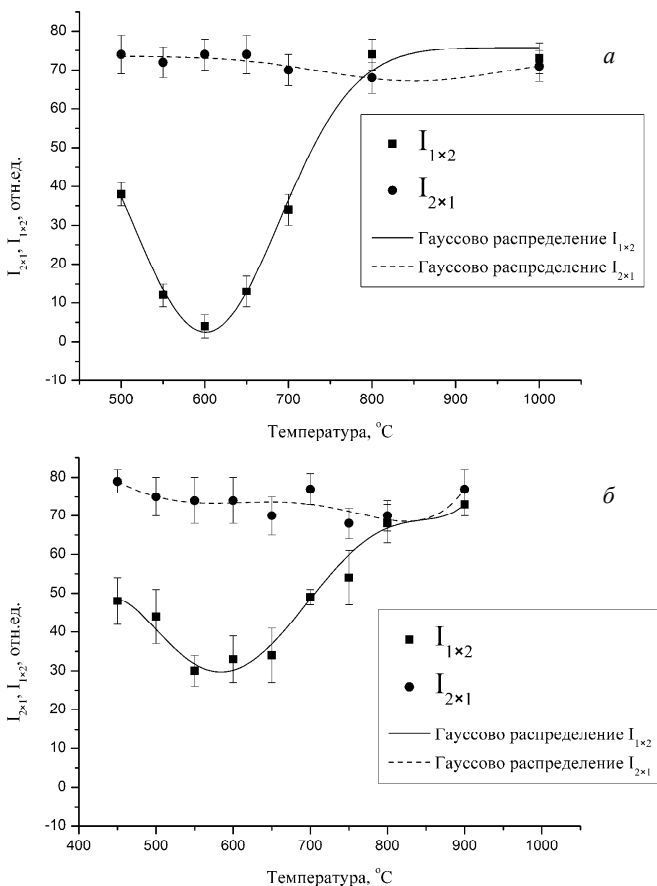


Рис. 1. Зависимости максимумов интенсивностей  $I_{2 \times 1}$  и  $I_{1 \times 2}$  от температуры подложки: *a* – скорость роста  $0,65 \text{ \AA/s}$ ; *б* – скорость роста  $0,33 \text{ \AA/s}$

Исследовалось изменение картины дифракции в отсутствие потока атомов Si и при его наличии. Экспериментальные условия были следующими: подложка Si(100) отжигалась при температуре 900 °С в течение 20 мин без потока атомов Si, затем охлаждалась до температуры подложки 600 °С. Зависимости максимумов интенсивностей  $I_{2 \times 1}$  и  $I_{1 \times 2}$  от времени получены при 600 °С до и после открытия заслонки (рис. 2, а). Профили поперек рефлексов  $2 \times 1$  и  $1 \times 2$  регистрировались без потока атомов кремния и с потоком при температуре подложки 600 °С (рис. 2, б), соответствующим скорости

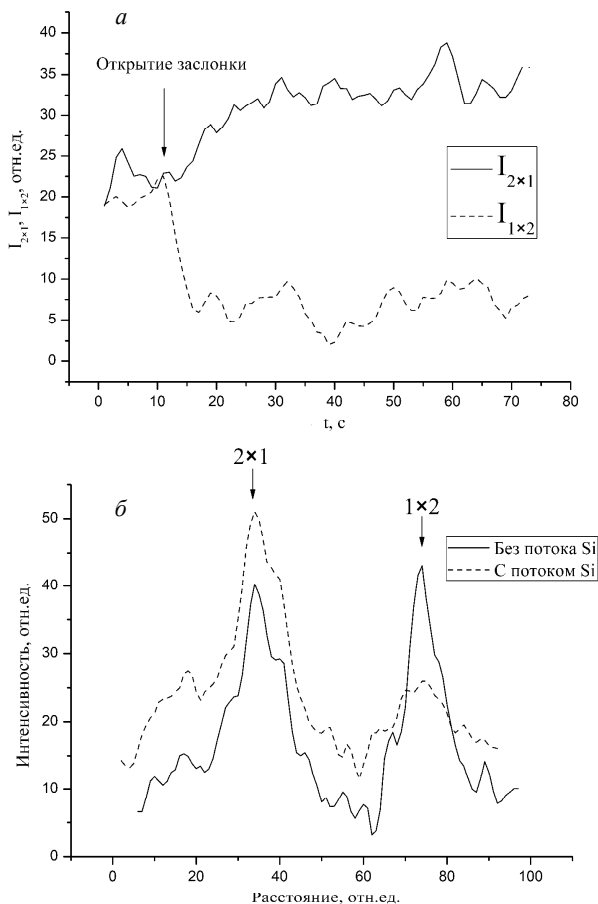


Рис. 2. Зависимости максимумов интенсивностей  $I_{2 \times 1}$  и  $I_{1 \times 2}$  от времени (а); профили поперек рефлексов  $2 \times 1$  и  $1 \times 2$  (б)



роста 0,33 Å/с. Полученный результат показывает, что переход к формированию двухатомных ступеней (однодоменная поверхность) происходит при предварительном отжиге и в потоке атомов Si. Влияние предварительного отжига на формирование сдвоенных ступеней до конца не ясно.

Представлены результаты исследования формирования двухатомных ступеней на подложке Si(100), отклоненной от плоскости (100) к плоскости (111) на угол 0,4°. Установлено, что для получения сдвоенных ступеней на данной поверхности необходим предварительный отжиг и наличие потока атомов кремния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang K., Cha D., Liu J., Chen C. Ge/Si self-assembled quantum dots and their optoelectronic device applications // Proc. IEEE. – 2007. – V. 95. – P. 1866–1883.
2. Michel J., Liu J., Kimerling C. High-performance Ge-on-Si photodetectors // Nature Photonics. – 2010. – V. 4. – P. 527–534.
3. Jain F., Lingalugari M., Kondo J., et al. Quantum dot channel (QDC) FETs with wrap-around II–VI gate insulators: Numerical Simulations // J. Electron. Mater. – 2016. – V. 45. – No. 11. – P. 5663–5670.
4. Goldfarb I., Hayden P.T., Owen J.H.G., Briggs G.A.D. Nucleation of “hut” pits and clusters during gas-Source molecular-beam epitaxy of Ge/Si(001) in in situ scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – No. 20. – P. 3959–3962.
5. Alerhand O.L., Vanderbilt D., Meade R.D., Joannopoulos J.D. Spontaneous formation of stress domains on crystal surfaces // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – No. 17. – P. 1973–1976.
6. Stoyanov S. Formation of bilayer steps during growth and evaporation of Si(001) vicinal surfaces // Europhys. Lett. – 1990. – V. 11. – No. 4. – P. 361–366.

---

**Yesin M.Yu., Timofeev V.A., Nikiforov A.I.** The study of the formation of a stepped Si (100) surface in molecular-beam epitaxy

**Есин** Михаил Юрьевич, аспирант; yesinmisha@gmail.com;

**Тимофеев** Вячеслав Алексеевич, к.ф.-м.н., н.с.; vyacheslav.t@isp.nsc.ru;

**Никифоров** Александр Иванович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией, с.н.с.; nikif@isp.nsc.ru

# Исследование эпитаксиальных гетерослоев GeSi/Si методом рентгеновской дифрактометрии

К.В. Карева, В.В. Дирко, В.А. Заяханов

*Томский государственный университет, г. Томск*

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) широко используется для получения различных полупроводниковых структур. В число достоинств МЛЭ входит возможность роста эпитаксиальных пленок высокого качества с желаемыми толщинами слоев, имеющих гладкие границы. Данное преимущество метода МЛЭ дало толчок для исследований полупроводниковых гетероструктур, в которых есть возможность управления такими важными параметрами, как ширина запрещенной зоны, массы носителей, показателем преломления.

В настоящее время особый интерес для исследователей вызывают биполярные транзисторы на гетеропереходах SiGe/Si [1, 2], усиливающие электрические транспортные свойства, необходимые для высокоскоростных и высокочастотных операций модулей на их основе. Кроме того, интерес представляет использование подобных наногетероструктур для создания фотодетекторов, работающих в различных энергетических диапазонах, в том числе и инфракрасном.

При синтезе наногетероструктур методом МЛЭ вещества, входящие в соединение, должны иметь близкие постоянные решетки, такому условию отвечают Si и Ge. Синтез эпитаксиальных пленок кремния и германия позволяет получить образцы SiGe/Si с различным процентным содержанием Ge и Si. В работе для эпитаксиального роста пленок SiGe/Si использовалась установка «Катунь 100».

Для оптимизации технологических целей необходимо оценить полученные параметры образцов, выяснить их точный состав и толщины эпитаксиальных слоев разного состава. В данной работе основным методом исследования выступает рентгеновская дифрактометрия. Исследования проводились на установке X'Pert PRO MRD [3], в которой используется горизонтальный гониометр высокого разрешения, жесткая стабилизация позиций и система для измерений дифракции в плоскостях решетки, перпендикулярных типовой плоскости. Это дает возможность измерения тонких гетероэпитаксиальных пленок толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрон.

Использование рентгеновского дифрактометра позволяет одновременно определить толщины выращенных слоев и содержание элементов Ge и Si в полученных методом МЛЭ образцах [4]. Для этого определялись углы ра-

ориентации подложек, изучались кривые качания, снятые после  $\omega$ - $2\theta$  сканирования экспериментальных образцов. С использованием результатов сканирования проводилось компьютерное моделирование гетероструктур.

Таким образом, в работе представлены результаты исследования образцов SiGe/Si с различным процентным содержанием Ge и Si методом рентгеновской дифрактометрии. Проведено сравнение результатов измерений скорости синтеза Ge и Si в используемой установке «Катунь 100» с использованием рентгеновского дифрактометра с результатами измерений другими методами, такими, как метод дифракции быстрых электронов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Liu D., Kaicheng Li, Ni W.-X., et al.* Comparison between MBE-based SiGe/Si HBT and Si-based bipolar transistor technologies // Solid-State and Integrated-Circuit Technology, 2001. Proceedings of 6th International Conference.
2. *Li K., Zhang J., Liu D., et al.* MBE-based SiGe/Si heterojunction multilayer structures // J. Cryst. Growth. – 2001. – V. 227–228. – P. 744–748.
3. *Дифрактометр* рентгеновский X Pert PRO MRD [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ckr.tsu.ru/about/equipment/16/928/>
4. *Боуэн Д.К., Таннер Б.К.* Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография: пер. с англ. И.Л. Шульпиной, Т.С. Аргуновой. – СПб.: Наука, 2002. – 273 с.

---

**Kareva K.V., Dirko V.V., Zayakhanov V.A.** The study of GeSi / Si epitaxial heterolayers by X-ray diffractometry

**Карева** Катерина Валерьевна, студентка; [katkareva1@gmail.com](mailto:katkareva1@gmail.com);

**Дирко** Владимир Владиславович, магистрант; [vovenmir@gmail.com](mailto:vovenmir@gmail.com);

**Заяханов** Владимир Александрович, магистрант; [zaiahanov@gmail.com](mailto:zaiahanov@gmail.com)

## Сенсоры дозврывоопасных концентраций водорода на основе тонких пленок диоксида олова

С.В. Ким<sup>1</sup>, Н.К. Максимова<sup>2</sup>, Е.В. Черников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, г. Томск

<sup>2</sup>Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
Томского государственного университета, г. Томск

Интерес к разработке сенсоров дозврывоопасных концентраций 2–4 об.% водорода на основе тонких пленок металлооксидных полупроводников был вызван необходимостью контроля содержания  $H_2$  в помещениях АЭС, подводных лодках и в других местах, где применяется водородная энергетика. Выполненные ранее исследования показали [1], что наиболее высокой чувствительностью к водороду отличаются сенсоры на основе диоксида олова с нанесенными на поверхность дисперсными слоями платины и палладия Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb. Однако эти сенсоры характеризуются насыщением концентрационной зависимости отклика при высоких концентрациях (более 0,5 об.%) водорода. Для создания сенсоров дозврывоопасных концентраций метана могут быть использованы тонкие пленки с добавлением платины в объем [1]. Высказано предположение, что сенсоры такого типа целесообразно исследовать при воздействии высоких концентраций (0,5–2 об.%) водорода.

В настоящей работе исследованы особенности характеристик сенсоров на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb,Pt. Пленки SnO<sub>2</sub> были получены методом магнетронного распыления мишени, состоящей из сплава олова и сурьмы. Поскольку было показано [1], что введение платины в объем приводит к существенному повышению сопротивления пленок, использовали более высокое содержание сурьмы 1,5 ат.%. Для введения добавки платины в объем плёнок на поверхности мишени размещали кусочки металла. Содержание платины контролировали по соотношению  $S_m/S_{Sn} = 5 \cdot 10^{-2}$ , где  $S_m$  – площадь кусочков металла,  $S_{Sn}$  – площадь распыляемой части мишени. Слои катализаторов на поверхности плёнок формировали тем же методом магнетронного напыления. Готовые образцы подвергали отжигу при  $T = 450$  °С на воздухе в течение 24 ч. После первых измерений для стабилизации параметров были проведены дополнительные отжиги сенсоров в измерительной камере при  $T = 600$  °С в течение 15 мин.

Для измерений характеристик четыре сенсора одновременно помещали в кварцевую камеру объемом 1 л. Через камеру для управления уровнем влажности прокачивали два потока воздуха с контролируемыми скоростями: осушенного цеолитом и увлажненного барботером, затем камеру гер-

метизировали. Шприцом-дозатором из баллона с водородом подавали газ, который создавал в камере необходимый состав газовой смеси, газовая смесь в камере непрерывно перемешивалась вентилятором. После завершения измерения камеру прокачивали чистым воздухом с заданным уровнем влажности. В данной работе все исследования были выполнены при относительной влажности  $RH = 30\%$ . Сопротивление (проводимость)  $R_0 (G_0)$  пленок в чистом воздухе, а также эти параметры при воздействии газа  $R_1 (G_1)$  измеряли с помощью специально разработанного стенда. За адсорбционный отклик принимали отношение  $G_1/G_0$ .

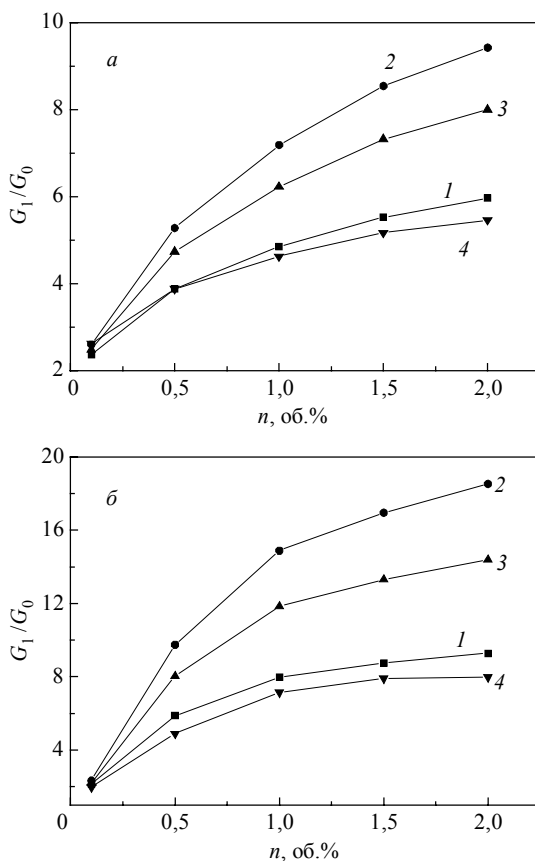


Рис. 1. Концентрационные зависимости отклика на водород сенсоров Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb,Pt: *a* – после изготовления; *б* – после первого отжига

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости отклика четырех свежеприготовленных сенсоров, а также после первого отжига. Можно видеть, что для выбранных образцов наблюдается заметный рост отклика в интервале концентраций 0,5–2 об.%, т.е. они могут быть использованы для детектирования дозврывоопасных концентраций водорода. После дополнительных отжигов происходит увеличение значений откликов во всем диапазоне концентраций водорода (таблица). Все зависимости  $G_1/G_0$  от  $n$  являются сублинейными.

**Зависимости отклика на различной концентрации водорода двух сенсоров, измеренные до и после отжигов при  $T = 600^\circ\text{C}$**

№ образца	$G_1/G_0$					
	1			2		
$n$ , об.%	До отжига	После 1-го отжига	После 2-го отжига	До отжига	После 1-го отжига	После 2-го отжига
0,5	3,9	5,9	24,8	5,3	9,7	26,5
1	4,8	8,0	45,3	7,2	14,9	44,7
1,5	5,5	8,8	56,6	8,5	16,9	54,0
2	6,0	9,3	64,1	9,4	18,5	60,3

Особенности характеристик изученных сенсоров можно объяснить следующим образом: примесь платины в пленках диоксида олова взаимодействует с решеточным кислородом, увеличивая плотность сверхстехиометрического олова, создающего центры адсорбции кислорода, растет плотность хемосорбированного кислорода и, следовательно, увеличивается сопротивление пленок. Имеет место формирование большой ширины ОПЗ и полное обеднение носителями зарядов мостиков проводимости:  $2d_0 = d_M$ . Эти сенсоры имеют низкую чувствительность к малым концентрациям водорода, при этом насыщение в области высоких концентраций отсутствует.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Сергейченко Н.В. и др.* Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 164 с.

**Kim S.V., Maksimova N.K., Chernikov E.V.** Sensors of below-explosive hydrogen concentration based on thin films of tin dioxide

**Ким** Станислав Витальевич, студент; thestimas@mail.ru;

**Максимова** Надежда Кузьминична, с.н.с.; nkmax3@yandex.ru;

**Черников** Евгений Викторович, ведущ. технолог; ewch192184@gmail.com

# Фотопроводящие дипольные антенны на основе LT-GaAs и SI-GaAs:Cr для генерации и детектирования терагерцового излучения

Д.А. Кобцев

Томский государственный университет, г. Томск

Несмотря на то, что детекторы и генераторы терагерцового излучения для терагерцовой спектроскопии во временном представлении (THz-TDS) к настоящему времени достаточно хорошо изучены, проблема исследования свойств фотопроводящих дипольных антенн (ФДА) до сих пор актуальна. Ранее было определено влияние геометрической конфигурации, параметров возбуждения и свойств фотопроводящего материала [1–3]. В настоящее время продолжают работы по оптимизации параметров для повышения эффективности дипольных антенн.

Для проверки влияния формы антенны на спектр ее генерации было изготовлено три типа устройств: полосковая ФДА (ПФДА), ФДА в виде логарифмической спирали (ЛСФДА) и ФДА в виде периодической спирали (ПСФДА). Конфигурации изготовленных антенн представлены на рис. 1. В большинстве случаев дипольные антенны изготавливаются на основе LT-GaAs. Этот материал может обладать субпикосекундными временами жизни носителей заряда, но его изготовление является затратным, так как требует эпитаксиальной технологии роста. Структуры антенн из напыленного слоя Al толщиной около 1 мкм были сформированы на подложках из SI-GaAs:Cr и LT-GaAs с применением фотолитографии. Измерения проводились на стандартной установке импульсной терагерцовой спектроскопии. Возбуждение производилось лазерными импульсами на длине волны 780 нм, длительностью 100 фс и при средней оптической мощности порядка

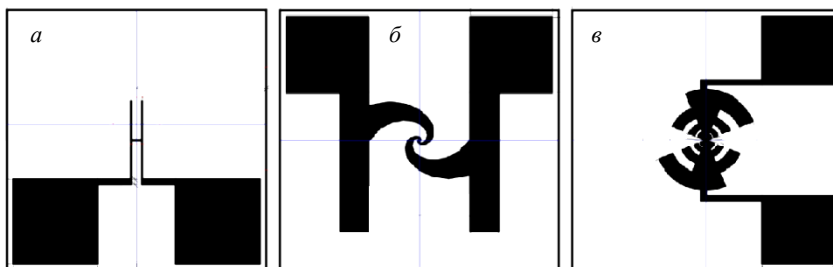


Рис. 1. Топологии изготовленных ФДА: ПФДА (а), ЛСФДА (б), ПСФДА (в)

40–60 мВт. Приложенное к антеннам напряжение составляло 9, 18 и 27 В. Волновые формы регистрировались с помощью электрооптического детектирования в кристалле ZnTe.

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.

Было проведено сравнение спектров генерации изготовленных антенн. Для всех ФДА наблюдается увеличение мощности излучения при увеличении напряжения смещения, поданного на антенну. Заметно увеличение мощности генерируемого излучения и с уменьшением длины антенны. Для ПФДА длиной 65 мкм и меньше край генерации приближается к частоте 3 ТГц. Наиболее широкий спектр генерации получен для ПСФДА на основе LT-GaAs. Спектр превышает уровень шума практически до самого края генерации. В случае ЛСФДА зарегистрирован наименьший уровень сигнала. Для ПСФДА спектр генерации заметно уже, чем для аналогичного устройства на основе LT-GaAs. Для ЛСФДА, наоборот, спектр генерации существенно лучше, чем для ЛСФДА на основе LT-GaAs. Спектры генерации некоторых антенн приведены на рис. 2.

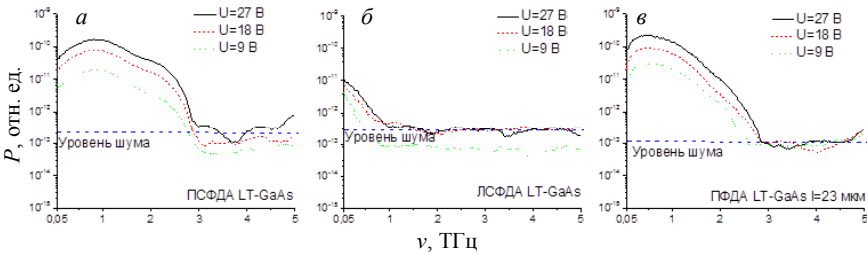


Рис. 2. Спектры генерации терагерцового излучения для некоторых изготовленных ФДА: *а* – ПСФДА на основе LT-GaAs; *б* – ЛСФДА на основе LT-GaAs; *в* – ПФДА на основе LT-GaAs

В результате проведенных исследований установлено, что разработанные ФДА как на основе LT-GaAs, так и на основе SI-GaAs:Сг позволяют получать спектры генерации терагерцового излучения в диапазоне 0,05–2,8 ТГц. Наибольшие эффективности преобразования наблюдаются для ПФДА длиной 65 мкм и менее, а также для ПСФДА. Наиболее широкий спектр генерации получен для ПСФДА на основе LT-GaAs. Экспериментально установлен и подтвержден рост мощности генерируемого ФДА терагерцового излучения при увеличении приложенного на антенну напряжения смещения, при этом влияние последнего на форму спектра отсутствует.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Miyamaru F., Saito Yu., Yamamoto K., et al.* Dependence of emission of terahertz radiation on geometrical parameters of dipole photoconductive antennas // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 211104-1-3.
2. *Shi W., Jia W.-L., Hou L., et al.* Terahertz radiation from large aperture bulk semi-insulating GaAs photoconductive dipole antenna // *Chinese Phys. Lett.* – 2004. – V. 48. – P. 1020–1027.
3. *Sarkisov S.Yu., Safiullin F.D., Skakunov M.S., et al.* Dipole antennas based on SI-GaAs:Cr for generation and detection of terahertz radiation // *Russian Phys. J.* – 2013. – V. 53. – No. 8. – P. 890–898.

---

**Kobtsev D.A.** Photoconductive LT-GaAs and SI-GaAs:Cr dipole antennas for terahertz generation and detection

**Кобцев** Даниил Александрович, студент; danbers27@gmail.com

# **Моделирование параметров транзисторов на основе эпитаксиальных пленок GeSi/Si, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии**

Н.С. Кравцова

*Томский государственный университет, г. Томск*

Разработки в области электронного материаловедения для СВЧ-компонентов во многом определяют прогресс развития современной электроники. Огромный интерес за рубежом в последнее время связан с использованием Si и SiGe при создании СВЧ-транзисторов. Одна из наиболее перспективных технологий, использующих транзисторы с высокой подвижностью электронов, – SiGe БиКМОП-технология. Ее преимущества заключаются в высокой граничной частоте транзисторов при сравнительно больших технологических нормах. Эта технология может найти широкое применение в беспроводных линиях связи и в приемопередающих модулях высокоскоростных оптических сетей 4G, 5G [1].

Основой предложенного процесса служит биполярный транзистор с гетеропереходом, в котором область базы легируется материалом SiGe, что позволяет получать такие предельные частоты, которые ранее считались недостижимыми для кремниевых приборов. Данный процесс улучшает и параметры пассивных элементов, увеличивая добротность индуктивных и емкостных элементов и позволяя получать широкий диапазон значений резисторов. Так же как и обычная кремниевая технология, процесс на SiGe обладает свойствами хорошей тепловой проводимости и низких токов утечки. Хорошая тепловая проводимость полезна при проектировании усилителя мощности, в то время как низкие токи утечки позволяют проектировать смешанные аналогово-цифровые микросхемы [2].

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии является самым перспективным методом для создания и исследования таких структур. Сверхвысокий вакуум позволяет выращивать качественные тонкие пленки без дефектов. Благодаря вакууму в камере роста исключается содержание примесей, а также увеличивается свободный пробег атомов, что значительно увеличивает качество выращиваемых пленок. Низкая температура в процессе роста уменьшает диффузию атомов и молекул из прилегающих материалов. Наличие систем управления молекулярных источников дает возможность резкого прерывания и возобновления поступления потоков атомов и молекул выращиваемого материала, что позволяет создавать резкие границы структур между слоями. Возможность анализировать структуры, состав и морфологию растущих слоев в процессе их формирования способствует полу-

чению совершенных эпитаксиальных структур. Прежде чем заниматься созданием различных структур и элементов, необходимо всё это промоделировать с помощью компьютерного моделирования [3].

Synopsys Sentaurus TCAD – профессиональный софт для моделирования полупроводниковых приборов и создания техпроцессов их изготовления. Sentaurus TCAD позволяет создавать конструкции микро- и нанoeлектронных приборов путем разработки технологических процессов их изготовления. Также с помощью моделирования можно определить концентрацию любой примеси и материала, рассчитать паразитные емкости/индуктивности, провести анализ для постоянного и малого переменного сигнала.

В данной работе представлены результаты моделирования полупроводниковых приборов средствами TCAD Sentaurus (TCAD) на примере SiGe-транзистора. Вся структура выращивается с помощью молекулярной пучковой эпитаксии на подложке *n*-Si. Структура состоит из слоя  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , за которым следует слой Si и слой  $\text{SiO}_2$ . Параметры  $N_{n\text{-Si}} = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{SiGe}} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , толщины  $T_{\text{SiO}_2} = 18 \text{ нм}$ ,  $T_{\text{Si}} = 6 \text{ нм}$ ,  $T_{\text{SiGe}} = 20 \text{ нм}$  [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Мальшев И.В., Ионоу П.Л., Ренин В.В.* Перспективы использования SiGe БикМОП технологии для создания СВЧ-микросхем // Проблемы разработки перспективных микро- и нанoeлектронных систем (МЭС). – 2006. – № 1. – С. 191–193.
2. *Шахнович И.* Твердотельные СВЧ-приборы и технологии // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2005. – № 4.
3. *Иванов С.В.* Молекулярно-пучковая эпитаксия: принципы, оборудование, применения, мировые тенденции: лекции для аспирантов ФТИ. – СПб., 2011. – 54 с.
4. *Yang Peifeng, Li Jingchun, Yu Qi, Wang Xiangzhan, Yang Mohua.* Design and fabrication of Si/SiGe PMOSFETs // J. Electronics (China). – 2002. – V. 19. – No. 1. – P. 108.

---

**Kravtsova N.S.** Modeling of parameters of transistors based on epitaxial GeSi/Si films grown by the MBE method

**Кравцова** Наталья Сергеевна, студентка; [\\_natashka\\_96@mail.ru](mailto:_natashka_96@mail.ru)

## Синтез поликристаллического $\text{CdSiP}_2$ в градиентном температурном поле\*

А.С. Курасова

*Томский государственный университет, г. Томск*

В последнее время ведется работа по совершенствованию ростовой технологии получения кристаллов  $\text{CdSiP}_2$ , при этом качество кристаллов, выращиваемых различными научными группами, существенно различается [1–2]. Целью настоящей работы являлась разработка технологии синтеза кристаллов  $\text{CdSiP}_2$  как важного этапа разработки технологии получения объемных монокристаллов. Для достижения указанной цели решалась задача выбора температурно-временных режимов синтеза путем проведения серии технологических экспериментов и исследований состава и структуры, полученных в ходе синтеза поликристаллов  $\text{CdSiP}_2$ .

Разработанная методика синтеза  $\text{CdSiP}_2$  включала следующие основные операции. Сначала готовилась загрузка исходных компонентов высокой чистоты, взятых в стехиометрическом соотношении. Пластина монокристаллического кремния обрабатывалась в толуоле, а затем травилась в растворе  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$ . Затем кремний механически измельчался до размера частиц 10–100 мкм. Кадмий травил в смеси  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ , приготовленной в соотношении 1:6. Красный фосфор (ОСЧ) также измельчался до размера кусочков около 1 см. Общая масса загрузки составляла около 25 г. Реакционная кварцевая ампула вакуумировалась до остаточного давления  $10^{-3}$  мм рт.ст. и помещалась в ампулу большего диаметра, которая не откачивалась для создания противодавления. Синтез проводился в горизонтальной печи, установленной под углом  $8^\circ$ .

В результате предварительных экспериментов и оптимизации температурно-временных режимов была разработана следующая методика синтеза  $\text{CdSiP}_2$ . Во избежание разгерметизации кварцевой ампулы, вызванной избыточным давлением паров Р, и эффективного синтеза соединения  $\text{CdSiP}_2$  использовался специальный профиль температуры в печи (рис. 1). Начало ампулы находилось на 23-м см печи, хвост ампулы – на 65-м см. Проводился поэтапный нагрев реакционной зоны: до температуры  $1080^\circ\text{C}$  – за 2,7 ч, затем до температуры синтеза ( $1175$ – $1185^\circ\text{C}$ ) – за 1,3 ч. Общее время нагрева до температуры синтеза не превышало 4 ч. Описанный процесс позволял получить 25 г поликристаллического  $\text{CdSiP}_2$  (рис. 2), то есть выход синтезированного продукта составлял около 100 %.

---

\* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-42-700275 р\_сибирь.

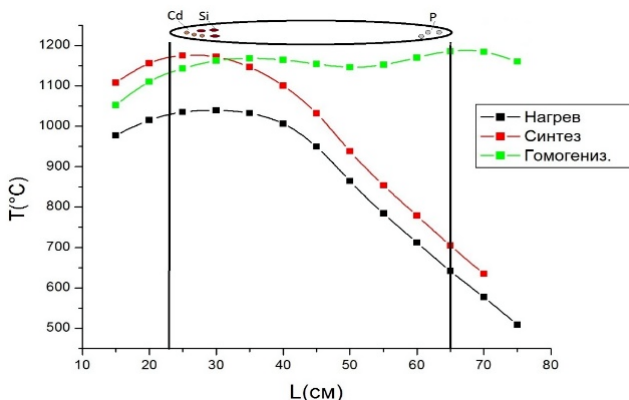


Рис. 1. Температурный профиль в печи при различных режимах, используемых в процессе синтеза

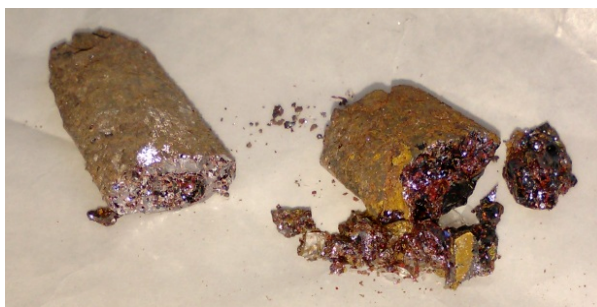


Рис. 2. Синтезированный поликристаллический  $\text{CdSiP}_2$

Для подтверждения фазового состава синтезированного материала проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Как видно на рис. 3, полученная дифрактограмма с хорошей точностью совпадает с эталонной для  $\text{CdSiP}_2$  (по данным [3]). Из проведенных измерений можно сделать вывод, что в результате синтеза получен однофазный поликристаллический продукт состава  $\text{CdSiP}_2$ .

Для подтверждения фазового состава синтезированного материала проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Как видно на рис. 3, полученная дифрактограмма с хорошей точностью совпадает с эталонной для  $\text{CdSiP}_2$  (по данным [3]). Из проведенных измерений можно сделать вывод, что в результате синтеза получен однофазный поликристаллический продукт состава  $\text{CdSiP}_2$ .

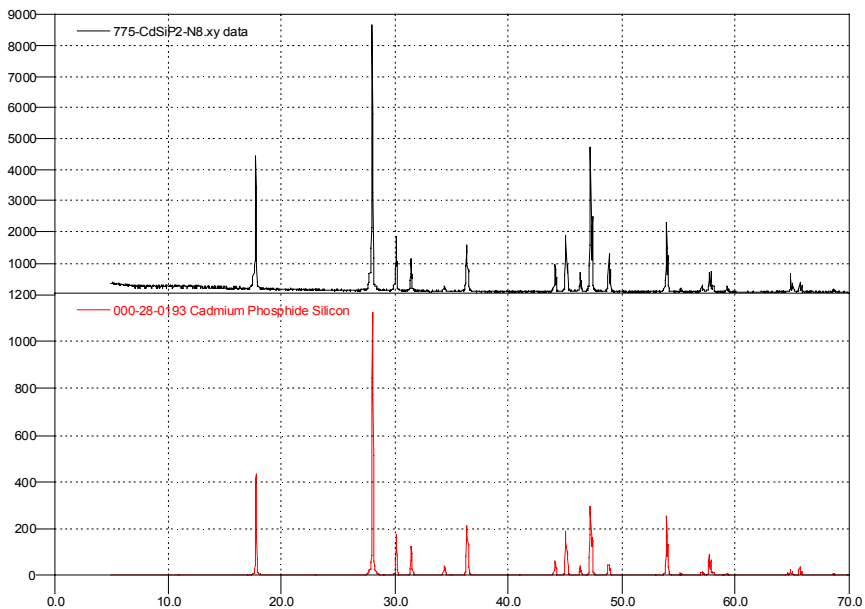


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного  $\text{CdSiP}_2$

Таким образом, найдены температурно-временные условия, обеспечивающие безопасное протекание реакции синтеза соединения  $\text{CdSiP}_2$  из исходных компонентов. При этом процесс синтеза занимает существенно меньше времени, чем в ранее предложенных технологиях (30 ч и 2–3 сут соответственно) [1, 2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zawilski K.T., Schunneman P.G., Pollak T.C., et al. // J. Cryst. Growth. – 2010. – V. 312. – P. 1127–1132.
2. Fan L., Zhu S., Zhao B., et al. // J. Cryst. Growth. – 2012. – V. 338. – P. 228–231.
3. Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.

**Курасова А.С.** Synthesis of polycrystalline  $\text{CdSiP}_2$  in a gradient temperature field

Курасова Анна Сергеевна, студентка; anyutakurasova@mail.ru

# Дислокационная структура эпитаксиальных магнитооптических пленок на основе феррит-гранатов

Е.Ю. Лаврова, М.В. Вирченко

*Тверской государственный университет, г. Тверь*

Магнитооптические эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов и устройства на их основе используются для оптической обработки информации, магнитной дефектоскопии, управления световыми потоками в оптических информационных системах.

Качество магнитооптических пленок зависит от совершенства подложек. Дефекты в подложке образуются в процессе роста кристалла (включения, полосы роста и дислокации) и при обработке (царапины, сколы и т.п.). Дефекты и неоднородности подложки наследуются пленкой, вызывая локальные изменения магнитных свойств. Для уменьшения дефектов (дислокаций, напряжений) эпитаксиальные пленки предварительно прогревают над расплавом [1].

В настоящей работе были проведены исследования дислокаций эпитаксиальных магнитных пленок толщиной 3 и 5 мкм, химический состав которых описывается общей формулой  $\text{Bi}_x\text{Gd}_y\text{Lu}_{3-x-y}\text{Ga}_z\text{Fe}_{5-z}\text{O}_{12}$ , где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – количество формульных единиц ионов висмута, гадолиния и лютеция соответственно. В качестве подложки исследуемых пленок используются пластины гадолиний-галлиевого граната с кристаллографической ориентацией –  $\langle 111 \rangle$  и с размером элементарной ячейки  $(12,38 \pm 0,001) \text{ \AA}$ . Такую ориентацию и параметр кристаллической решетки наследует и магнитная пленка.

Для выявления дислокаций в пленках ферритового граната использовался метод селективного травления. Травление осуществлялось в 85 %-й ортофосфорной кислоте. Наблюдение структуры пленок и ямок дислокационного травления проводили на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV в режиме вторичных электронов. Топография и геометрические особенности ямок травления были изучены с помощью сканирующего зондового микроскопа SolverP47.

Как видно из рис. 1, дислокационные ямки представляют собой фигуры травления, имеющие вид трёхгранной пирамиды, основанием которой является равносторонний треугольник. Симметрия ямки травления обусловлена кристаллографической ориентацией подложки. На рис. 2 представлен 3D-профиль ямки травления, полученный методом СЗМ. Полученные изображения позволили определить размеры (2–6 мкм, глубина 0,4–0,6 мкм) и форму дна дислокационных ямок.

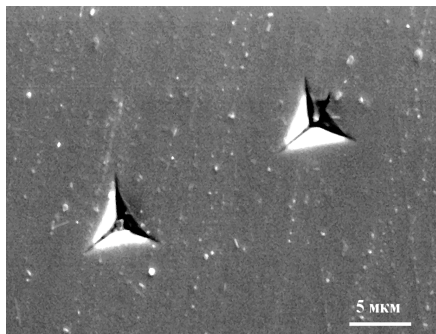


Рис. 1. Изображения дислокационных ямок травления (JEOL 6610 LV)

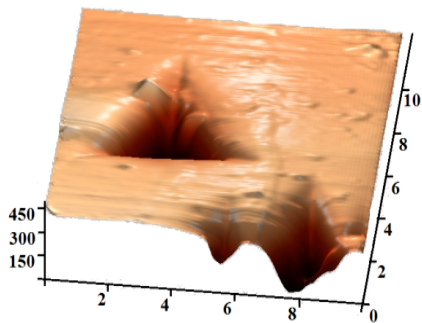


Рис. 2. 3D-профиль ямки травления (SolverP47)

Следует отметить, что единичные дислокации не оказывают заметного влияния на доменную структуру пленки, в то время как в местах скопления дислокаций наблюдались изменения конфигурации доменной структуры и уменьшение ширины доменов.

Эксперименты выполнены на приборах ЦКП Тверского государственного университета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дудоров В.Н., Рандошкин В.В., Телеснин Р.В. Синтез и физические свойства монокристаллических пленок редкоземельных ферритов-гранатов // УФН. – 1977. – Т. 122. – Вып. 2. – С. 253-293
2. Булатов М.Ф. Формирование микронеоднородностей в эпитаксиальных пленках нестехиометрических феррогранатов // Материалы электронной техники. – 2005. – № 2. – С. 44–47.

**Lavrova E.U., Virchenko M.V.** Dislocation structure of epitaxial magneto-optical films based on ferrite garnets

**Лаврова** Елена Юрьевна, магистрантка; lav.lena@inbox.ru;

**Вирченко** Максим Константинович, аспирант; maxwell2012@yandex.ru



## Плазмодинамический синтез в системе Si–C при различном соотношении прекурсоров\*

А.Р. Насырбаев, С.О. Погорелова, Д.С. Никитин

*Томский политехнический университет, г. Томск*

В настоящее время проблема получения материалов является актуальной для современного производства. Обладая рядом уникальных свойств, карбид кремния является востребованным для многих сфер деятельности. Схожесть кристаллической решетки SiC с алмазной позволяет использовать карбид кремния в производстве высокотвердых и износостойких керамических деталей [1]. Способность работать при высоких температурах наряду с широкой запрещенной зоной (2,4–3,2 эВ) благоприятствуют применению карбида кремния в силовой электронике [2].

Известно, что улучшение характеристик материалов достигается при использовании в процессе их производства наночастиц и порошков [3]. Технологии синтеза карбида кремния обладают некоторыми недостатками: низкой частотой синтезируемого продукта, невозможностью получения продукта наноразмерной дисперсности, высокой дороговизной прекурсоров [4–5].

Синтез нанодисперсных порошкообразных продуктов системы Si–C производился на установке, разработанной в НИ ТПУ – коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) [6]. Такой тип получения наноразмерного порошка Si–C заключается в прямом динамическом синтезе в гиперскоростной струе углеродно-кремниевой плазмы, генерируемой КМПУ с графитовыми электродами. При этом в камере-реакторе возникают достаточные условия для синтеза кубического  $\beta$ -SiC [7].

Была произведена серия экспериментов с различным соотношением прекурсоров (Si:C = 1,5:1; 2,3:1; 3:1; 9:1). Электропитание осуществлялось от емкостного накопителя энергии ( $C = 6$  мФ,  $U = 3$  кВ). Продукты синтеза, были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Исследования были направлены на определение фазового и гранулометрического состава продукта.

Анализ дифрактограмм (XRD-метод) показал, что во всей серии экспериментов преобладает фаза кубического карбида кремния  $\beta$ -SiC. При массовом соотношении Si:C = 3:1 наблюдается наиболее оптимальный фазовый состав – 97 % карбида кремния в продукте синтеза, достигаемый по-

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00049).

средством установления стехиометрического равновесия. Дальнейшее увеличение одного из закладываемых компонентов приводит к росту содержания непрореагировавшей фазы в продукте синтеза.

Методом электронной просвечивающей микроскопии (ТЕМ) были получены визуальные доказательства синтеза нанодисперсного карбида кремния. Судя по микроснимкам, частицы карбида кремния принимают разнообразные формы, такие, как шестиугольников, треугольников с усеченными вершинами и других.

Результатом работы является проведение плазмодинамического синтеза нанодисперсного карбида кремния в гиперсверхзвуковой струе плазмы в КМПУ. Полученный продукт синтеза был изучен методами ТЕМ на микроскопе Philips CM 12 и XRD на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Была установлена зависимость массового состава продукта синтеза от соотношения используемых прекурсоров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Harris G.L.* (ed.). Properties of Silicon Carbide. – Iet, 1995. – No. 13.
2. *Levinshtein M.E., Romyantsev S.L., Shur M.S.* (ed.). Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. – John Wiley & Sons, 2001.
3. *Klabunde K.J.* Introduction to nanotechnology // Nanoscale Materials in Chemistry. – 2001. – С. 1–13.
4. *Acheson A.G.* British Patent 17911, 1892 // US Pat. – 1893. – V. 492767.
5. *Raman V., Bahl O.P., Dhawan U.* Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors // J. Materials Science. – 1995. – V. 30. – No. 10. – P. 2686–2693.
6. *Sivkov A.A., Pak A.Y.* RF Patent No. 2431947, H05H 11/00, F41B 6/00 // Byull. Izobret. – 2011. – No. 29.
7. *Sivkov A.A. et al.* Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis // J. Superhard Materials. – 2013. – V. 35. – No. 3. – С. 137–142.

---

**Nassyrbayev A.R., Pogorelova S.O., Nikitin D.S.** Plasmodynamic synthesis in the Si-C system with a different ratio of precursors

**Насырбаев** Артур Ринатович, студент; arn1@tpu.ru;

**Погорелова** Софья Олеговна, студентка; sop2@tpu.ru;

**Никитин** Дмитрий Сергеевич, аспирант; nikitindmsr@yandex.ru

# Учет дисперсионных сил при расчете поверхностной энергии низкоиндексных граней кремния

М.Б. Пидченко

*Томский государственный университет, г. Томск*

Для теоретического описания формирования полупроводниковых наноструктур необходима как можно более полная и точная информация о поверхности кристалла, её структуре, энергетических характеристиках, а также информация о элементарных поверхностных процессах. Получить данную информацию экспериментальным путем достаточно сложно, поэтому основным источником информации о поверхности кристаллов являются первопринципные расчеты, использующие метод функционала электронной плотности (DFT). С помощью DFT-расчетов было получено большое количество важных данных для различных полупроводниковых материалов. Например, для кремния были получены подробная информация об атомной структуре поверхности, рассчитаны энергии активации миграции адатомов по поверхности [1–3].

Все упомянутые выше расчеты проводились с использованием стандартных обменно-корреляционных функционалов без учета действия дисперсионных сил. Однако недавние исследования показали, что даже в случае чисто ковалентных кристаллов дисперсионные силы могут оказывать заметное влияние на свойства материала.

Полученные результаты, в частности, показывают, что дисперсионные силы влияют на энергию когезии и объемный модуль упругости элементарных и бинарных полупроводниковых и ионных кристаллов [4–5]. Так как эти результаты показывают зависимость объемных свойств от дисперсионных сил, то можно ожидать, что эти силы будут оказывать влияние и на поверхностные свойства полупроводниковых кристаллов. Целью предлагаемой работы была проверка этой гипотезы на примере низкоиндексных граней кремния.

Поверхность кристалла кремния моделировалась путем периодического повторения модельной ячейки, состоящей из кристаллических слоев кремния и слоя вакуума толщиной 50 Å. Количество кристаллических слоев менялось от 11 до 19. Задавались слои разной ориентации. На рис. 1 представлено изображение модельного кристалла Si(111).

Расчеты проводились как с учетом, так и без учета релаксации. В расчетах без учета релаксации положения всех атомов модельного кристалла фиксировались в положениях, соответствующих положениям атомов в объемном кристалле Si с параметром решетки 5,435 Å. В расчетах с релаксаци-

ей были зафиксированы два средних слоя атомов, моделирующих объемный кристалл, тогда как положения остальных атомов оптимизировались при проведении самосогласованного расчета.

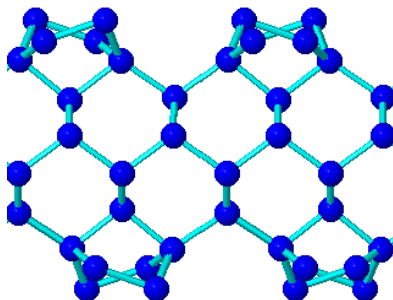


Рис. 1. Модель кристалла кремния Si(111)

Расчет полной энергии модельных структур проводился с помощью метода функционала электронной плотности с использованием пакета программ FHI-aims [6] и приближения обобщенного градиента в параметризации Пердью – Бурке – Эрнзенхофа (PBE) [7] для обменно–корреляционной энергии. Интегрирование в обратном пространстве и вычисление электронной плотности проводилось с использованием сетки Монкхорста – Пака размером  $12 \times 12 \times 1$  точек зоны Бриллюэна для ячеек  $(1 \times 1)$  поверхностей Si(111) и Si(001) и  $6 \times 12 \times 1$  точек для поверхности Si(110). При расчетах с использованием ячеек большего размера использовались сетки  $k$ -точек соразмерно меньшей плотности. Учет дисперсионных сил проводился с помощью метода многоэлектронной дисперсии (PBE +MBD) [8].

Так как верхняя и нижняя грани модельного кристалла идентичны, его полная энергия может быть представлена в виде  $E = N\mu_{Si} + 2A\gamma$ , где  $N$  – число атомов в модельной ячейке,  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия грани данной ориентации,  $A$  – площадь поверхности, приходящаяся на одну модельную ячейку,  $\mu_{Si}$  – химический потенциал объемного кристалла кремния. Поверхностная энергия  $\gamma$  может быть определена из данного выражения путем линейной аппроксимации расчетной зависимости полной энергии модельной ячейки  $E$  от числа атомов  $N$ .

Результаты расчета, представленные в таблице, показывают, что вклад дисперсионных сил в поверхностную энергию реконструированных граней кремния Si(001)- $4 \times 4$  и Si(111)- $2 \times 1$  составляет 14 и 13 % соответственно. Учет дисперсионных сил позволяет существенным образом повысить точность расчета поверхностной энергии кремния.

Грани	$\gamma$ (eV/Å <sup>2</sup> )			
	LDA	PBE	PBE+MBD	vdW
Si(001)-p4×2	0,089	0,079	0,092	0,013
Si(111)-2×1	0,090	0,081	0,093	0,012

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Q.M., Roland C., Boguslawski P., Bernholc J. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 101–104.
2. Chang C.M., Wei C.M. // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 033309.
3. Brázdová V., Bowler D.R. // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 165320.
4. Zhang G.X., Tkatchenko A., Paler J., et al. // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 107. – P. 245501.
5. Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A. // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 195131.
6. Blum V. et al. // Comp. Phys. Comm. – 2009. – V. 180. – P. 2175–2196.
7. Perdew P., Burke K., Ernzerhof K. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
8. Tkatchenko A., DiStasio Jr. R.A., Car R., Scheffler M. // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 108. – P. 236402.

---

**Pidchenko M.B.** Taking into account dispersion forces in calculations of the surface energy of low-index silicon faces

**Пидченко** Михаил Борисович, студент; michanpich@yandex.ru

# Моделирование температурной зависимости проводимости пленок поликристаллического кремния в среде TCAD Sentaurus

В.И. Сабурова<sup>1</sup>, Г.Н. Камаев<sup>2</sup>, А.С. Черкаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск;

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск

Возможности практического использования поликристаллических пленок кремния (poly-Si) в микро- и нанoeлектронике во многом зависят от кристаллического совершенства зерен и электронных свойств их границ. Межкристаллические границы и поверхностные состояния вследствие разорванных связей и других структурных нарушений приводят к ловушечным состояниям и глубокие уровни в кристалл. Эксперименты с межзеренными и бикристаллическими границами дают довольно противоречивую картину электронных свойств границ, что сильно затрудняет создание универсального подхода, позволяющего адекватно описывать структуры на poly-Si и сравнивать с экспериментальными результатами [1–3]. В существующих моделях пленки poly-Si даются в виде набора отдельных монокристаллических зерен и их границ, представленных либо в виде областей аморфного кремния [4, 5], либо в виде сильно дефектного кристаллического кремния [6]. При этом считается, что проводимость poly-Si определяется в основном рассеянием на возникающих на границах зерен потенциальных барьерах, а концентрация свободных носителей заряда меняется незначительно. Эти модели описывают только простой температурный ход сопротивления, но не могут описать более сложный вид зависимости, наблюдаемый в реальных экспериментах [7]. Мы полагаем, что это может происходить из-за неучета изменения концентрации свободных носителей заряда с температурой, связанного с их освобождением с ловушек, расположенных на границах зерен.

Данная работа посвящена изучению температурной зависимости проводимости в пленках poly-Si с помощью пакета программ TCAD Sentaurus [8]. Для этого, основываясь на известных представлениях о влиянии ловушек в сильно дефектном кремнии на концентрацию свободных носителей заряда, была разработана программа расчета и проведены модельные эксперименты.

В среде TCAD Sentaurus существует раздел Traps [9], позволяющий при моделировании вводить ловушки как с дискретными уровнями, так и с непрерывным распределением по энергии, имеющим U-образный характер [10], в виде набора экспоненциальных зависимостей. Варьировались сле-

дующие параметры:  $N_t$  – число ловушек на  $1 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ эВ}$ ;  $N_0$  – параметр, задающий концентрацию ловушек в  $E_0$ ;  $E_0$  – параметр, задающий положение максимума энергетического экспоненциального распределения ловушек;  $E_s$  – параметр, задающий крутизну энергетического экспоненциального распределения ловушек. Для определения вклада в проводимость poly-Si различных типов ловушек были проведены расчеты. Для этого задавались уровни ловушек, расположенные ближе к краю запрещенной зоны (33) («мелкие» с концентрацией  $N_{t1}$ ) и к середине 33 («глубокие» с концентрацией  $N_{t2}$ ). Расчеты проводились для кремния, легированного бором с  $N_B = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 1 представлены расчётные зависимости относительного изменения сопротивления ( $\Delta\rho/\rho$ ) кремния от температуры при наличии «мелких» ловушек, заданных в виде дискретных уровней (кривые 2, 3) или непрерывных распределений (кривые 4, 5). Видно, что введение в кремний «мелких» ловушек приводит к тому, что кривая 1 (соответствующая бездефектному кремнию) опускается вниз и появляется прогиб. Опускание кривой вниз происходит за счет увеличения количества носителей заряда, захваченных на ловушках. Характер прогиба в большей степени определяется видом энергетического распределения, нежели концентрацией ловушек. Появление такого прогиба можно объяснить следующим образом: с ростом температуры уровень Ферми постепенно сдвигается к середине 33 и пересекает уровни дефектов. По мере их пересечения происходит высвобождение захваченных на ловушках носителей, в результате чего концентрация свободных носителей заряда увеличивается, что приводит к уменьшению сопротивления.

На рис. 2 представлены расчётные зависимости  $\Delta\rho/\rho$  кремния от температуры при наличии ловушек, заданных в виде «глубоких» дискретных уровней (кривые 2, 3, 4) или непрерывных экспоненциальных распределений, включающих в себя как «мелкие», так и «глубокие» ловушки (кривые 5, 6, 7). Введение только «глубоких» ловушек приводит к тому, что кривая 1 (соответствующая бездефектному кремнию) опускается вниз, а положение максимума сдвигается влево, как будто уменьшается уровень легирования. Видно, что совместным введением глубоких и мелких ловушек можно добиться плавного уменьшения ТКС вплоть до нуля в довольно широком диапазоне температур (кривая 7).

Таким образом, учет изменения концентрации свободных носителей заряда, связанный с освобождением носителей заряда с ловушек, позволяет описать наблюдаемые в экспериментах [7] простые и сложные виды зависимостей относительного изменения сопротивления poly-Si от температуры.

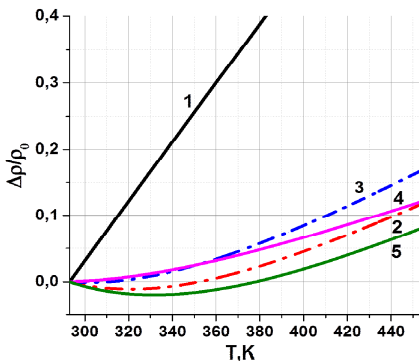


Рис. 1. Расчётные зависимости относительного изменения сопротивления дефектного кремния от температуры. Параметры:  $E_0 = 0,19$  эВ; кр. 1 –  $N_t = 0$ ,  $E_s = 0$ ; кр. 2 –  $N_t = 9 \cdot 10^{17}$ ,  $E_s = 0$ ; кр. 3 –  $N_t = 8 \cdot 10^{17}$ ,  $E_s = 0$ ; кр. 4 –  $N_t = 9 \cdot 10^{17}$ ,  $E_s = 0,1$ ; кр. 5 –  $N_t = 9 \cdot 10^{17}$ ,  $E_s = 0,05$

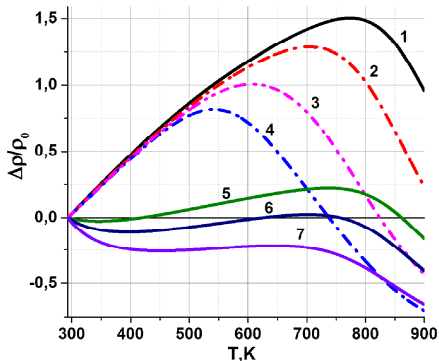


Рис. 2. Расчётные зависимости относительного изменения сопротивления дефектного кремния от температуры. Параметры:  $E_{01} = 0,1$  эВ,  $E_{02} = 0,54$  эВ; кр. 1, 2, 3, 4 –  $N_{t1} = 0$ ,  $E_{s2} = 0$ ; кр. 5, 6, 7 –  $N_{t1} = 9 \cdot 10^{17}$ ,  $E_{s1} = 0,05$ ,  $E_{s2} = 0,01$ ; кр. 1 –  $N_{t2} = 0$ ; кр. 2 –  $N_{t2} = 5 \cdot 10^{17}$ ; кр. 3 –  $N_{t2} = 8 \cdot 10^{17}$ ; кр. 4 –  $N_{t2} = 9 \cdot 10^{17}$ ; кр. 5 –  $N_{t2} = 2 \cdot 10^{17}$ ; кр. 6 –  $N_{t2} = 4 \cdot 10^{17}$ ; кр. 7 –  $N_{t2} = 6 \cdot 10^{17}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pike G.E., Seager C.H. // Adv. Ceram. – 1981. – V. 1. – P. 53.
2. Stuchinsky V.A., Kamaev G.N. // Semiconductors. – 2000. – V. 34. – P. 1214.
3. Stuchinsky V.A., Kamaev G.N. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2001. – V. 4. – P. 177.
4. Kim D.M. et al. // IEEE Trans. Electron Devices. – 1984. – V. ED-31. – P. 480.
5. Raman M.S. et al. IEEE Trans. Electron Devices. – 2006. – V. 53. – P. 1885.
6. Seto J.Y.W. // J. Appl. Phys. – 1975. – V. 46. – P. 5247.
7. Черкаев А.С., Гридчин В.А., Камаев Г.Н. // NMST. – 2016. – P. 188.
8. Polycrystalline Semiconductors: Physical properties and applications / ed. G. Harbeke. – Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1985.
9. TCAD Sentaurus User Manual L-2016.03, Synopsys.
10. TCAD Sentaurus Device User Guide L-2016.03, Synopsys.

**Saburova V.I., Kamaev G.N., Cherkaev A.S.** TCAD simulation of the temperature dependence of conductivity in polycrystalline silicon films

Сабурова Владислава Игоревна, магистрантка; dzugonya@bk.ru;

Камаев Геннадий Николаевич, с.н.с.; kamaev@isp.nsc.ru;

Черкаев Алексей Сергеевич, ст.преп.; Cherkaev@corp.nstu.ru



# Диффузия Fe в GaAs в открытой системе

Т.Е. Смирнова

Томский государственный университет, г. Томск

Легирование примесями, создающими глубокие уровни в GaAs, позволяет получать высокоомные структуры. В качестве таких примесей выступают элементы группы переходных металлов. Например, удельное сопротивление GaAs, легированного Fe или Cr, составляет  $10^5$  и  $10^8$  Ом·см соответственно. Так появляется возможность создать  $\pi$ - $v$ - $n$ -структуры, состоящие из слоев с разным типом проводимости и большим сопротивлением. Такие структуры используются для изготовления переключающих приборов – лавинных S-диодов [1]. Характерные времена переключения диода из закрытого в открытое состояние составляют от десятков пикосекунд до 2 нс, при больших значениях коммутируемого напряжения (до 1000 В) и тока (до 50 А). Это позволяет использовать S-диоды в широкополосных системах, схемах накачки полупроводниковых лазеров систем оптической локации.

Диффузия является наиболее удачной технологией введения примесей Fe или Cr в GaAs для создания таких структур. Она может осуществляться при высокотемпературном отжиге пластины в вакуумированных кварцевых ампулах с постоянным давлением паров As или в открытой трубе в потоке газа. Первый способ имеет ряд недостатков: дороговизна кварцевых ампул, многоступенчатый и сложный процесс подготовки. Отжиг в открытой трубе позволяет экономичнее и быстрее, за счет сокращения подготовительных операций, создать  $\pi$ - $v$ - $n$ -структуры. Если подобный подход для GaAs:Cr был применен и изучен [2], то диффузия атомов Fe в GaAs в открытой системе не проводилась. В настоящей работе приведены коэффициенты диффузии и растворимости атомов Fe в GaAs при отжиге в открытой системе.

Диффузия осуществлялась в потоке Ar при температурах 800, 900 и 1000 °C в течение 1 ч. Образцы представляли собой пластины  $n$ -GaAs с напыленным слоем диффузанта, покрытые с двух сторон защитным слоем SiO<sub>2</sub>. Для исследования диффузии примеси применялся метод двух образцов. Он заключался в реализации диффузии в одном технологическом процессе в кристаллах с разными исходными концентрациями  $N_1$  и  $N_2$ . В таком случае образцы имеют одинаковую поверхностную концентрацию диффундирующей примеси  $N_s$  и коэффициент диффузии  $D$ . Полагая, что распределение примеси описывается erfс-функцией, система уравнений имеет вид

$$\begin{cases} N_1 = N_s \cdot \operatorname{erfc}(x_1/2\sqrt{Dt}), \\ N_2 = N_s \cdot \operatorname{erfc}(x_2/2\sqrt{Dt}), \end{cases} \quad (1)$$

где  $t$  – время диффузии;  $x_1, x_2$  – глубины залегания  $p$ – $n$ -переходов в первом и втором образцах, измеренные путем определения распределения напряжения пробоя контакта металлический зонд – полупроводник на косых шлифах. При известных  $N_1, N_2$  и  $x_1, x_2$ , решение системы уравнений позволяет найти  $D$  и  $N_s$ .

На рис. 1 приведены полученные температурные зависимости  $D$  и  $N_s$  при диффузии в открытой системе, на основании полученных экспериментальных данных, и в запаянной ампуле под давлением паров As в 1 атм, на основании данных, приведенных в [3].

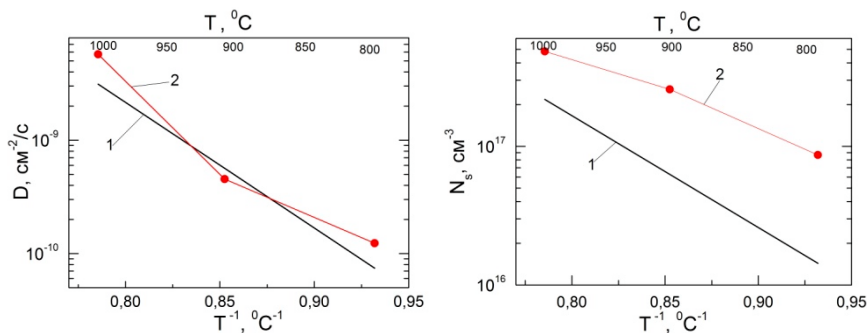


Рис. 1. Коэффициент диффузии и растворимость атомов Fe в GaAs: кр. 1 – в закрытой ампуле на основании данных из [3]; кр. 2 – полученные данные для открытой системы

Температурная зависимость  $D(T)$ , полученная для открытой системы, хорошо согласуется с результатами [3], полученными для вакуумированной ампулы. Значения поверхностной концентрации диффундирующей примеси  $N_s(T)$  отличаются в 2–5 раз.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хлудков С.С. и др. Полупроводниковые приборы на основе арсенида галлия с глубокими примесными центрами. – Томск: Издат. Дом ТГУ, 2016. – 258 с.
2. Ардышев М.В., Прудаев И.А., Толбанов О.П. и др. Диффузия хрома в GaAs в открытой системе // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 9. – С. 1–5.
3. Прудаев И.А., Хлудков С.С. Диффузия и растворимость электрически активных атомов железа в арсениде галлия // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 11. – С. 39–41.

**Smirnova T.E.** Diffusion of Iron into GaAs in open system

Смирнова Татьяна Евгеньевна, студентка; smirnova-te@bk.ru

# Электрические характеристики полевого транзистора на основе пентацена

Е.В. Терещенко

Томский государственный университет, г. Томск

В настоящее время полупроводниковые приборы на основе органических материалов бурно развиваются. Такое стремительное развитие связано с низкой стоимостью исходных веществ и используемых технологий [1]. Одним из часто используемых материалов является пентацен [2]. Пентацен – это полициклический ароматический углеводород, молекула которого состоит из пяти выстроенных в линию бензольных колец. Морфология поверхности пленок пентацена имеет сложную форму, которая зависит от типа подложки и условий нанесения. В рамках данной работы форма кристаллов пентацена представляет собой пирамиды высотой до 50 нм, которые имеют сложную форму основания.

Исследуемая структура была создана на стеклянной подложке. Электрические контакты из ИТО, нанесенного на поверхность стекла, формировались методом лазерной гравировки. Контакты имели следующие характеристики: длина 3 мм и расстояние между контактами 50 мкм. Затем методом термовакуумного напыления были нанесены пентацен толщиной 30 нм, а затем LiF толщиной 280 нм. Контакт затвора был выполнен из алюминия (Al) и имел толщину 150 нм, напыление было осуществлено через теньевую маску. Исследуемая структура имела выходную характеристику, представленную на рис. 1, б.

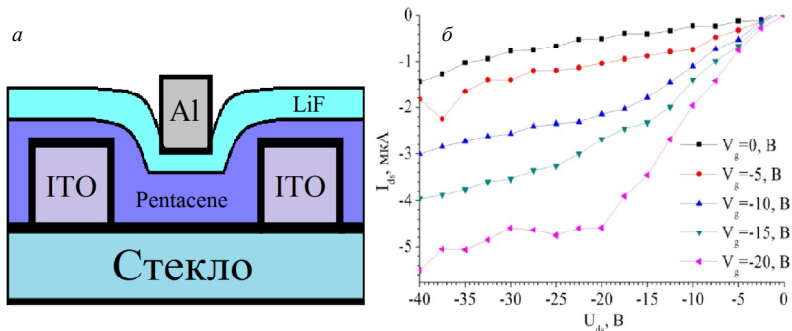


Рис. 1. Структура органического транзистора с использованием LiF разной толщины 280 нм (а). Толщина затворного электрода (Al) 150 нм; выходная характеристика лабораторного органического транзистора на основе пентацен+ LiF при включении с общим стоком (б)

Проанализировав рис. 1, б, можно сделать вывод, что для этой структуры наблюдается полевой эффект и ВАХ имеет типичный вид для транзисторной характеристики. Имеется область значительного изменения тока на сток – истоке при разных напряжениях на затворе в пределах от 0 до –20 В, которая сменяется областью насыщения после превышения напряжения –20 В и ток на стоке изменяется от –1 до –4 мкА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Brijesh Kumar*. Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications: A Review / Brijesh Kumar, Brajesh Kumar Kaushik, Yuvraj Singh Negic // *Polymer Reviews*. – 2014. – No. 54. – P. 33–111.
2. *Ronak Rahimi*. Effect of dielectric/organic interface properties on charge transport in organic thin film transistors / Ronak Rahimi, S. Kuchibhatla, D. Korakakis // *J. Applied Physics* – 2013. – No. 113. – P. 154305.

---

**Tereshchenko E.V.** The electrical characteristics of a field effect transistor on the basis of pentacene

**Терещенко** Евгений Васильевич, магистрант; tereshchenko522@yandex.ru

# Влияние нанесения LiF на электрические характеристики тонких пленок пентацена

Е.В. Терещенко

Томский государственный университет, г. Томск

Существует множество работ, в которых изучаются электрические характеристики LiF и пентацена. В работах [1, 2] показано, что в тонкопленочных структурах на основе пентацена нанесение слоя LiF между контактом и пентаценом приводит к увеличению результирующего тока. Однако практически не встречаются работы, посвященные исследованию влияния нанесения LiF на свободную поверхность пентацена на его электрические характеристики.

При подготовке данной работы была создана структура на основе стекла с нанесённым ИТО. Электрические контакты формировались методом лазерной гравировки. После этого методом термовакuumного напыления были нанесены пентацен толщиной 30 нм и LiF толщиной 1, 6 и 11 нм.

Средний размер зёрен LiF, осажденных на поверхности пентацена, порядка 10 – 500 нм. Видно, что поверхность LiF при толщине 1 нм повторяет поверхность пентацена (рис. 1, *а*). С дальнейшим ростом толщины LiF до 6 нм морфология пентацена не проявляется, наблюдаются зерна LiF с размерами от 20 до 500 нм. При увеличении толщины LiF до 11 нм размер зёрен не изменяется. Однако необходимо отметить, что распределение кристаллов LiF по поверхности пентацена при толщине 11 нм становится более равномерным, а разброс по размерам зёрен существенно уменьшается, т.е. пленка становится более однородной (рис. 1, *б*).

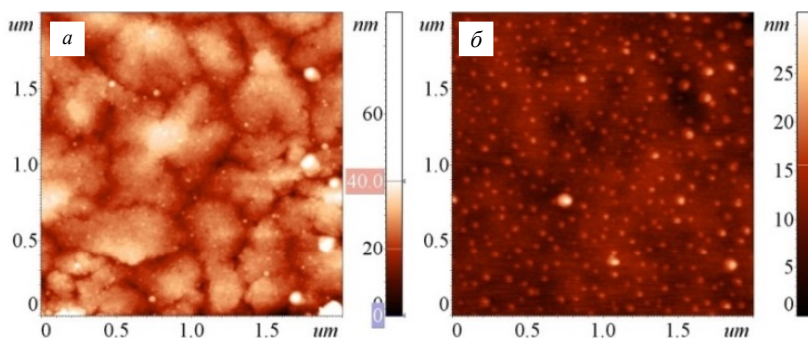


Рис. 1. АСМ-изображение морфологии слоя LiF 1 нм на поверхности пентацена (*а*); АСМ-изображение морфологии слоя LiF 11 нм на поверхности пентацена (*б*)

Как видно из рис. 2, *а*, при увеличении толщины LiF происходит увеличение силы тока, протекающего через структуру. Увеличение тока связано с тем, что падает сопротивление пентацена (рис. 2, *б*). Данный результат согласуется с исследованиями, приведенными в работе [2]. Однако авторы данной работы наблюдали изменение сопротивления пленки пентацена при приложении внешнего смещения. Наблюдаемые эффекты описывались за счет активации ионов Li и F, что снижало потенциальный барьер между кристаллами пентацена. Это подтверждалось изменениями на спектрах рамановского рассеяния.

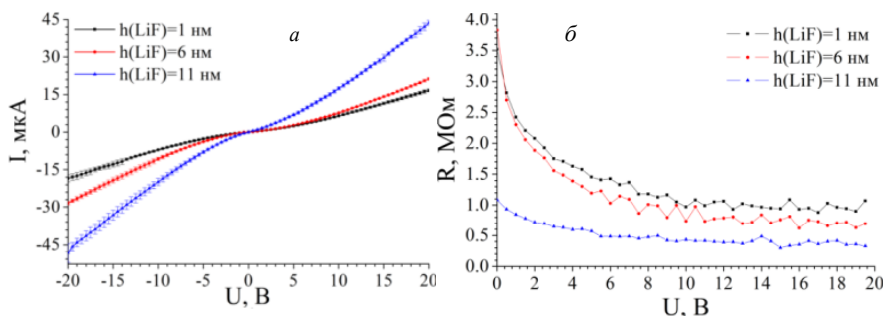


Рис. 2. Изменение тока в зависимости от толщины LiF (*а*); изменение дифференциального сопротивления в зависимости от толщины LiF (*б*)

Таким образом, с учетом полученных результатов и данных, приведенных в работе [2], можно сделать вывод о том, что с увеличением количества кристаллитов LiF, лежащих между зернами пентацена, наблюдается увеличение суммарного протекающего тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Rahimi R., Kuchibhatla S., Korakakis D.* Effect of dielectric/organic interface properties on charge transport in organic thin lm transistors // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113. – P.154305.
2. *Hyun Sung Kim et al.* Revised hole injection mechanism of a thin LiF layer introduced between pentacene and an indium tin oxide anode // *J. App. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 053701.

**Tereshchenko E.V.** Effect of deposition of LiF on the electrical properties of pentacene films

**Терещенко** Евгений Васильевич, магистрант; tereshchenko522@yandex.ru

## **Изменение поверхности монокристаллов антрацена в процессе травления**

**Е.В. Терещенко, В.А. Крестов, С.П. Мармаков,  
А.Е. Жданов, Н.М. Поломарчук, А.А. Шубина**

*Томский государственный университет, г. Томск*

Органические полупроводники являются предметом активных исследований уже более десяти лет. Это привело к появлению устройств, таких, как светоизлучающие дисплеи, печатные электронные схемы и др. [1]. Органические полупроводники используются в основном в виде поликристаллических или аморфных пленок толщиной от 1 нм до нескольких сотен нанометров. Использование данных материалов в таком виде обусловлено низкой стоимостью и скоростью нанесения. При этом в зависимости от структуры органического материала сильно изменяются его электрические и оптические характеристики. Например, подвижность электронов в аморфной пленке антрацена имеет величину порядка  $10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , при этом данный материал в монокристаллическом виде имеет подвижность порядка  $1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , т.е. в 1000 раз больше. Поэтому полупроводниковые устройства на основе монокристаллов органических полупроводников являются перспективными.

В качестве материала для исследования процессов, протекающих на поверхности монокристаллов органических полупроводников, был выбран антрацен. Это обусловлено тем, что уже при комнатной температуре можно наблюдать процессы десорбции молекул антрацена с поверхности.

Монокристаллы антрацена были выращены методом роста кристаллов из газовой фазы. Для этого была создана ростовая камера, подобная использовавшейся в работе [2]. Температура источника составляла  $120^\circ\text{C}$ , температура подложки  $95\text{--}110^\circ\text{C}$ , время роста – 4 ч. Рост проводили в потоке инертного газа Ar, который создавал в ростовой камере избыточное давление, препятствующее диффузии кислорода в область роста.

На рис. 1 приведены типичные АСМ-изображения морфологии поверхности монокристалла антрацена, выращенного из газовой фазы. Монокристалл имел форму неправильного шестиугольника, что согласуется с литературными данными. Поперечный размер кристалла достигал 150 мкм. На рис. 2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа, из которого видно, что верхняя грань исследуемого кристалла имеет ориентацию (001) в соответствии с данными работы [3].

Анализ морфологии поверхности монокристалла антрацена показал, что исходная поверхность образована ступенями высотой 0,75, 1,65 и 2,35 нм,

а также встречаются отдельные ступени высотой до 6 нм. В течение первых 100 ч после роста на поверхности наблюдается увеличение ширины и высоты ступеней, что связано с эшелонированием ступеней.

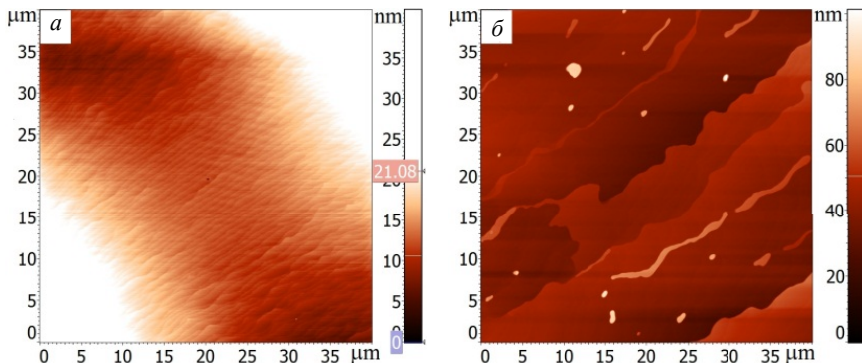


Рис. 1. АСМ-изображение морфологии поверхности пентацена: *a* – исходная, *б* – через 44 ч

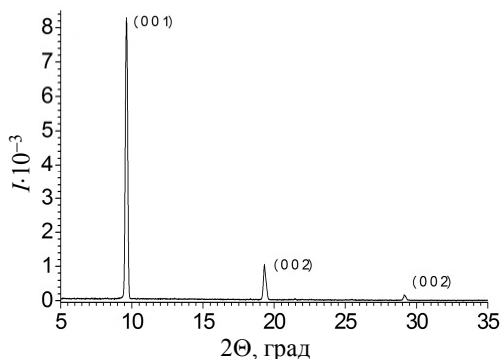


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа

Изменение морфологии поверхности монокристалла антрацена вызвано десорбцией молекул антрацена из изломов ступеней. Исследование морфологии поверхности через 100 ч после роста показывает, что на поверхности монокристаллов имеются центры торможения ступеней, приводящие к формированию островков малого диаметра (порядка 1–5 мкм) и островков вытянутой формы, расположенных вдоль ступеней. При этом через месяц после роста высота островков, формирующихся у данных центров, может



достигать величин порядка 1 мкм. Необходимо отметить также, что распределение ступеней по высотам независимо от времени травления подчиняется экспоненциальному закону.

Таким образом, исследования изменения морфологии поверхности монокристаллов антрацена показывают, что данные изменения можно условно разделить на два типа:

1) в течение первых 100 ч наблюдается эффект эшелонирования ступеней на поверхности, что приводит к увеличению средней ширины террас с 0,5–3 до 5–15 мкм. На данных террасах наблюдаются мономолекулярные ступени, края которых направлены перпендикулярно краям эшелонов;

2) на втором этапе наблюдается формирование центров торможения ступеней, которые приводят к образованию островков высотой до 1 мкм. При этом имеет место уменьшение ширины террас до 5 мкм, с постепенным увеличением высоты ступеней.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Dimitrakopoulos C., Malenfant P.* Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics // *Adv. Mater.* Weinheim Ger. – 2002. – V.14. – P. 99.
2. *Jo S. et al.* Epitaxial growth of anthracene single crystals on graphite (0 0 0 1) substrate with physical vapor growth technique // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 592. – P. 37–41.
3. *Welton J., McCarthy G.* X-ray Powder Data for Acetaminophen (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>) // *ICDD Grant-in-Aid.* – 1988. – V. 3. – P. 102.

---

**Tereshchenko E.V., Crestov V.A., Marmakov S.P., Zhdanov A.E., Polomarchuk N.M., Shubina A.A.** Evolution of the surface of anthracene single crystals during etching

**Терещенко** Евгений Васильевич, магистрант; tereshchenko522@yandex.ru;

**Крестов** Валерий Александрович, магистрант; Valera999@mail.ru;

**Мармаков** Санал Петрович, студент; MCP@yandex.ru;

**Жданов** Андрей Евгеньевич, студент; d39199@gmail.com;

**Поломарчук** Никита Михайлович, студент; x-nikita10@mail.ru;

**Шубина** Анастасия Алексеевна, студентка; shuba.asya@gmail.com

## **Формирование ступеней на боковых гранях нитевидных нанокристаллов**

**А.Е. Уразбеков**

*Томский государственный университет, г. Томск*

Вертикально-ориентированные нитевидные нанокристаллы (ННК) перспективны для использования в качестве функциональных элементов нанoeлектроники и нанofотоники [1–3]. В частности, были продемонстрированы различные возможности использования ННК в фотовольтаике, в различных термоэлектрических и пьезоэлектрических устройствах, в качестве активного элемента наносенсоров для экспресс-диагностики химических и биологических объектов, в частности вирусов. Оптические свойства ННК и гетероструктур на их основе могут быть использованы для создания ННК лазеров, источников излучения для передачи сигналов, фотодетекторов, светодиодов и других оптических приборов.

Для получения ННК требуемых размеров и формы необходимо глубокое понимание процессов образования и роста ННК [4]. Несмотря на то, что ННК растут преимущественно в вертикальном (аксиальном) направлении, латеральный рост также играет важную роль, влияя на толщину и форму ННК. Считается, что во многих случаях латеральный рост происходит в результате образования элементарных ступеней на боковых гранях ННК у его основания с последующим движением в сторону вершины ННК [4–7]. Однако кинетика зарождения ступени у основания ННК детально не рассматривалась.

В работе предложена модель образования зародыша ступени на боковой грани ННК. Полагалось, что зародыш образуется у основания ННК в виде островка прямоугольной формы высотой в одно межатомное расстояние. Локальная скорость образования зародыша определялась с использованием классической формулы Зельдовича с учетом перенормировки энергии образования зародыша, предложенной Кашчиевым [8]. Учитывалось изменение энергии края зародыша из-за контакта с поверхностью подложки. Пересыщение у основания ННК определялось путем решения краевой задачи поверхностной диффузии адатомов по поверхности подложки и по боковой поверхности растущего ННК [4, 7]. Проведены численные расчеты пересыщения и среднего времени ожидания появления зародыша. Значения параметров модели выбирались в соответствии с экспериментами по самоиндуцированному росту ННК нитрида галлия в системах молекулярно-лучковой эпитаксии [6, 9–11].

Проведенные расчеты изменения пересыщения у основания ННК и среднего времени ожидания появления зародыша ступени показали, что:

а) пересыщение у основания ННК существенным образом зависит от вида потенциального рельефа для адатома, который определяется отношением диффузионных длин для адатома на поверхности подложки и на боковой грани ННК, а также наличием дополнительного (к энергии активации диффузии по подложке) энергетического барьера для перехода адатома с подложки на боковую грань,  $\Delta E_{sf}$ ;

б) стандартное предположение о постоянном пересыщении у основания ННК,  $\sigma_{\max}(0)$ , определяемом балансом адсорбционного и десорбционного потоков на поверхности подложки [4], справедливо лишь в случае обратимого перехода адатома с поверхности подложки на боковую грань ННК. Обратимый переход возможен в отсутствие барьера  $\Delta E_{sf}$  и при большей диффузионной длине адатома на подложке,  $\lambda_s$ , по сравнению с диффузионной длиной на боковой грани,  $\lambda_f$ . При малых  $\lambda_s$  возвращение адатома с боковой грани на поверхность подложки маловероятно. В этом случае пересыщение зависит от интенсивности десорбции адатомов с боковой грани и возможности встраивания адатомов в верхнюю грань растущего ННК в результате миграции вдоль боковой грани. В случае относительно коротких ННК (малых времен роста), когда адатом с большой вероятностью достигает вершины ННК за счет миграции, пересыщение у основания ННК увеличивается со временем роста (с увеличением длины ННК). При больших временах роста (в случае длинных ННК), когда адатом скорее десорбируется, чем достигнет вершины ННК, пересыщение близко к постоянному значению  $\sigma(0, \infty)$ ;

в) при относительно небольшой диффузионной длине  $\lambda_s$  время ожидания появления зародыша ступени,  $t_{\text{нuc}}$ , более чем на порядок превосходит время ожидания в случае баланса адсорбционного и десорбционного потоков на поверхности подложки, когда  $\sigma(0, t) = \sigma_{\max}(0)$ . При этом отличие  $t_{\text{нuc}}$  от времени ожидания появления зародыша при достижении предельного пересыщения  $\sigma(0, \infty)$  (время ожидания  $t_{\text{нuc}}^{\infty}$ ) не столь существенно. Данное отличие уменьшается со временем роста, что обусловлено указанными выше особенностями зависимости пересыщения от времени. Поэтому при достаточно больших временах роста равенство  $t_{\text{нuc}} = t_{\text{нuc}}^{\infty}$  можно рассматривать в качестве хорошего приближения.

## 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. Мейуаппан М., Сункара М.К. Inorganic Nanowires: Applications, Properties and Characterization. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
4. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. – М.: Физматлит, 2009.
5. Chen C., Plante M.C., Fradin C., LaPierre R.R. Layer-by-layer and step-flow growth mechanisms in GaAsP/GaP nanowire heterostructures // J. Mater. Res. – 2006. – V. 21. – P. 2801.
6. Dubrovskii V.G., Consonni V., Geelhaar L., et al. Scaling growth kinetics of self-induced GaN nanowires // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 153101.
7. 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.
8. Kashchiev D. Toward a better description of the nucleation rate of crystals and crystalline monolayers // J. Chem. Phys. – 2008. – V. 129. – P. 164701.
9. Galopin E., Largeau L., Patriarche G., et al. Morphology of self-catalyzed GaN nanowires and chronology of their formation by molecular beam epitaxy // Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – P. 245606.
10. Consonni V., Dubrovskii V.G., Trampert A., et al. Quantitative description for the growth rate of self-induced GaN nanowires // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85. – P. 155313.
11. Morkoc H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. V. 1: Materials Properties, Physics and Growth. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

---

**Urzbekov A.E.** Formation of steps on the sidewalls of nanowires

**Уразбеков** Артур Еркинович, студент; artur.urzbekov@mail.ru

# Солнечные батареи на основе органических полупроводников

А.Ю. Шульга, К.И. Хомякова

Томский государственный университет, г. Томск

На сегодняшний день одной из немаловажных проблем в сфере энергетики является недостаточно исследованные перспективы и возможности создания и использования различных материалов для солнечных батарей.

Сейчас преобразование солнечной энергии осуществляется с помощью неорганических солнечных батарей. В основном, используются солнечные батареи на основе кремния. Эффективность такого типа батарей составляет 30 %, срок службы – около 30 лет. Существенная проблема кремниевых батарей – это дороговизна их изготовления. В природе кремний распространен в виде оксида кремния (песок). Получение чистого монокристаллического кремния – дорогостоящий процесс, так как требует больших энергозатрат. Поэтому сейчас ученые ищут материалы, процесс получения которых был бы дешевле.

Органические материалы, основанные на полимерах или на органических молекулах, являются перспективной областью для использования в солнечных батареях. Для таких материалов требуется: 1) высокое поглощение света, так как при высоком коэффициенте поглощения можно изготавливать тонкопленочные материалы, следовательно, стоимость таких материалов мала; 2) иметь полупроводниковые свойства. Полимерные пленки удовлетворяют этим требованиям, а также обладают свойством механической гибкости и их можно изготавливать методом рулонной печати. Эффективность органических солнечных батарей на данный момент составляет около 12 %, но эта цифра стремительно растет вверх. Также органические солнечные батареи сильно подвержены влиянию окружающей среды (кислорода, паров воды), что приводит к быстрой деградации материала и соответственно уменьшает срок службы батареи.

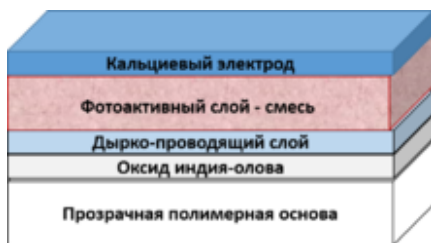


Рис. 1 Структура полимерной солнечной батареи [2]

Современная органическая солнечная батарея представляет собой смесь из двух органических полупроводников, помещенных между электродами (рис. 1). Наиболее удачная композиция – это полимер с малой шириной запрещенной зоны  $p$ -типа, который выступает в качестве донора, а второй – это фуллерен  $n$ -типа, или его производные,

которые выступают в качестве акцептора. Однако существуют и нефуллереновые композиции [1, 2].

Процесс конвертирования энергии света в электрический ток в органических фотовольтаических батареях осуществляется в четыре последовательных этапа:

1) *Поглощение* фотона света, приводящего к формированию возбужденного состояния, электрон-дырочной пары (экситона).

2) *Диффузия экситона* к области, где происходит *разделение заряда* (3).

4) *Транспорт носителей к аноду (дырки) и к катоду (электрона)* для обеспечения постоянного тока для потребительской нагрузки [3].

Существует две основных методики изготовления тонких плёнок для солнечных батарей. Выбор метода изготовления материала во многом зависит от самого материала. В то время как для метода термического испарения требуется термическая стабильность, для метода нанесения из растворов материалы должны быть растворимыми. Малые молекулы могут быть термически более стабильными, но менее растворимыми, чем полимеры, в которых растворимость достигается путём солюбилизации. Полимеры будут разлагаться при чрезмерном нагреве, и они имеют слишком большую молярную массу для испарения. Следовательно, для малых молекул метод испарения является лучшим выбором, в то время как полупроводниковые полимеры в большинстве случаев синтезируются из растворов [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Zhao F., Dai S., Wu Y., et al.* Single-junction binary-blend nonfullerene polymer solar cells with 12,1 % efficiency // *Adv. Mat.* – 2017. – V. 29.
2. *Bin H., Yang Y., Zhang Z., et al.* 9,73 % Efficiency nonfullerene all organic small molecule solar cells with absorption-complementary donor and acceptor // *Journal of American Chemical Society.* – 2017 (just accepted manuscript).
3. *Zhao J., Li Y., Yang G., et al.* Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents // *Nature Energy.* – 2016. – V. 1(9).
4. *Bulk heterojunction solar cells* [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.photonics.com>

---

**Shulga A.U., Homyakova Ch.I.** Solar cells based on organic semiconductors

**Шульга** Анна Юрьевна, студентка; [enn-shulga@mail.ru](mailto:enn-shulga@mail.ru);

**Хомякова** Кристина Игоревна, студентка; [homiackowa.kristina@yandex.ru](mailto:homiackowa.kristina@yandex.ru)

*Научное издание*

## **ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Сборник материалов  
XVI Российской научной  
студенческой конференции**

**Томск, 17–20 апреля 2018 г.**

Редактор *Н.И. Шидловская*

Дизайн, верстка *Д.В. Фортеса*

**ООО «Издательство научно-технической литературы»**  
634050, Томск, пл. Новособорная, 1, тел. (3822) 533-335

---

Изд. лиц. ИД № 04000 от 12.02.2001. Подписано к печати 12.04.2018.  
Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Гаймс».  
Усл. п. л. 14,07. Уч.-изд. л. 15,75. Тираж 100 экз. Заказ № 10

---