

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ им. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК


На правах рукописи

Лега Петр Викторович

**ТЕРМОУПРУГИЙ МАРТЕНСИТНЫЙ ПЕРЕХОД И ЭФФЕКТ
ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВЕ Ti_2NiCu НА МИКРО- И
НАНОМАСШТАБЕ**

1.3.8. (01.04.07) Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
Коледов Виктор Викторович

Москва - 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы и основные определения	16
1.1. Основные определения.....	16
1.2. Изучение деформаций сплавов на микроуровне.....	22
1.3. Изучение деформаций сплавов на наноуровне.....	27
1.4. Моделирование сплавов семейства NiTi методом молекулярной динамики	33
Глава 2. Методика исследования термоупругого мартенситного фазового перехода и эффекта памяти формы в сплаве Ti₂NiCu на микромасштабе	35
2.1. Схема и принцип работы композита с ЭПФ.....	35
2.2. Экспериментальное и теоретическое изучение гигантских обратимых деформаций в лентах и композитах Ti ₂ NiCu.....	37
2.2.1 Исследование гигантских обратимых деформаций в лентах Ti ₂ NiCu.....	37
2.2.2 Исследование гигантских обратимых деформаций в композитах на основе лент Ti ₂ NiCu с ЭПФ.....	39
2.2.3. Теоретическое описание гигантских изгибных деформаций биморфного композита с ЭПФ.....	42
2.2.4. Экспериментальное измерение силы, развиваемой композитом при нагреве. Сравнение с теорией.....	47
2.3. Экспериментальное и теоретическое изучение гигантских обратимых деформаций в актюаторах с малыми габаритными размерами в сплаве с ЭПФ Ti ₂ NiCu	49
2.3.1. Экспериментальная методика.....	49
2.3.2 Технология создания наноактюатора.....	51
2.3.3 Обратимые деформации композита с ЭПФ с субмикронной толщиной активного слоя и теоретический расчет прогиба композита.....	52

2. 4. Математическое моделирование способа активации микромеханических устройств с ЭПФ и сравнение с экспериментом	54
2.5 Пример применения наноактюатора для решения задач нанофизики.....	63
Глава 3. Термоупругий мартенситный фазовый переход и эффект памяти формы в сплаве Ti_2NiCu на наномасштабе.....	67
3.1 Обратимые термоуправляемые деформации композитов с субмикронной и нанометровой толщиной активного слоя.....	67
3.2. Экспериментальное исследование мартенситных превращений в клиновидных пластинках сплава Ti_2NiCu в зависимости от температуры и толщины пластинки	70
3.3. <i>Ab-initio</i> моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT).....	78
3.4 Дислокационно-кинетическая теория.....	86
3.5 Термодинамический подход.....	90
3.6 Молекулярная динамика.....	92
3.7. Исследование структуры и формы наноактюаторов в ПЭМ.....	97
Глава 4. Кинетика проявления термоупругого мартенситного перехода и ЭПФ в сплаве Ti_2NiCu.....	100
Заключение.....	107
Список работ автора.....	109
Список литературы.....	113

Введение

Актуальность темы диссертации

Важной фундаментальной проблемой физики конденсированного состояния вещества является изучение особенностей физических свойств различных материалов на наноуровне [1, 2]. Большое научное значение для понимания природы фазовых превращений (ФП) имеют исследования фазовых переходов в образцах нанометровых размеров [3]. Актуальной является нерешенная задача определения физических пределов минимального размера девайсов на основе материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Поэтому, необходимо изучить проявления термоупругого мартенситного перехода в образцах субмикронных размеров и эффектов деформации микро- и нанообразцов при воздействии температуры и внешних механических напряжений.

Среди ФП в интерметаллических сплавах большой интерес вызывает бездиффузионный термоупругий мартенситный переход из кубической высокосимметричной фазы (аустенит) в низкосимметричную фазу (мартенсит) [4]. Этот переход сопровождается ЭПФ, который находит широкое применение в приборостроении, медицине, микро- и наномеханике [5]. Актуальным является изучение фундаментальных закономерностей, принципиально ограничивающих характеристики механических устройств с ЭПФ. В данной диссертации представлены результаты исследования, которые можно объединить по двум направлениям:

- 1) определение физических и технологических пределов минимального размера проявления мартенситного перехода и ЭПФ;
- 2) изучение скорости протекания мартенситного ФП и управляемых деформаций в микро- и наноактюаторах с ЭПФ.

Для решения первой задачи необходимо изучить проявления термоупругого мартенситного перехода в образцах с малыми размерами и

эффектов деформации микро- и нанобразцов под действием температуры и внешних механических напряжений.

Задача о критическом размере частицы, в которой проявляется мартенситный переход, близка к классической задаче определения критического размера зародыша при фазовом переходе первого рода [6]. Эксперименты по наблюдению зародышей мартенситной фазы в объемных поликристаллических сплавах с искусственно измельченными зёрнами показывают, что при уменьшении зерна до 50 нм температура перехода в сплав снижается по сравнению с объемным образцом, а при дальнейшем уменьшении размера зерна фазовый переход блокируется [7]. Однако зёрна – это трехмерный объект, а большой научный интерес представляют квазидвумерные объекты, такие как нанопластины. Например, авторы [8] получили немонотонную зависимость температуры мартенситного превращения от толщины пленки TiNi. Эта зависимость убывающая вплоть до толщин тонкой пленки 100 нм, а при толщине пленки от 90 до 60 нм температура резко возрастает. Однако исследовали тонкие пленки, осажденные на подложку, и эффект подложки может быть очень сильным.

Также во всем мире ученые изучают мартенситные превращения с помощью компьютерного моделирования – методами молекулярной динамики (МД), [9], где изучали зависимость размера зерна от температуры мартенситных превращений, и теории функционала плотности [10]. Также, методом МД изучают ЭПФ, например в наноструктурированном сплаве Ti-Ni происходит деградация ЭПФ после нескольких термоциклирований и циклов нагрузки-разгрузки [11], что было показано методом МД. В [12] рассматривали размерный эффект микро- и наностолбиков NiTi с ЭПФ. Эксперименты показывают, что ЭПФ все еще существует в столбиках диаметром до 200 нм. Эксперименты на образцах с ЭПФ в холодном (мартенситном) состоянии проводили *in situ* в камере растрового электронного микроскопа (РЭМ) при помощи наноиндентора. Затем образцы нагревали до

200°C и получали РЭМ-изображения, т.е. само восстановление формы в динамике видно не было, лишь конечный результат.

Другим направлением настоящего исследования является изучение кинетики протекания термоупругого мартенситного фазового перехода и ЭПФ на микро- и наномасштабе слоистого аморфно-кристаллического композита и оценка скорости движения границы фазового мартенситного перехода. Скорость протекания мартенситного перехода в интерметалидах, как известно, ограничена, как инерцией тепловых процессов, так и характерными временами термоактивации мартенситного ФП 1-го рода и скоростью движения границ мартенситных доменов [13]. Очевидно, что уменьшение характерного размера микроактюатора с ЭПФ может позволить уменьшить характерные тепловые времена и приблизиться к физическому пределу. Например, в [14] проведены эксперименты по быстрдействию миллиметрового актюатора с ЭПФ. Резонансная частота для этой геометрии составляет 35 Гц. Однако, это практическое достижение только ставит проблему принципиальных ограничений, связанных с кинетическими свойствами фазовых превращений 1-го рода. Также, известно, что скорость роста мартенситных кристаллов порядка 10^3 м/с [15, 16]. Представляет интерес вопрос: граница мартенсит-аустенит следует за тепловым фронтом (изотермический характер) или имеет место “взрывной” рост (адиабатический характер)?

Таким образом, изучение размерных эффектов и кинетики проявления термоупругого мартенситного перехода и ЭПФ является областью повышенного интереса исследователей. Однако, ни экспериментальные данные о реальных предельных значениях характерных размеров и времен проявления этих эффектов, ни надежные теоретические объяснения пока еще не получены.

Цели и задачи работы

Цель настоящей работы - исследование особенностей проявления термоупругого мартенситного перехода и ЭПФ в сплаве Ti_2NiCu на микро- и наномасштабе.

Задачи данной работы:

1. Разработать методику изучения термоупругого мартенситного ФП и ЭПФ на микро- и наномасштабе на основе использования схемы слоистого предварительно напряженного композита, не требующего тренировки для достижения обратимых деформаций.

2. Изготовить методом фокусированного ионного пучка (ФИП) экспериментальные образцы композитных микроактюаторов Ti_2NiCu/Pt с ЭПФ и изучить их обратимую деформацию при активации нагревом как в ФИП, так и в установке просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

3. Изучить обратимые термоуправляемые деформации композитов с микронной, субмикронной и нанометровой толщиной активного слоя с ЭПФ. Исследовать физические и технологические ограничения на проявления ЭПФ на наномасштабе.

4. Изучить методом ПЭМ термоупругий мартенситный переход в клиновидных пластинах сплава Ti_2NiCu в зависимости от температуры и толщины пластины на нанометровом масштабе, а также объяснить полученную зависимость методами компьютерного моделирования в совокупности с термодинамическим подходом.

5. Изучить кинетику проявления термоупругого мартенситного перехода и ЭПФ на микроуровне размеров образца слоистого композита и сделать оценку скорости движения границы фазового мартенситного перехода.

Научная новизна работы

1. Предложен новый метод изучения ЭПФ на микро- и наноуровне с применением функциональных материалов на основе сплавов с ЭПФ, представляющих собой слоистую структуру, состоящую из упругого слоя и слоя с ЭПФ, причем последний предварительно псевдопластически деформирован на растяжение. Такой композитный материал отличается большой обратимой изгибной деформацией на микро- и наноуровне, а также технологичностью.

2. Экспериментально исследован образец композитной микроструктуры с ЭПФ с размерами: длина 12 мкм, ширина 3 мкм, толщина слоя с ЭПФ 0.5 мкм. Показано, что температура мартенситного перехода у субмикронного образца сплава осталась такой же, как и у исходного. В слое сплава Ti_2NiCu толщиной 0.5 мкм ЭПФ проявляется качественно так же, как и в исходной быстрозакаленной ленте сплава толщиной 40 мкм. Продемонстрирована обратимая деформация микропинцета, управляемая лазерным лучом, при этом наблюдается прогиб до 1 мкм. Имеется хорошее согласие теоретической оценки псевдопластической деформации на основе модели, описывающей деформацию крупноразмерного композита, и экспериментальных измерений. Таким образом, ЭПФ в 500 нм слоях проявляется качественно так же, как и в микронных слоях.

3. Впервые изучен ЭПФ в слоистых композитных наноструктурах, состоящих из сплава Ti_2NiCu и платины. Установлено, что ЭПФ при комнатной температуре сохраняется вплоть до толщин функционального слоя 70 нм, а при дальнейшем уменьшении толщины управляемая деформация, связанная с ЭПФ резко снижается. Изучены технологические ограничения при создании микромеханических девайсов на основе двуслойного композита с ЭПФ при помощи метода ФИП и сделана оценка для минимальной толщины слоя, который аморфизуется ионным пучком в процессе изготовления композита. Впервые прямым методом в ПЭМ исследованы одновременно и

термоиндуцированные деформации и структурное фазовое (мартенситное) превращение в нанобразцах сплава.

4. Экспериментально определены зависимости положения границы аустенит-мартенсит от толщины пластины Ti_2NiCu и температуры клиновидной пластины в области 20 – 100 нм при изменении температуры от 400 до 100 К. Экспериментальные результаты согласуются с численным расчетом на основе феноменологической дислокационно-кинетической теории, а также с результатами компьютерного моделирования первопринципными методами и методом молекулярной динамики.

б. Впервые изучено экспериментально быстроедействие композитного микроактюатора с ЭПФ при активации импульсами электрического тока, пропускаемого непосредственно через микроактюатор. Продемонстрировано быстроедействие до 8 кГц. Сделана оценка скорости движения границы перехода мартенсит – аустенит в сплаве с ЭПФ при активации микроактюатора.

Практическая значимость работы

Результаты работы могут быть найдены применение для производства устройств микросистемной техники, позволяющих манипулировать индивидуальными нанобъектами. Системы манипулирования и наносборки с применением механических наноинструментов с ЭПФ могут найти применение для прототипирования и мелкосерийного производства различных изделий наноэлектроники, например, биомедицинских датчиков для диагностики инфекционных заболеваний, в технологии МЭМС и НЭМС для создания исполнительных элементов и роботизированных устройств, в lab-on-chip технологии, микробиологии, для исследования биологических (ДНК, сенсилы насекомых и др.) и небологических (углеродные нанотрубки, графеновые слои, вискеры) микро- и нанобъектов.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современных экспериментальных методов решения поставленных задач, воспроизводимостью результатов экспериментов, согласием экспериментальных и расчетных данных.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика изучения ЭПФ на микро- и наномасштабе размеров на основе использования схемы слоистого предварительно напряженного композита, не требующего дополнительной тренировки для достижения обратимых деформаций при термоциклировании. Методика позволила впервые прямым методом в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) исследовать одновременно и термоиндуцированные деформации и структурное фазовое (мартенситное) превращение в нанобразцах сплава.

2. ЭПФ на основе термоупругого мартенситного перехода в слоистых нанокompозитах Ti_2NiCu/Pt в области температур выше комнатной наблюдается при уменьшении толщины активного слоя сплава до 80 нм.

3. В клиновидных пластинах сплава Ti_2NiCu температура термоупругого мартенситного перехода (МП) резко снижается при уменьшении толщины пластинки менее 80 нм. Критическая толщина, при которой наблюдается блокировка перехода составляет 20 нм, при этом критическое значение температуры перехода составляет 150 К.

4. Сочетая метод классической молекулярной динамики с численными квантово-механическими расчетами, получено количественное и качественное описание ФП в объемных образцах и тонких пластинах Ti_2NiCu нанометрового масштаба. В ходе проведения численного расчета, обнаружено снижение доли мартенсита в объеме пластины с уменьшением ее толщины, а также на меньших размерных шкалах наблюдалась полная блокировка МП, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными.

5. Активация композитного аморфно-кристаллического микроактюатора с ЭПФ на основе Ti_2NiCu наблюдается при увеличении частоты возбуждающих импульсов электрического тока до 8 кГц. Оценка скорости движения границы фазового мартенситного перехода составляет не менее 0,4 м/с и совпадает с оценкой скорости теплового фронта по порядку величины.

Апробация результатов работы

Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались на следующих российских и международных конференциях, научных семинарах и форумах:

2-я Конференция «Физика конденсированных состояний» (Черноголовка, Россия, июнь 2021), XI Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», памяти академика Г.В. Курдюмова (Черноголовка, Россия, октябрь 2020), Дни Калорики в Дагестане: Мультикалорические материалы и их приложения (Гуниб, Россия, сентябрь 2020), V форум молодых ученых БРИКС (Челябинск, Россия, сентябрь 2020), The 9th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale «3M-Nano 2019» (Чжэньцзян, Китай, август 2019). Международная конференция Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (Хельсинки, Финляндия, июль 2019). 6-ая Международная научно-техническая конференция «Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике» (Москва, Россия, февраль 2019). 6-ая Международная конференция "State-of-the art trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects" (Москва, Россия, октябрь, 2018). The 8th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale «3M-Nano 2018» (Ханчжоу, Китай, август 2018). Международная конференция Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (Нагоя, Япония, июль 2018). Международная зимняя школа физиков-теоретиков

«Коуровка» (Екатеринбург, Россия, 2018). Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, Россия, 2017). The 7th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale «3M-Nano 2017» (Китай, Шанхай, август 2017). Пленарный доклад на международной конференции Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (Монреаль, Канада, июль 2017). Международный симпозиум "Перспективные материалы и технологии" (Витебск, Беларусь, май 2017). Вторая международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, Россия, сентябрь 2016). 7th Baikal International Conference "Magnetic Materials. New technologies" (BICMM-2016). (Иркутск, август 2016). The 6th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale «3M-Nano 2016» (Китай, июль 2016). Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов НФМ-2016» (Санкт-Петербург, июнь 2016). III Международная научная конференция Моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого. (Тула, 2016). The 5th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale «3M-Nano 2015» (Китай, Чанчунь, октябрь 2015). Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, август 2015). Международная выставка «Научно-технические и инновационные достижения России» (Испания, Мадрид, май 2011). Международная выставка высоких технологий, инноваций и промышленной автоматизации «Ганноверская ярмарка 2011» (Германия, Ганновер, апрель 2011). Международная выставка «Научно-технические и инновационные достижения России» (Франция, Париж, июнь 2010). Международная конференция E-MRS (European Materials Research Society) 2010 (Франция, Страсбург, июнь 2010). Международная конференция TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2010 Annual Meeting & Exhibition (США, Сиэтл,

2010). Международная конференция «Функциональные материалы» ICFM 2009 (Крым, октябрь 2009). Международная конференция The 8th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 09 (Чехия, Прага, сентябрь 2009). Симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, март 2009). 5 Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, ноябрь 2008). Международный симпозиум «Ordering in minerals and alloys» (Сочи, сентябрь 2008). Международная конференция «Функциональные материалы» ICFM 2007 (Крым, октябрь 2007).

Достижения соискателя

1. Лауреат Премии Правительства Москвы молодым ученым 2017 в области «Новые материалы и нанотехнологии».
2. Лауреат II Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий Rusnanotech, 2010.
3. Лауреат премии за лучший доклад на международной конференции The 6th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale «3M-Nano 2016», China.
4. Руководитель гранта Фонда содействию малому бизнесу в сфере инноваций СТАРТ-2010.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано **55** работ, из них **4** статей в журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрания и науки РФ, **19** – в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus, **2** патента РФ на изобретение. Кроме того, выпущено **34** публикаций в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора

Результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо совместно с сотрудниками ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и НИТУ МИСиС, причём при выполнении работ автором сделан определяющий вклад в постановку задач исследования, создание новых экспериментальных установок, проведение экспериментов, обработку результатов, выполнение теоретических выкладок и численных расчетов.

Автор ставил эксперименты совместно с к.ф.-м.н. Орловым А.П. на установке ФИП. В 2019 самостоятельно освоил пробоподготовку на ФИП и получил сертификат, подтверждающий квалификацию оператора ФИП. В дальнейшем, делал образцы и эксперимент самостоятельно в присутствии оператора. Автор ставил эксперименты совместно с к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. на установке ПЭМ. Автор освоил работу с программами численного расчета как LAMMPS, VASP, Quantum Espresso. Автор делал численные расчеты совместно с к.ф.-м.н Карцевым А.И., а расчеты поверхностной энергии методами DFT и зависимости температуры от полной энергии на атом методом молекулярной динамики вдоль кристаллографических направлений (001), (110), (122), осуществлял самостоятельно.

Ряд публикаций автор выполнил в соавторстве с к.ф.-м.н. А. В. Иржаком. В этих работах автору принадлежат результаты, описанные в данной диссертации. А.В. Иржаку принадлежат результаты по разработке физических основ технологии изготовления микропинцетов из сплавов с ЭПФ методом ФИП для манипулирования нанообъектами методами нанесения упругой пленки металла методом химического осаждения из газовой фазы (FIB-CVD), а также оригинальным методом перенапыления аморфного слоя интерметаллида с ЭПФ.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка работ автора и списка использованной литературы, состоящего из 143 наименований. Работа изложена на 127 страницах, иллюстрирована 95 рисунками и содержит 6 таблиц.

Глава 1. Обзор литературы и основные определения

1.1. Основные определения.

Так как работа посвящена явлению термоупругого мартенситного превращения и ЭПФ, то введем вначале определения, касающиеся этого эффекта и явления. ЭПФ наблюдается в различных сплавах, например, в Au-Cd [17], In-Ti [18], Ni-Ti [19], Cu-Zn-Zl [20], Ti-Nb [21], Cu-Zn [22], Cu-Zn-Sn [23], Cu-Zn-Si [24], Au-Cu-Zn [25], Cu-Sn [26], Ag-Cd [27], Ni-Al [28], Cu-Zn-Ga [29], Ti-Pd-Ni [30], Fe-Pt [31], Fe-Mn-Si [32] и в основе этого эффекта лежит открытое в 1949 году академиком Курдюмовым [4] в сплаве Cu-Al-Ni явление термоупругое мартенситное превращение. Позднее, в 1951 году был открыт сам ЭПФ [17], и уже позже между явлением и эффектом была установлена связь.

Термоупругое мартенситное превращение [33, 34] – это фазовое структурное превращение I-го рода, которое характеризуется бездиффузионной перестройкой атомов в элементарной ячейке.

Дадим определение: фазовый переход – переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий – температуры, давления, магнитных и электрических полей и т.д [34].

Фазовые переходы I рода – скачкообразное изменение физических свойств при непрерывном изменении внешних параметров [6]. Скачком меняются такие характеристики как плотность, концентрация компонентов [6]. В единице массы выделяется или поглощается вполне определенное количество теплоты [6]. Как правило, они сопровождаются гистерезисом [6].

Фазовые переходы II рода [6] – точки изменения симметрии (выше точки перехода, система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода). Они происходят без гистерезиса.

Как любой фазовый переход I рода мартенситное превращение сопровождается сильным поглощением (выделением) тепла [35] (Рис. 1).

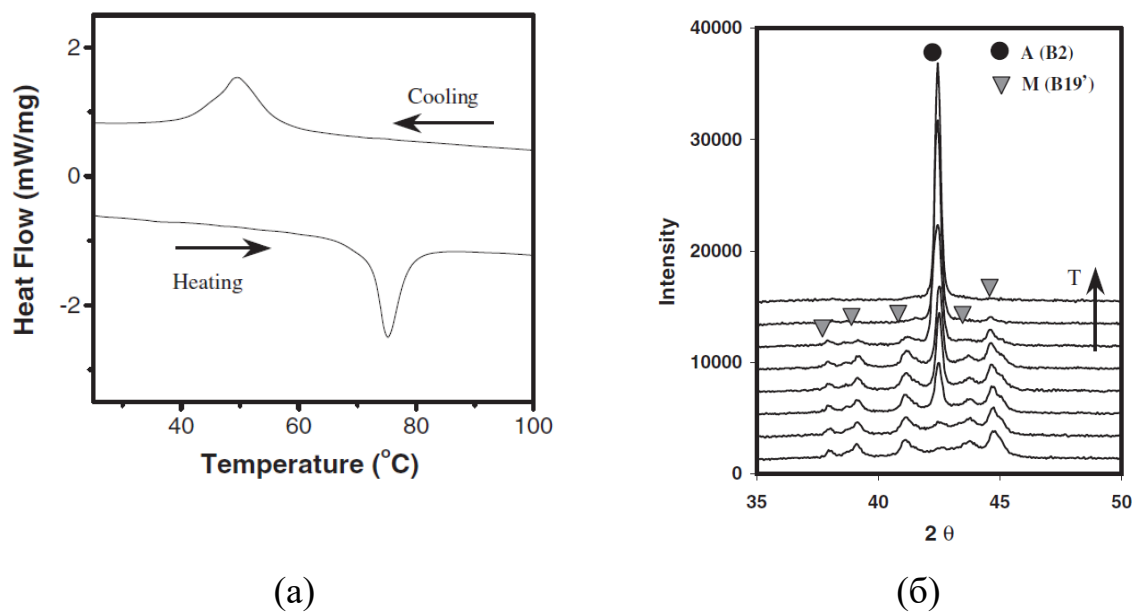


Рис. 1. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) пленки Ti-Ni-Cu (а) и рентгеновская дифракция (б), доказывающие существование мартенситного превращения [35].

Мартенситные превращения могут быть термоупругими и нетермоупругими. При термоупругих мартенситных превращениях различие кристаллических решёток фаз невелико. Превращение имеет обратимый характер. Когда происходит обратное превращение, то структура исходной фазы восстанавливается полностью. Обратное превращение осуществляется полным исчезновением мартенситных доменов, которые зародились при прямом превращении. Обратное превращение происходит без зарождения аустенитной (высокотемпературной) фазы, если прямое мартенситное превращение не завершено. Свойство обратимости превращения – необходимое условие для появления ЭПФ.

Мартенситные превращения характеризуют температурами начала (M_s) и конца (M_f) превращения из аустенита в мартенсит и соответственно (A_s) и (A_f) из мартенсита в аустенит (Рис. 2).

На осуществление термоупругого мартенситного превращения сильно влияет изменение давления, температуры, напряжения и определяют механические закономерности сплавов (Рис. 3) [36, 37].

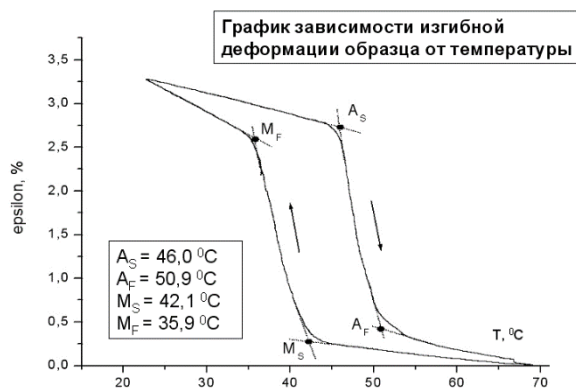


Рис. 2. Пример графика зависимости изгибной деформации образца сплава Ti_2NiCu , быстроохлажденного из расплава от температуры. M_s (M_f) – температура начала (конца) превращения из аустенита в мартенсит; A_s (A_f) – температура начала (конца) превращения из мартенсита в аустенит. При достижении точки M_s (образец охлаждается), образец сильно деформируется. Ниже точки A_s мартенсит начинает исчезать, а ниже A_f он полностью исчезает, система переходит в аустенитное состояние, и образец восстанавливает первоначальное состояние. В этом и заключается ЭПФ.

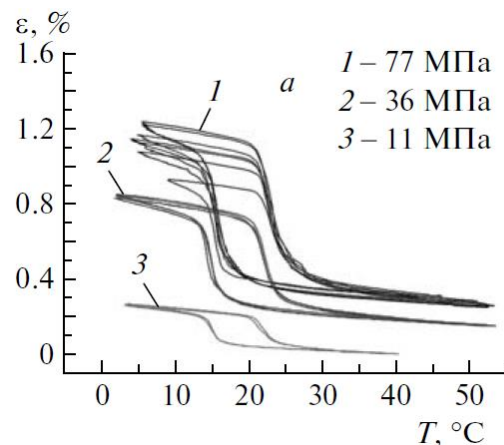


Рис. 3. Зависимость изгибной деформации ленты сплава Ti_2NiCu с временем отжига 30 с от температуры при различных приложенных механических напряжениях.

Внешним проявлением макроскопического формоизменения при мартенситных превращениях в отсутствие внешней нагрузки является образование поверхностного рельефа на заранее полированной поверхности образца. Если же превращение происходит в присутствии внешней нагрузки, то макроскопическое формоизменение проявляется как деформация всего образца.

Согласно Курдюмову [38], существует три особенности мартенситного превращения:

1. Мартенситное превращение является бездиффузионным.
2. Двухфазное аустенитно-мартенситное состояние длительно существует в некотором интервале температур.
3. Мартенситные превращения не завершаются полностью, при переохлаждении всегда остается аустенитная фаза.

Итак, при термоупругом мартенситном превращении, высокотемпературная фаза имеет кубически симметричную структуру, которая называется аустенит. А при понижении температуры, она превращается в менее симметричную, например, тетрагональную структуру, которая называется мартенсит. В данной работе рассматривается сплав Ti_2NiCu . В данном сплаве из аустенитной фазы (B2, кубическая) происходит фазовый структурный переход в мартенситную фазу (B19, орторомбическая). [39 – 43]. Пример для Ti_2NiCu показан на рис. 4-6.

То есть, при охлаждении кубик должен превратиться в параллелепипед. Для этого, ему нужно вытянуться вдоль одной из его осей симметрии и сжаться по двум другим. Таких осей симметрии у кубика есть три. То есть, веществу в каждой своей точки необходимо решить, по какой из этих осей ему деформироваться. Таким образом, если мы предоставим веществу самому себе, то мы не увидим никакого заметного формоизменения при охлаждении/нагреве. Однако, если мы к веществу приложим нагрузку и вызовем деформацию, то направление, в котором кубик должен превратиться в параллелепипед уже не будет случайным. Конкретно, для сплава Ti_2NiCu , который изучается в данной работе, параметры решетки [36, 38, 39] для аустенита (B2): $a = 0,3050$ нм. Параметры решетки для мартенсита (B19): $a = 0,2918$ нм, $b = 0,4290$ нм, $c = 0,4504$ нм. То есть, решетка сжалась вдоль направлений a и b и вытянулась вдоль направления c . Это превращение можно объяснить как деформацию структуры B2 вдоль направлений $[001]_{B2}$, $[110]_{B2}$ и $[1-10]_{B2}$ плюс перемешивание $(110)[1-10]_{B2}$. Это перемешивание δ можно объяснить как поперечная $(110)[1-10]_{B2}$ волна с волновым вектором $[110]_{B2}$ и длиной волны, равной $2d_{(110)_{B2}}$ и амплитудой $\delta/2$. Shuffle (δ) = 5% от c .

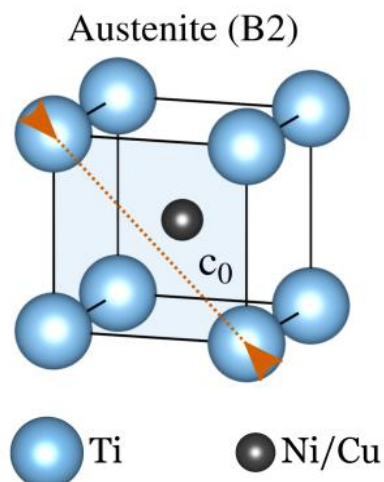


Рис. 4. Элементарная ячейка B2-аустенит сплава Ti_2NiCu .

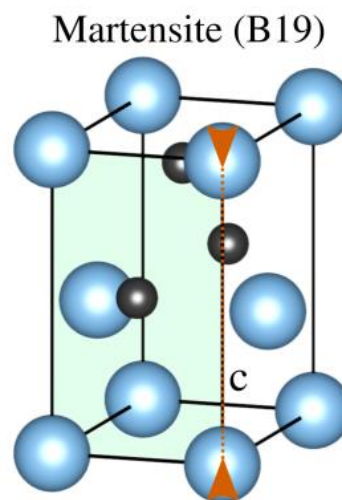


Рис. 5. Элементарная ячейка B19-мартенсит сплава Ti_2NiCu .

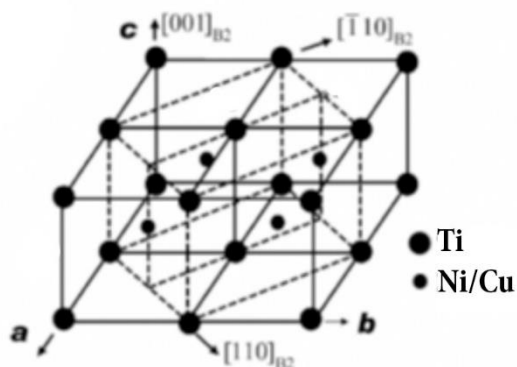
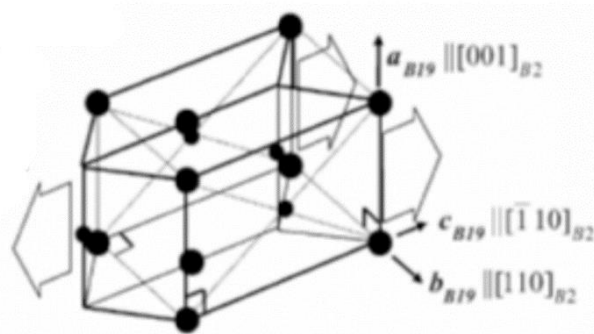


Рис. 6. Схематичное изображение структурного перехода из B2-аустенит в B19-мартенсит сплава Ti_2NiCu [39].



Например, рассмотрим этот процесс подробнее на примере изгиба проволоки (рис. 7). Если у нас есть проволока, и мы ее охладим (она находится в мартенситном состоянии), затем мы ее деформируем на изгиб. Изгиб – это растяжение на внешней стороне и сжатие на внутренней. Соответственно, тот кубик, который находится на внешнем слое, он будет растянут в направлении нагрузки, а тот, который находится на внутреннем слое – будет сжат, или вытянут в перпендикулярном направлении. Такое состояние вещества называется *псевдопластичностью* [44 – 46]. «Псевдо» означает как бы. То есть, вещество как бы пластично. Почему «как бы»? Потому что вещество податливо, оно принимает ту форму, которую мы ему придаем, однако, оно будет эту форму сохранять до тех пор, пока мы его не нагреем.

При нагреве, этот параллелепипед «вспоминает», что он должен стать кубиком, и сокращается, а на внутреннем слое, этот кубик наоборот вытянется, и таким образом, проволока распрямится, то есть, восстановит свою исходную форму.

Сплавы, проявляющие термоупругое мартенситное превращение, могут проявлять следующие механические эффекты:

1. Односторонний ЭПФ – однократное восстановление первоначальной формы исходно деформированного сплава. Восстановление формы обусловлено изменением его фазового состояния из-за изменения температуры.

2. Двусторонний ЭПФ – многократное изменение формы сплава при термоциклировании.

3. Эффект псевдоупругости – способность сплава испытывать при нагружении некую неупругую деформацию, возвращающуюся при снятии нагрузки.



Рис. 7. Схема ЭПФ.

1.2. Изучение деформаций сплавов на микромасштабе

В последнее время проводится большое количество исследований новых функциональных материалов [47, 48], то есть, таких материалов, которые изменяют свою форму при воздействии, например, температурного поля. Ввиду неприменимости обычных механических схем в области малых размеров, эти материалы находят широкое применение для конструирования микро- и наноэлектромеханических систем (МЭМС и НЭМС). Такие термообратимые деформации в сплавах с ЭПФ имеют рекордную величину. Однако, такие возвратимые деформации, не присущи самому сплаву. Для их достижения необходимо «натренировать» сплав, что нетехнологично.

В ранних работах для достижения возвратимой деформации актюатора при нагреве используются биморфные структуры из различных материалов [49–52]. Например, в [52] изучались двухслойные структуры из пленок нитинола с ЭПФ, которые напылялись на кремниевую подложку. Демонстрировались возвратимые деформации актюатора при тепловом воздействии тока, который пропусклся через этот сплав. Возвратимые деформации были относительно низкими, что обусловлено небольшим изменением длины при нагреве (относительная деформация не выше 0.1%).

Металлическим сплавам с ЭПФ можно придавать самую разнообразную форму, например, пружины или оболочки [53]. Под внешним воздействием сплавы способны изменять форму активного элемента произвольным образом: скручиваться, изгибаться, растягиваться и т.д. Однако обратимость этого изменения достигается только в результате специального нетехнологичного процесса – “тренировки”. Кроме того, деформация при таком двустороннем ЭПФ обычно бывает на порядок меньше, чем при одностороннем [54].

Рассмотрим проблему создания микро- и наноустройств, предназначенных для решения задач микромеханики и нанотехнологии. Имеется ряд работ, в которых предложены различные подходы к созданию таких инструментов. Также аналитический обзор по этой теме представлен в [А6].

Эти наноустройства могут быть использованы, например, для очень важной задачи нанофизики и нанотехнологии – создания электронных устройств, в которых тонкие нанопроволоки будут выступать в качестве управляемого канала [55]. Существуют различные технологии, применяемые для автоматического производства таких устройств, где основной целью является уменьшение линейных размеров активных элементов. Методы создания наноустройств можно разделить на подход сверху-вниз и снизу-вверх [56]. Подход сверху-вниз, например, электронная литография, позволяет создавать сложные хорошо воспроизводимые структуры, состоящих из массива упорядоченных нанопроволок [57, 58]. Или, например, можно создавать структуры наподобие полевого транзистора на основе отдельных нанопроволок [59].

Технология снизу-вверх может быть реализована с использованием двух различных подходов: самосборка [60] и точное позиционирование нанообъектов для сборки устройств. Перенос нанообъектов возможен с помощью разных типов воздействий, например, с помощью диэлектрофореза [61 – 63], оптический [64], акустоэлектронный [65], плазмонный [66] и другие принципы. Объектами наподобие наносфер можно просто манипулировать с помощью так называемого «электромагнитного пинцета» [67], но манипулирование объектами наподобие УНТ, нанопроволок, нановискеров, представляется очень сложным.

Нанообъекты также можно создавать и позиционировать с помощью специального оборудования и инструментов, таких как сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) [68], атомно-силовая микроскопия (АСМ) [69] или наноманипуляторов в сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) [70].

Нанообъекты типа УНТ, нановискеров с наилучшими физическими свойствами, например, такими как волна зарядовой плотности (ВЗП), растут в форме сплетенной ваты на подложке. Работа с такими объектами представляется крайне низко технологичной. Обычно, если нанопроволоки

достаточно длинные, то они могут быть вытащены из такой ваты [71, 72] под оптическим микроскопом и перемещены вручную, используя пинцет или простые подвижки. Основные недостатки этого метода – трудоемкость процесса отбора и воспроизведение, а также утомительный ручной труд.

Есть несколько способов манипулировать нанообъектами непосредственно в камере СЭМ [73]. Например, коммерческими микроманипуляторами со сверхтонкой вольфрамовой иглой можно извлекать из исходного массива и выполнять трехмерные манипуляции с различными нанообъектами, такими как нанопроволоки [74, 75] или многостенные УНТ [76]. В [75] описан микроманипулятор Kleindiek (крупногабаритное устройство). Такие манипуляторы, установленные в камере СЭМ, позволяют с погрешностью до 10 нм позиционировать кончики микропроволок и, соответственно, работать как микропинцет. Недостатки такого подхода – отсутствие примеров манипулирования реальными нанообъектами [75], например, одностенными УНТ.

Пьезоэлектрический микрогриппер, присоединяемый к манипулятору Kleindiek (рис. 8 - 9) [75].

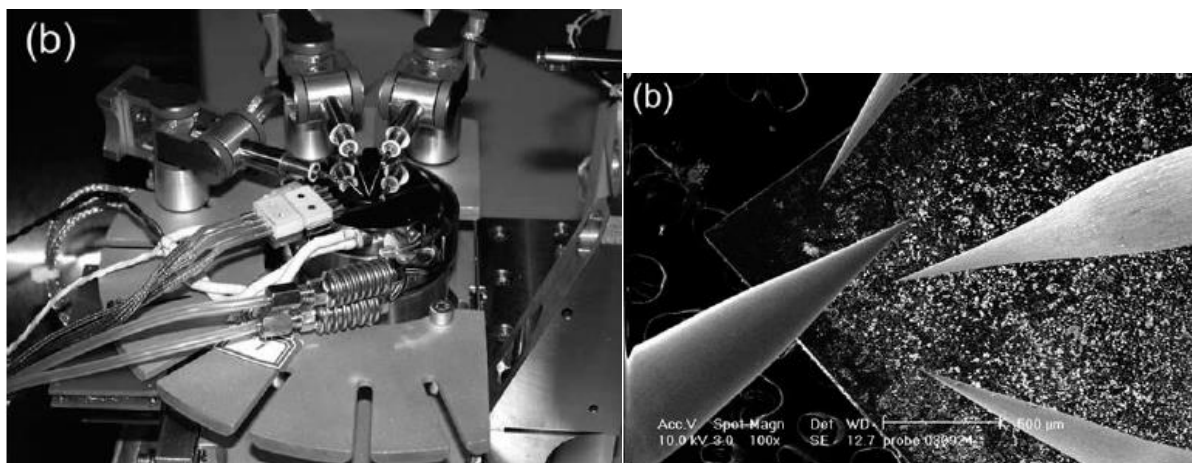


Рис. 8. 3 микроманипулятора, установленных в СЭМ (слева), и 4 нанозонда, оперирующих в СЭМ (справа) [75].

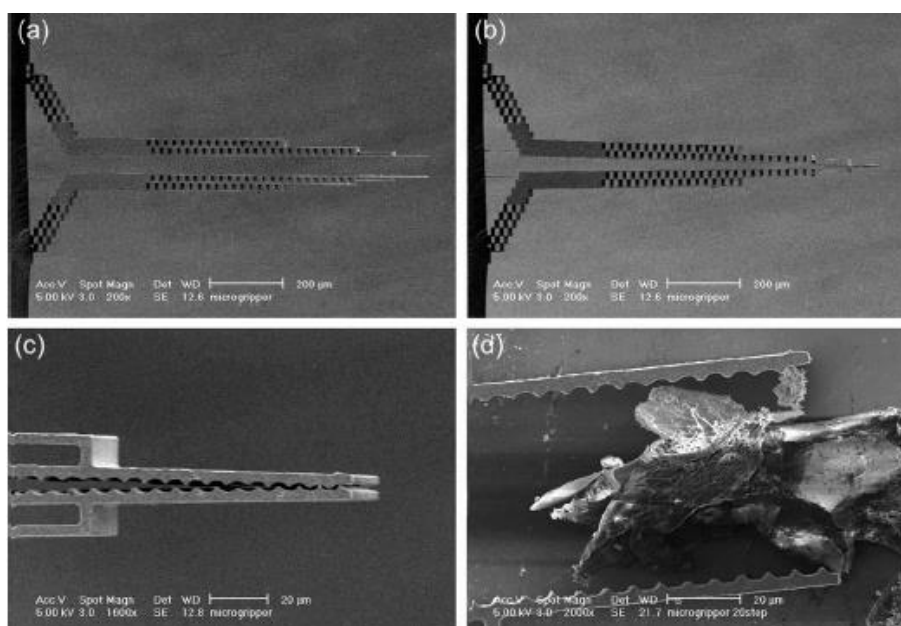


Рис. 9. Микроманипулятор ММ3А также используется в качестве управления наногриппером. Этот наногриппер может захватывать нанообъект и перемещать его на другую подложку. Лопастей наногриппера 5 x 30 мкм и он не может перемещать реальные нанообъекты [75].

Также, в процессе манипуляции нановискер следует закрепить, а затем отсоединить от кончика вольфрамовой иглы. Для этих процессов обычно используется напыление и травление под электронным и ионным пучком. Таким образом, нановискер и прилегающая к исходному массиву вискерообразной области могут быть локально повреждены, что может привести к изменению их физических свойств, что является еще одним существенным недостатком данного типа устройств. В этом случае манипулирование с использованием механических микропинцетов, которые могут захватывать и переносить нанообъекты без внесения дефектов в его структуру может быть очень перспективным.

В настоящее время доступно много типов инструментов для микро- и нанозахвата [77]. Механические микропинцеты могут быть классифицированы [78] по принципу срабатывания на электростатические [79, 80], пьезоэлектрические [81] и термические, которые делятся на устройства с ЭПФ [82] и электротермические [83].

Основным недостатком большинства этих микропинцетов является достаточно большой размер рабочих частей и губок [84]. Кроме того, высокое

рабочее напряжение, используемое в электростатическом пинцете, может быть несовместимо с электроникой и визуализацией в СЭМ [85]. Манипулирование нанопроволоками электротермическими микропинцетами чревато трудностями в управлении из-за температурного дрейфа, высоких рабочих температур и малых деформаций [86]. Основные недостатки пьезоэлектрического типа микропинцетов - это низкий диапазон перемещения, высокое рабочее напряжение, собственный гистерезис и люфт [87]. На сегодняшний день мало примеров манипулирования нанообъектами с помощью электростатических пинцетов [88], пинцетов на основе позиционирующихся игл в коммерческих микроманипуляторах [89]. Например, на рис. 10 показан пример переноса с помощью таких игл ламеллы для просвечивающего электронного микроскопа. Это очень важная задача, однако объект имеет микрометровые размеры.

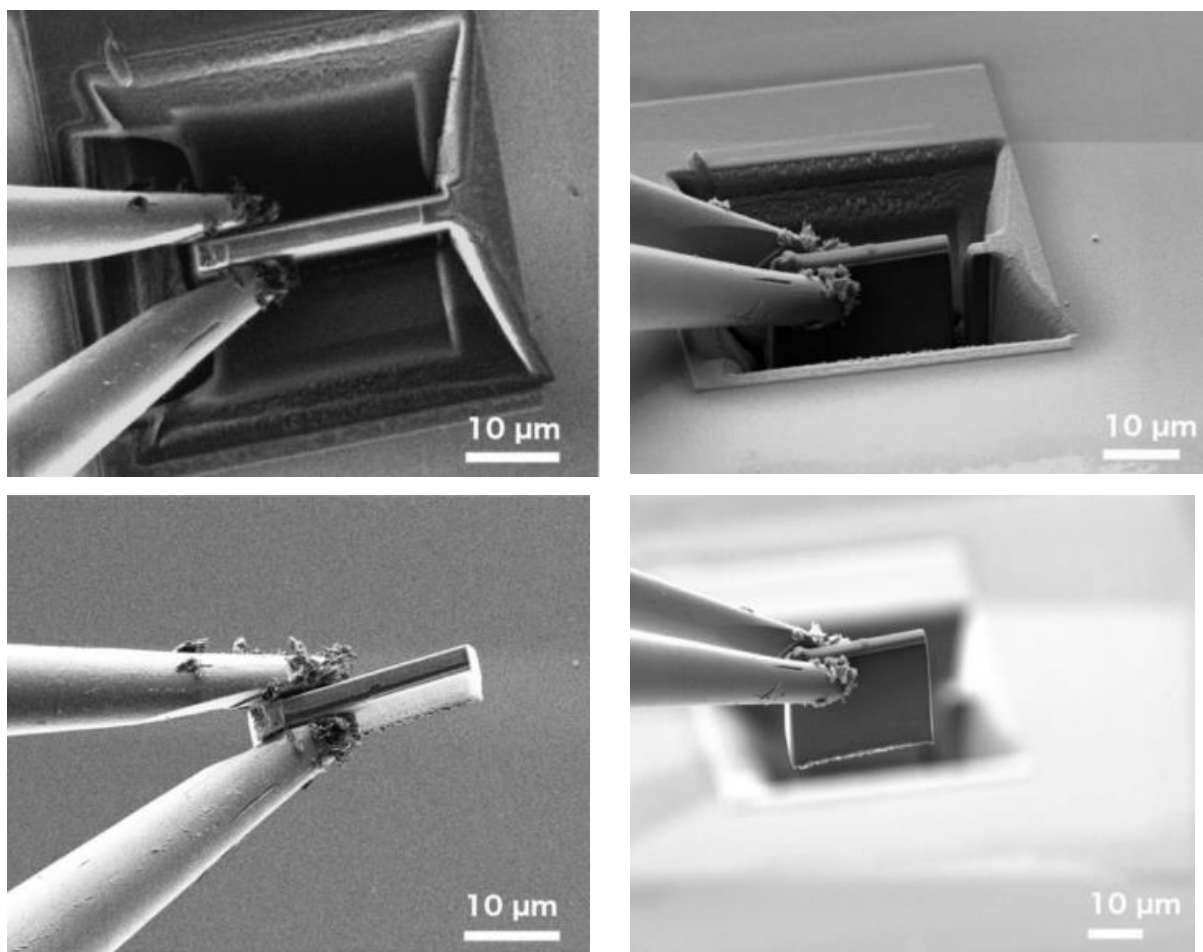


Рис. 10. Процесс захвата и переноса иглами ламеллы для ПЭМ [89].

В [90] рассматриваются микроклетки (рис. 11) на основе ЭПФ, разработанные для биологических применений. Структуру составляют два слоя - слой TiNi с ЭПФ и слой углерода. Пальцы микроклетей закрываются вследствие ЭПФ. К преимуществам этой технологии, можно отнести необычайную прочность алмазоподобного углерода, а также то, что при нанесении углерода, он приобретает большую упругую деформацию. Однако, в данной работе не приводятся данные о манипулировании реальными нанообъектами. Минимальный размер захватываемого объекта (микросфера) - 50 мкм.

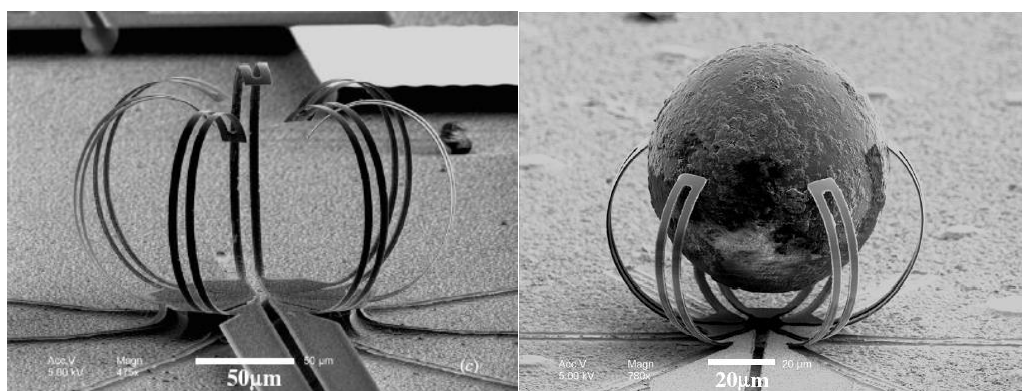


Рис. 11. Микроклетки на основе композита из TiNi / DLC, расположены на 4-х дюймовой подложке с различными длинами пальцев: 120 мкм, 180 мкм 200 мкм и демонстрация захвата микроклетью микрополимерного шарика. Диапазон рабочих температур: < 80 С. Разработанные специально для биологических применений микроклетки закрываются из-за ЭПФ верхнего слоя пленки TiNi. Доказана биосовместимость. На правой микрофотографии продемонстрирован процесс захвата диаметром 50 мкм.

Таким образом, подводя итог п. 1.2, видно, что во всем мире выходит огромное количество работ по изучению деформаций на микро-размере и созданию различных микро- и наноустройств на основе этих деформаций для манипулирования микро- и нанообъектами. Однако, устройство, сравнимое с манипулируемым объектом по размерам еще не создано, и задача по трехмерному манипулированию объекта без его повреждения не решена.

1.3. Изучение деформаций сплавов на наноуровне

Во всем мире активно проводятся исследования по поиску фундаментального предела размера наноструктуры с ЭПФ, ниже которого мартенситный переход отсутствует и ЭПФ не наблюдается. Во введении

приведен литературный обзор по поиску критического размера зерна или пленки проявления мартенситного превращения. В данном разделе, рассмотрим поиски по исследованию минимального размера толщины наноструктуры, при которой ЭПФ еще возможен.

В статье [91] изучается влияние толщины тонких пленок NiTi, осажденных на кремниевую подложку на фазовые мартенситные превращения и ЭПФ в диапазоне толщин от 48 нм до 4 мкм. Делается вывод, что на память формы в тонких пленках влияет окисление и приповерхностная диффузия из подложки. Обнаружено экспериментально, что наименьшая граница толщины, при которой ЭПФ ещё наблюдается составляет около 100 нм. Также обнаружено, что максимальная возвращающая деформация наблюдается в пленках толщиной около 800 нм. Однако, в данной статье изучаются пленки, где присутствует эффект подложки. Также, ЭПФ изучается не прямым методом (деформации не видны), а методами измерения эволюции напряжений пленки от температуры, описанными в [92-94].

В статье [95] изучаются кубические микростолбики из нанокристаллического сверхупругого сплава с памятью формы NiTi со средним размером зерна 65 нм, которые были изготовлены ФИП и затем подвергнуты циклическому сжатию. Обнаружено, что микростолбики сохраняют сверхупругость до 10^6 циклов полного перехода при максимальном сжимающем напряжении 1,2 ГПа. Функциональная деградация микростолбиков в основном происходит в первые 10^4 циклов. Исследования СЭМ и ПЭМ показывают, что циклическое фазовое превращение приводит к формированию и скольжению вызванных превращением дислокаций, которые создают поверхностные ступени и экструзии. Дислокации приводят к остаточному мартенситу и остаточным напряжениям. Дислокации и остаточный мартенсит приводят к функциональным деградациям. На рис. 12 показаны СЭМ-фотографии кубических микростолбиков из сплава Ni-Ti с ЭПФ, в которых изучаются структурные поверхностные изменения при изменении формы. Методика, при которой демонстрировался ЭПФ состоит в

деформации путем механического индентирования коммерческим наноиндентером в мартенситном состоянии при комнатной температуре, а затем нагревали для проявления ЭПФ. Еще из интересного и нового в этой статье – то, что здесь рассмотрены кубические микро столбики, а не цилиндрические или конические, как это рассматривалось ранее, из-за процесса изготовления в ФИП. Однако, здесь демонстрируется только односторонний ЭПФ. Методика отлична от методики, описанной в диссертации, и является более затруднительной и нетехнологичной. Сами микро столбики были далеки от нано-масштаба.

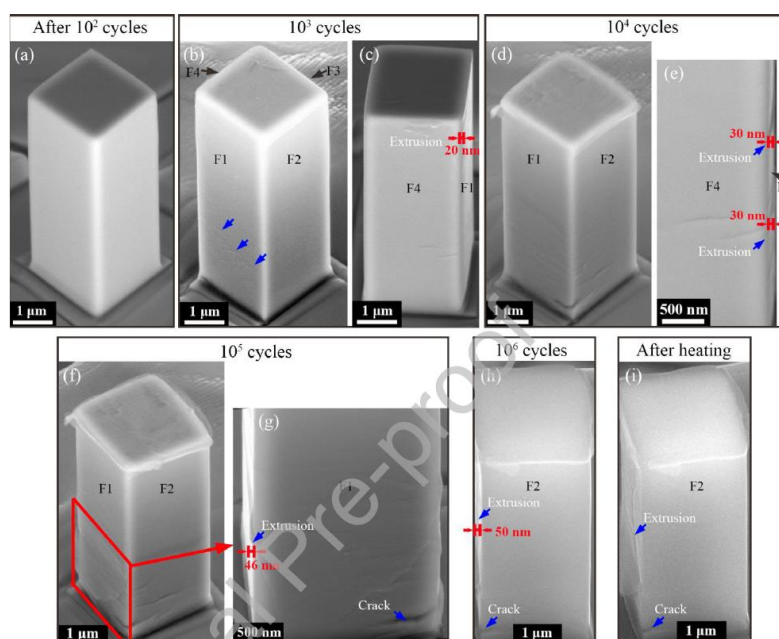


Рис. 12. СЭМ изображения, показывающие поверхностную морфологию микро столбиков после (a) 10², (b-c) 10³, (d-e) 10⁴, (f-g) 10⁵, (h) 10⁶ циклов сжатия, и (i) после первого нагрева [95].

В статье [96] рассматривается влияние толщины микро- и наностолбиков Ni-Ti на проявление ЭПФ, то есть размерный эффект. Рассматривается влияние памяти формы и деформационного поведения на уменьшение размеров микро столбиков. Эксперименты по изгибу столбиков в СЭМ *in situ* непосредственно показывают, что память формы все еще существует в столбиках при диаметрах до 200 нм. На рис. 13 показаны эксперименты с четырьмя нано-столбиками в вакуумной камере СЭМ. Диаметр столбика на рис. 13 a = 900 нм, на рис. 13 b = 1200 нм, а на рис 13 c и d равен 300 и 200 нм

соответственно. Эксперименты по размерном эффекту ЭПФ проводились *in situ* в камере СЭМ при помощи наноиндентора в холодном (мартенситном) состоянии, но *ex situ* столбики нагревались до 200 С, и потом делалась картинка в СЭМ, то есть само восстановление формы в динамике видно не было, только лишь конечный вариант. Также, к недостаткам можно отнести опять же отсутствие обратимых деформаций, а также «коничность» столбиков, в противоположность квадратным столбикам в [95] и 200 нм наностолбик восстановил только около 30% от общей деформации. Значения восстановления деформации похожи на те, которые показаны в ранних исследованиях [97].

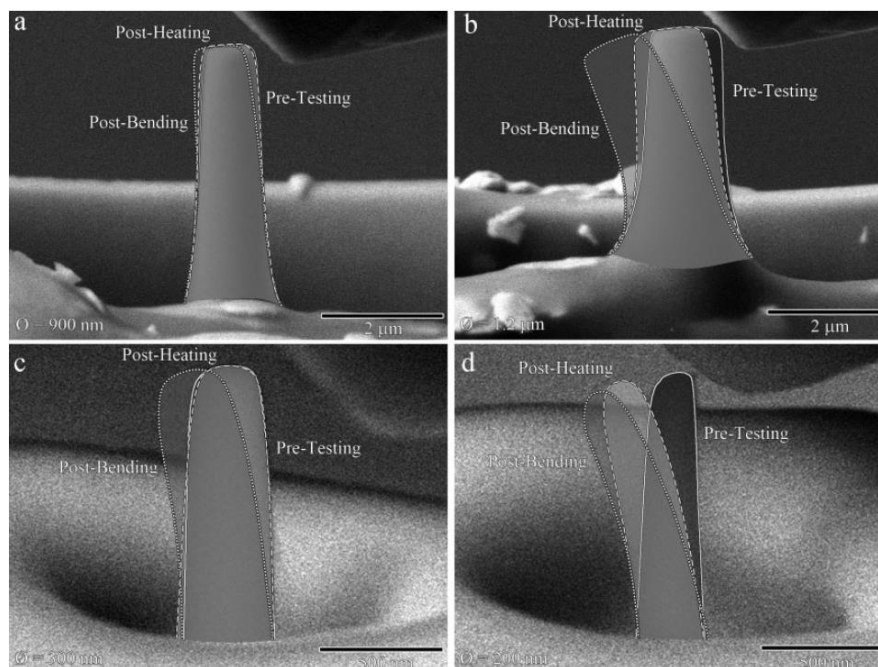


Рис. 13. СЭМ-изображения, демонстрирующие эксперименты с нано-столбиками. (а) Первоначальная конфигурация NiTi-микростолбика толщиной 1,2 мкм, (b) *in situ* изгиб наноиндентором при наклонном приложении нагрузки, показанной в точке максимального изгиба, (с) форма опоры NiTi после снятия нагрузки, показывающая значительную остаточную деформацию и (d) микро-столбик после внешнего нагревания при 200 ° С в течение 5 минут, демонстрирующий почти полное восстановление формы. [96].

В статье [98] изучались микро-столбики из керамики с ЭПФ на основе циркония и влияние их деформаций на мартенситные превращения. Столбики сжимались сверху при помощи конического индентора на основе алмаза диаметром 20 мкм. В начале эксперимента по сжатию, микростолбик находился в тетрагональной мартенситной фазе. Как только критическая нагрузка была достигнута, то произошло внезапное и резкое мартенситное

превращение из тетрагональной фазы в моноклинную фазу и привело к большому плато смещения. После превращения упругая нагрузка продолжалась, сменяясь последующей упругой разгрузкой, когда нагрузка была снята. Остаточное смещение после разгрузки указывает остаточное смещение, соответствующее изменению высоты микростолбика. Смотря на остаточное смещение и морфологию микростолбика, мы наблюдаем большой сдвиг искажение от оси сжатия. Тем не менее, верхняя часть микростолбика, где кончик был в контакте, остается практически вертикальным и плоским; изменение формы, наблюдаемое в этом микростолбике, происходит не из-за внеосевой нагрузки, а скорее является результатом обязательного преобразования сдвига, связанный с мартенситным превращением. Для всех изученных здесь микростолбиков было очевидно, что произошло только частичное превращение, как показывает морфология поверхности после мартенситного превращения.

Мартенситное превращение было обратимо при нагреве до температуры выше температуры A_k . Вначале ЭПФ проверялся путем нагрева до 450 С, но возврата формы не произошло. И лишь при нагреве до 550 С, микростолбик выпрямился. Данные температуры мартенситного превращения хорошо согласуются с данными ДСК.

К недостаткам данной работы, опять же стоит отнести то, что ЭПФ односторонний, сложность методики, ну и опять же микро, а не нано-размеры образцов.

В статье [99] тоже изучается размерный эффект различных микростолбиков на основе различных сплавов с ЭПФ (рис. 14). Применяются те же методики изучения, что и в статьях выше.

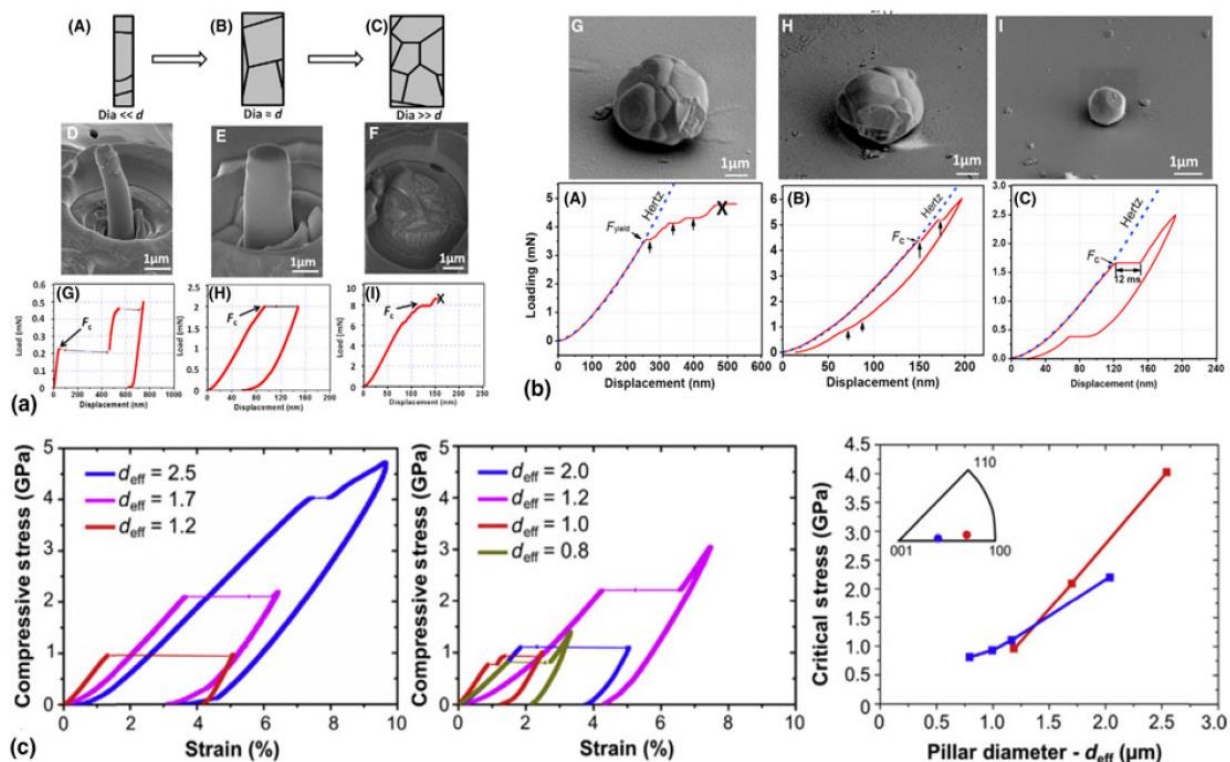


Рис. 14. (а) Размерный эффект SYZ микростолбиков с ЭПФ, (б) размерный эффект сверхупругости в CZ частицах, (с) размерный эффект монокристаллов YTDZ микростолбиков [99].

В [100, 101] изучается влияние толщины пленки на структурные, магнитные и резистентные свойства в эпитаксиальных ультратонких пленках Ni-Mn-Sn, нанесенных на MgO. Ультратонкие пленки Ni-Mn-Sn показали мартенситное фазовое превращение вплоть до толщины пленки 10 нм (рис. 15), но с более широким диапазоном превращений, чем в объемном материале. Превращение подавляется близко к разделам MgO, который становится видимым в изменении сопротивления, вызванного мартенситным переходом.

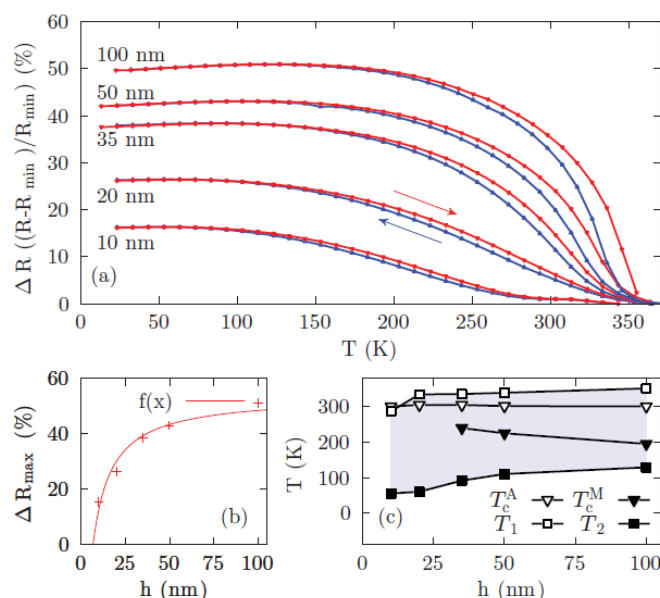


Рис. 15. Изменение сопротивления от температуры для тонких пленок $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{34.9}\text{Sn}_{13.5}$ с разными толщинами. Стрелки указывают направление изменения температуры. В (б) показано измеренное максимальное изменение сопротивления для пленок теоретически. Структурная и магнитная фазовая диаграмма представлена в (с), где T_1 определяется как $(M_s + A_f) / 2$ и T_2 как $(M_f + A_s) / 2$.

1.4. Моделирование сплавов семейства NiTi методом молекулярной динамики

Мартенситные превращения также методами МД, [9], где изучали зависимость размера зерна от температуры мартенситных превращений, и теории функционала плотности [10]. В этой работе моделирование было выполнено для исследования мартенситного превращения, вызванного температурой и напряжением (термоупругого) в нанокристаллических сплавах NiTi с памятью формы. Результаты этой работы помогли детально описать полученные в других работах экспериментальные данные фазовых превращений на наномасштабе (рис. 18), такие как уменьшение температуры превращения с размером зерна (рис. 19) и исчезновение плато при отклике нагрузка-деформация. Также анализируются и объясняются релевантные процессы атомного масштаба, такие как зародышеобразование, рост и двойникование. Также была проведена попытка смоделировать границы зерен и доменов (рис. 20).

Также, методом МД изучают ЭПФ, например в наноструктурированном сплаве Ti-Ni происходит деградация ЭПФ после нескольких

термоциклирования и циклов нагрузки-разгрузки [11], что было показано методом МД. Подобных эффектов деградации для нано-пластин в данной диссертации не наблюдалось [A2, A10, A22], однако этот вопрос подлежит более подробному исследованию.

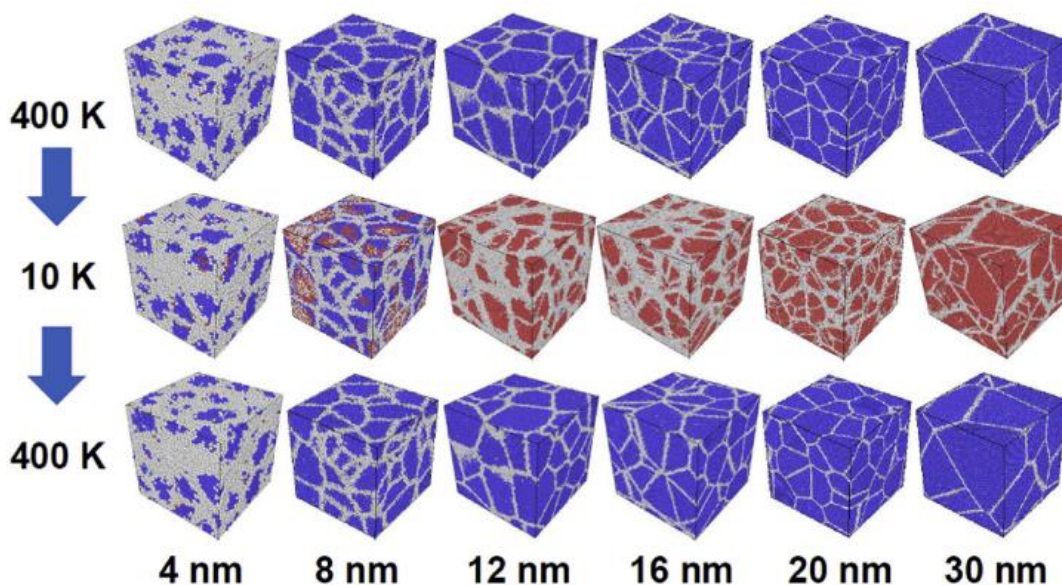


Рис. 18. Атомные конфигурации нанокристаллического NiTi с различным средним размером зерна в исходном состоянии (400 К), после охлаждения (10 К) и после повторного нагрева (400 К). На каждом снимке синие атомы соответствуют структуре аустенита B2, красные атомы - структуре мартенсита B19', а серые атомы - границы зерен и доменов.

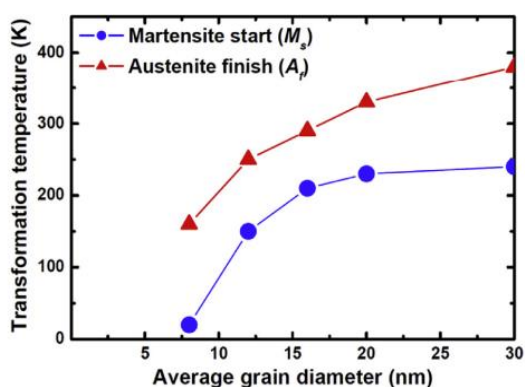


Рис. 19. Зависимость размера зерна от температур начала и конца мартенситного превращения (M_s , A_f) нанокристаллического сплава NiTi, полученные в процессе охлаждения и повторного нагрева.

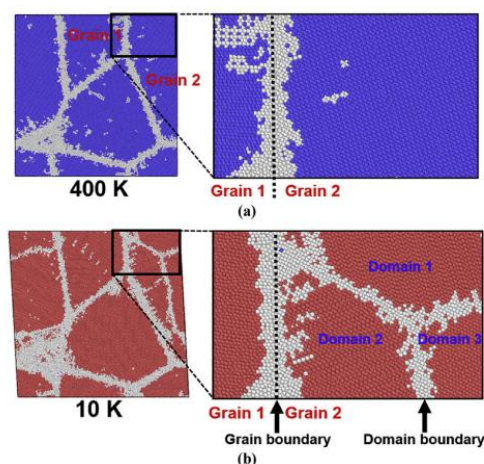


Рис. 20. Атомные конфигурации нано кристаллического NiTi со средним размером зерна 30 нм (а) до (400 К) и (б) после (10 К) процесса охлаждения.

Глава 2. Методика исследования термоупругого мартенситного фазового перехода и эффекта памяти формы в сплаве Ti_2NiCu на микромасштабе

2.1. Схема и принцип работы композита с ЭПФ

Во второй главе диссертации представлена новая методика исследования термомеханических свойств сплава Ti_2NiCu . В основе этой методики лежит исследование нового слоистого материала (композита), состоящего из двух слоев – ленты Ti_2NiCu с ЭПФ (назовем условно слой 1) и слоя без ЭПФ (слой 2), который прочно соединен с лентой (рис. 21). Создание и применение таких композитных материалов с ЭПФ открывает новые возможности в микро- и наномеханике. Отличием композита от обычной биметаллической пластины является то, что лента с ЭПФ до соединения со слоем 2 предварительно деформирована на растяжение в холодном состоянии, а также на порядок превышающую возвратимую деформацию при термоциклировании.

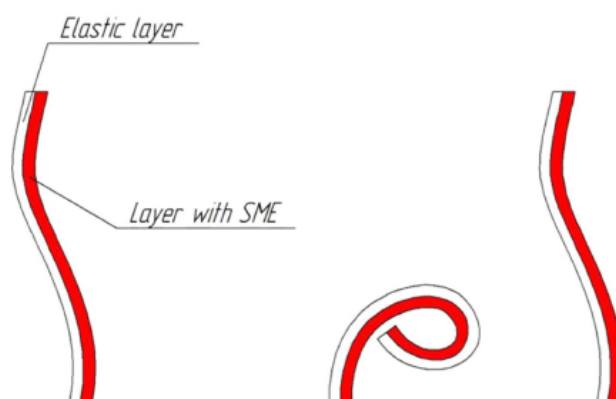


Рис. 21. Схема композитного материала с обратимой деформацией изгиба: 1 – слой с ЭПФ, 2 – упругий слой; а – слой с ЭПФ в мартенсите; б – в аустените.

Изгиб такого композитного слоистого материала при нагреве происходит ввиду того, что слой 1 сжимается, а слой 2 растягивается (изгиб есть сжатие на внутреннем слое и растяжение на внешнем слое). Известно, что температура фазового перехода изменяется при воздействии механического напряжения [54]. При приложении к образцу внешней силы и при дальнейшем охлаждении, начнется зарождаться мартенсит. Причем он будет в большей мере зарождаться там, где величина напряжения будет наибольшей. Мартенситные двойники будут сжаты или растянуты по осям сжатия и растяжения, то будет происходить так называемая псевдопластическая деформация. Если псевдопластически растянутый слой с ЭПФ в холодном состоянии соединить со слоем обычного металла, а затем нагреть выше температуры мартенситного перехода, то возникнет механическое напряжение, которое сожмет слой с ЭПФ, и композит сильно изогнется. Величина деформации псевдопластического растяжения композита составляет от 1 до 10 %. При охлаждении слоистого материала, слой 2, выступая в роли нагрузки, опять растянет слой 1, который перейдет в мартенсит, а актюатор распрямится. Напомним, что односторонний ЭПФ приводит только к однократному восстановлению формы, а актюатор, на основе композитного материала с ЭПФ, при охлаждении и нагреве будет периодически деформироваться. Идея слоистой конструкции актюатора позволяет реализовать такую схему на основе любого материала с ЭПФ.

2.2. Экспериментальное и теоретическое изучение гигантских обратимых деформаций в лентах и композитах Ti_2NiCu

2.2.1 Исследование гигантских обратимых деформаций в лентах Ti_2NiCu

Исследуем свойства композита на моделях, полученных склейкой быстрозакаленных лент и нанесением слоя никеля на быстрозакаленную ленту Ti_2NiCu гальваническим методом. Опишем процесс изготовления композитного материала. На первом этапе были изготовлены ленты толщиной порядка 40 мкм путем быстрого охлаждения на медном вращающемся барабане из исходного расплава с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому – $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Как известно [116], в таких сплавах, полученных без дополнительного отжига, нет мартенситного превращения, и, следовательно, ЭПФ не наблюдается. На рис. 22 представлены электронограмма и соответствующая ей электронная микрофотография высокого разрешения исходного аморфного образца сплава. Видно, что структура сплава в целом является аморфной (об этом свидетельствуют кольца на электронограмме), хотя присутствует небольшое количество кристаллитов с размером порядка 2 нм. Измерения зависимостей деформации исходной быстрозакаленной аморфной ленты от температуры и нагрузки, проведенные по методике, описанной в [120], показывают отсутствие особенностей, присущих мартенситному превращению и ЭПФ.

В результате отжига в печи на воздухе при $500^{\circ}C$ в течение 600 с, как описано в [121], была получена лента с микрокристаллической структурой, что подтверждено электронномикроскопическими исследованиями (рис. 23), которая обладает ЭПФ. Температуры мартенситного перехода в экспериментах были равны соответственно: $M_n = 42^{\circ}C$, $M_k = 39^{\circ}C$, $A_n = 50^{\circ}C$, $A_k = 52^{\circ}C$.

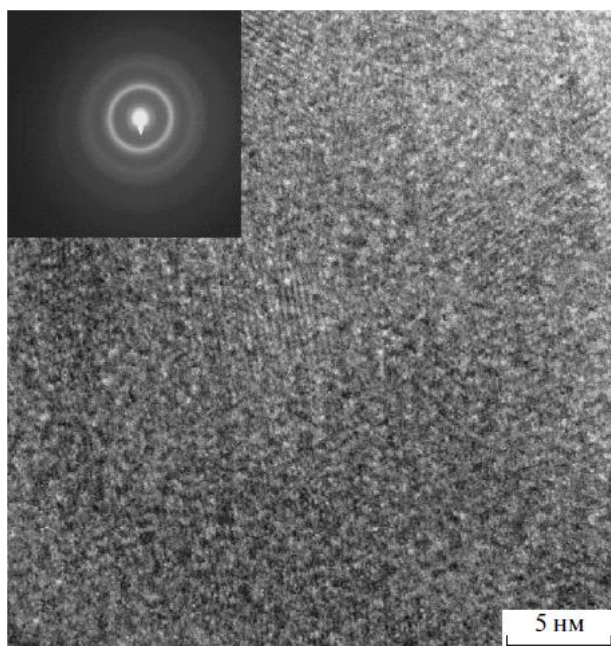


Рис. 22 Электронограмма (на врезке) и соответствующая ей электронная микрофотография структуры аморфной быстрозакаленной ленты Ti_2NiCu

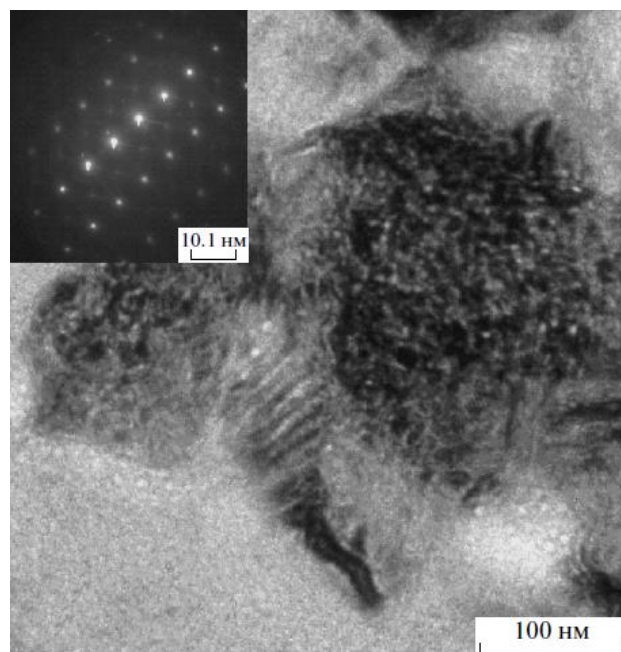


Рис. 23. Электронограмма (на врезке) и соответствующая ей электронная микрофотография структуры быстрозакаленной ленты Ti_2NiCu , отожженной в течение 600 с при $520^{\circ}C$.

На второй стадии изготовления композита лента Ti_2NiCu подвергалась возвратимому растяжению как показано на рис. 24. Через нагруженную, и соответственно, механически напряженную ленту, проходил электрический (порядка 1 А), джоулево тепло которого нагревало ленту выше A_k . При выключении тока и последующем охлаждении ниже M_k лента удлинялась на величину порядка 1 %, а при подаче тока возвращалась первоначальная длина ленты. Относительное изменение длины ленты от тока при нагрузке 10 Н показан на рис. 25, где деформация ленты измерялась в оптическом микроскопе. На графике можно наблюдать характерный гистерезис для сплавов с ЭПФ.

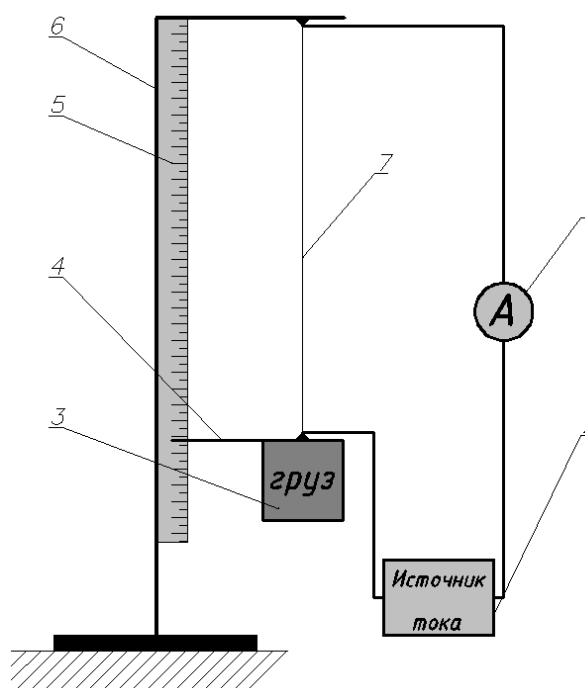


Рис. 24. Установка для создания в образце сплава возвратимой деформации растяжения. 1 – амперметр, 2 – источник тока, 3 – груз, 4 – стрелка-указатель, 5 – шкала, 6 – штатив, 7 – лента

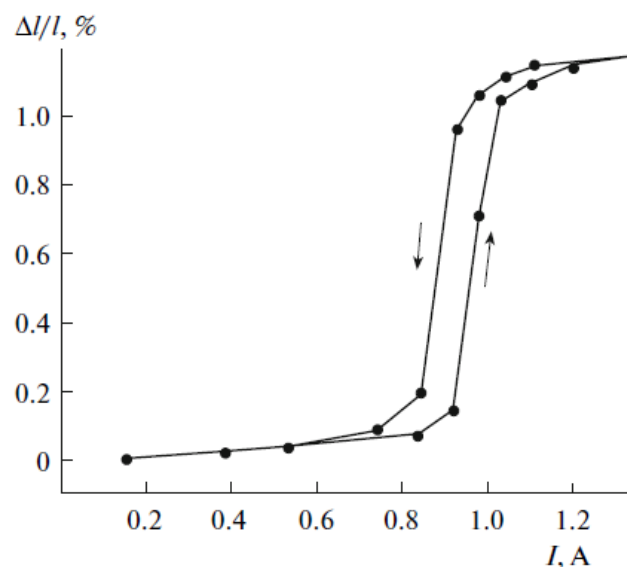


Рис. 25. Зависимость относительного изменения длины ленты от тока при механической нагрузке 10 Н.

2.2.2 Исследование гигантских обратимых деформаций в композитах на основе лент Ti_2NiCu с ЭПФ

Данное исследование начиналось с создания композита, где в роли слоя другого металла выступал никель, который осаждался электролитическим методом одну сторону ленты (рис. 26). Технически, электролитический процесс производился при температуре ниже M_c). При нагреве до $T > A_f = 52$ С лента возвратимо скручивалась до радиуса 3 мм (см. рис. 27). Затем, при охлаждении до $T < M_f = 42$ С, композитная лента возвращалась в исходное состояние. На рис. 28 представлен график зависимости относительной деформации от температуры. Ввиду периодически изменяющихся механических напряжений в месте склейки двух слоев композитного материала, гистерезис на этом графике отличается от более резкого гистерезиса деформации ленты с ЭПФ (рис. 25).

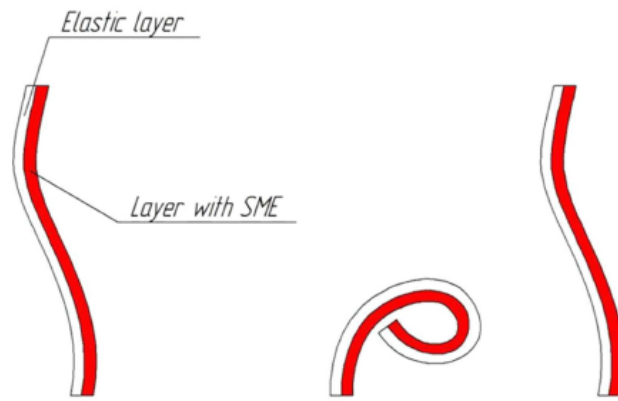


Рис. 26. Схема композита на основе быстрозакаленных лент Ti_2NiCu с ЭПФ.

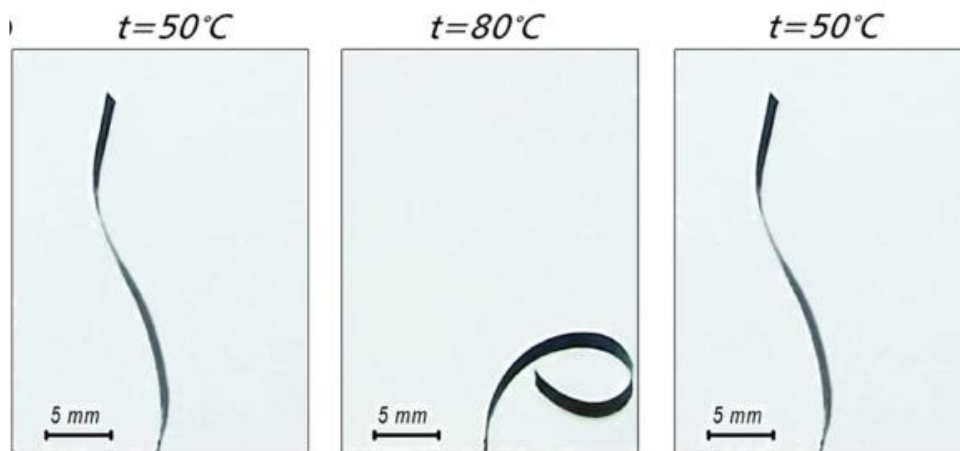


Рис. 27. Экспериментальные результаты зависимости деформации композита от температуры.

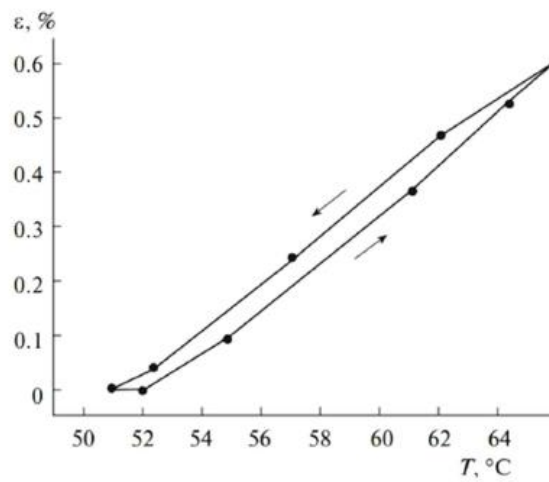


Рис. 28. Зависимость деформации от температуры

Рассмотрим предложенную методику для экспериментального исследования деформации композита в зависимости от температуры и числа термоциклов, которая основана на цифровой обработке фотографий термоциклируемого композита (рис. 29).

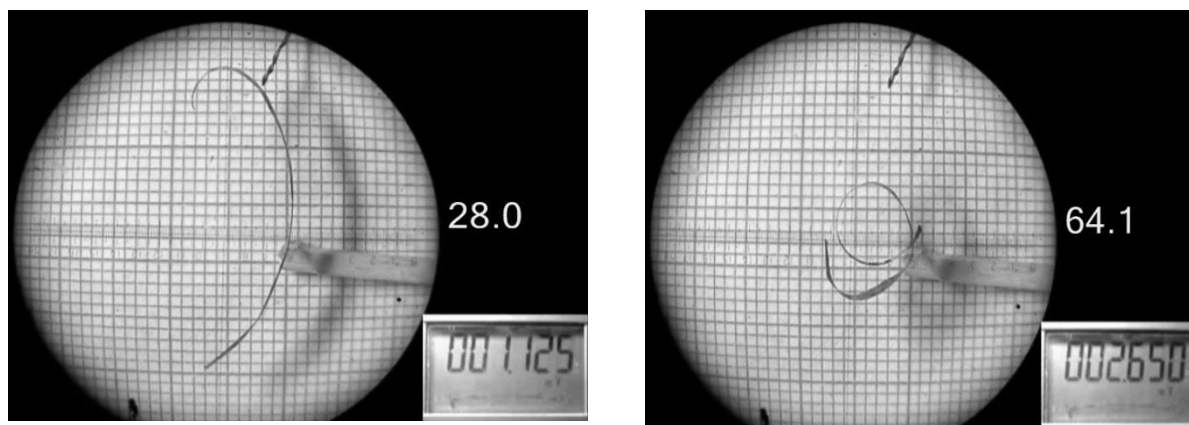


Рис. 29. Методика определения радиуса изгиба композита в зависимости от температуры и числа циклов

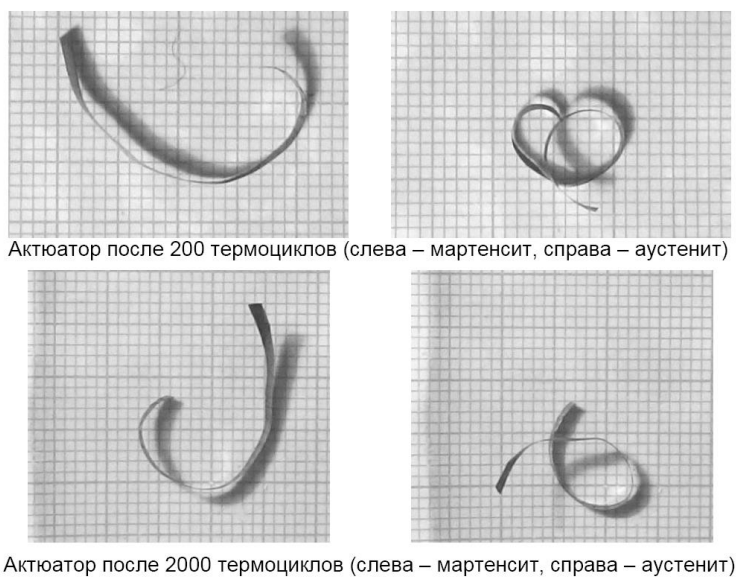


Рис. 30. Испытание композита на ресурс работы

На рис. 30, 31 представлен график зависимости радиуса изгиба композитного материала от количества термоциклов N , где показано, что работоспособность композита более $2 \cdot 10^3$ термоциклов. При увеличении

количества термоциклов, актюатор деградирует. При охлаждении он практически не деградирует, а вот при нагреве наблюдается существенная деградация, скорее всего вызванная тем, что усталости подвержен прежде всего упругий слой.

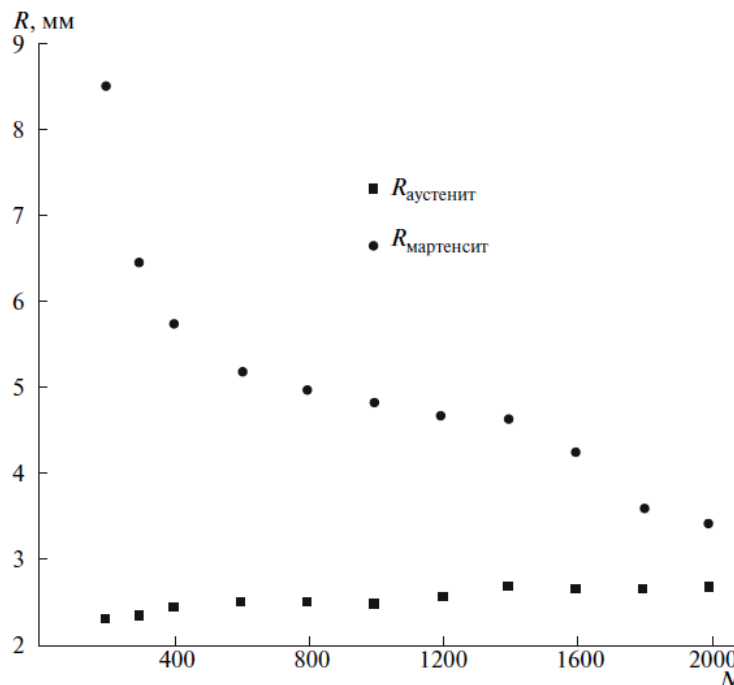


Рис. 31. Зависимость радиуса изгиба композита R от количества термоциклов N .

2.2.3. Теоретическое описание гигантских возвратимых деформаций слоистого композита с ЭПФ

В данном пункте диссертации рассматривается математическая модель, построенная для описания возвратимых изгибных деформаций слоистого материала с ЭПФ. В данном случае, мартенситный переход и его гистерезисные особенности не учтены в математической модели. Рассмотрены начальное (слой 1 в мартенсите) и конечное (слой 1 в аустените) состояния.

До соединения слоев слой 1 удлиняют на величину Δl . Соединение производится при температуре ниже M_c . Длина композита после соединения - l . При отсутствии деформаций изгиба и при нагреве до A_c , (рис. 32) композитный материал испытывает только деформации растяжения и сжатия.

Величина сжатия композита δ при восстановлении формы, находится из принципа минимума упругой энергии композита W .

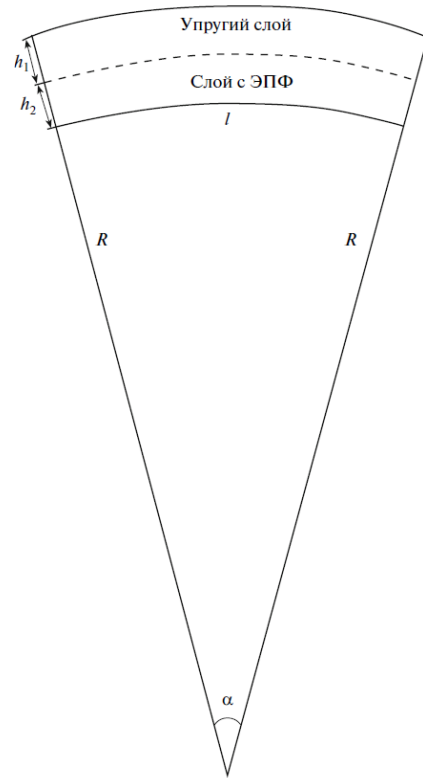
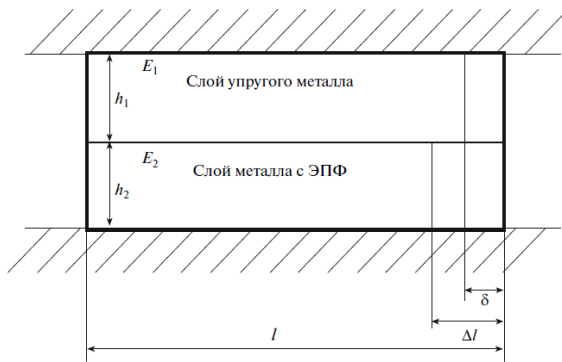


Рис. 32. Схематическое изображение композита, Рис. 33. Модель изгиба композита зажатого между двумя плоскостями.

Упругая энергия слоистого материала представлена суммой энергий слоя 1 и слоя 2:

$$W = W_1 + W_2 \quad (1)$$

Энергия слоя 1 (энергия сжатия):

$$W_1 = \frac{\delta^2}{l^2} E_1 h_1 b l \quad (2)$$

Энергия слоя 2 (энергия растяжения):

$$W_2 = \frac{(\Delta l - \delta)^2}{(l - \Delta l)^2} E_2 h_2 b l \quad (3)$$

где E_1, E_2, h_1, h_2 , - модули Юнга и толщины слоя 1 и слоя 2 в аустените, соответственно, b - ширина композита. Следовательно, полная энергия композита:

$$W = W_1 + W_2 = \frac{\delta^2}{l^2} E_1 h_1 b l + \frac{(\Delta l - \delta)^2}{(l - \Delta l)^2} E_2 h_2 b l \quad (4)$$

Минимизируя энергию,

$$\frac{\partial W}{\partial \delta} = h_1 \frac{2\delta}{l^2} E_1 b - E_2 h_2 \frac{2(\Delta l - \delta)}{(l - \Delta l)^2} = \left(\frac{h_1 E_1}{l^2} + \frac{h_2 E_2}{(l - \Delta l)^2} \right) \delta - \frac{h_2 E_2 \Delta l}{(l - \Delta l)^2} = 0 \quad (5)$$

находим δ :

$$\delta = \frac{h_2 E_2 \Delta l}{(l - \Delta l)^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{h_1 E_1}{l^2} + \frac{h_2 E_2}{(l - \Delta l)^2} \right)} \quad (6)$$

Если считать $\frac{\Delta l}{l} \ll 1$, то результат дается формулой:

$$\delta = \frac{h_2 E_2 \Delta l}{h_1 E_1 + h_2 E_2} \quad (7)$$

Теперь оценим силу, развиваемую слоистым материалом с ЭПФ. Для этого предположим, что один конец слоистого материала закреплен, а к другому концу прикладывается сила, которая удерживает композит от изгибной деформации (равновесие композитного материала). При нагреве и соответствующем фазовом переходе, в композите возникает изгибающий момент сил. Этот момент сил компенсируется моментом сил реакции опоры, поэтому искривления композита не происходит. А сила реакции опоры равна силе, развиваемой слоистым материалом.

$$F = \frac{M}{l} \quad (8)$$

где M – момент сил, F – сила, l – плечо.

$$M = \frac{E_2(\Delta l - \delta)bh_2^2}{2(l - \Delta l)} + \frac{E_1\delta bh_1^2}{2l} = \frac{E_2\Delta l bh_2^2}{2(l - \Delta l)} + \delta \left(\frac{h_1^2 b E_1}{2l} - \frac{h_2^2 E_2 b}{2(l - \Delta l)} \right) \quad (9)$$

Допустим, что толщины и модули упругости слое равны между собой ($E_1 = E_2 = E, h_1 = h_2 = h$) и подставив (9) в (8) получим выражение для силы:

$$F = \frac{E\Delta l bh^2}{2l(l - \Delta l)} \quad (10)$$

Теперь предположим применимость для слоистого материала гипотезы плоских сечений [122], или теорию Бернулли-Эйлера для нахождения выражения кривизны композитного материала, который находится в свободном состоянии. Также, сделаем допущение об однородности слоев композита по длине (рис. 32). Из этих предположений следует, что поверхность композита является цилиндрической ввиду постоянства по длине изгибающего момента сил. Минимизируем упругую энергию в целях нахождения радиуса кривизны поверхности R и угла раствора слоистого материала α :

$$W = \frac{b}{2l_0} \cdot E_1 \cdot \int_0^{h_1} [l_0 - \alpha(R+x)]^2 dx + \frac{b}{2l_0} \cdot E_2 \cdot \int_0^{h_2} [l_0 + \Delta l - \alpha(R+h_1+y)]^2 dy \quad (11)$$

x, y – параметры интегрирования. Возьмем данный интеграл:

$$W = \frac{1}{2} \frac{bE_1 \left(-\frac{1}{3} \frac{(l_0 - \alpha(R+h_1))^3}{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{(l_0 - \alpha R)^3}{\alpha} \right)}{l_0} + \frac{1}{2} \frac{bE_2 \left(-\frac{1}{3} \frac{(l_0 + \Delta l - \alpha(R+h_1+h_2))^3}{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{(l_0 + \Delta l - \alpha(R+h_1))^3}{\alpha} \right)}{l_0} \quad (12)$$

Решим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial W}{\partial \alpha} = 0 \\ \frac{\partial W}{\partial R} = 0 \end{cases} \quad (13)$$

и найдем радиус кривизны R :

$$R = \frac{1}{6} \frac{E_1^2 h_1^4 l_0 + E_2^2 h_2^4 l_0 + E_2^2 h_2^4 \Delta l + 4E_1 h_1^3 l_0 E_2 h_2 + 6E_1 h_1^2 l_0 E_2 h_2^2 + 4E_1 h_1 l_0 E_2 h_2^3 - 2E_1 h_1^3 \Delta l E_2 h_2 - 3E_1 h_1^2 \Delta l E_2 h_2^2}{\Delta l E_1 h_1 E_2 h_2 (h_1 + h_2)} \quad (14)$$

Мы рассматривали задачу, не предполагая малости параметра $\frac{\Delta l}{l} \ll 1$.

Формула R в предположение малости $\frac{\Delta l}{l} \ll 1$ известна из литературы [122]:

$$R = \frac{\frac{(E_1 h_1^2 - E_2 h_2^2)^2}{E_1 E_2 h_1 h_2 (h_1 + h_2)} + 4(h_1 + h_2)}{6 \frac{\Delta l}{l_0}} \quad (15)$$

Известная формула [122], при $\frac{\Delta l}{l} \ll 1$ дает:

$$R = \frac{4}{3} \frac{h}{\varepsilon} \quad (16)$$

Известно, что сплав с ЭПФ NiTi имеет обратимые псевдопластические деформации порядка 10 % [121]. Однако, среди упругих металлов и сплавов, таких гигантских упругих деформаций не наблюдается. Можно предположить, что среди полимерных материалов, или наноструктурированных металлов и сплавов найдутся такие, для которых упругие свойства распространяются до 10 % и более. Не исключено, что на наноуровне размеров какие-либо материалы, например, графеновые листы, смогут выдерживать подобные деформации. Тогда микро- и наноразмерные композитные структуры с ЭПФ смогут давать гигантские управляемые деформации порядка десятка процентов.

Расчётные параметры (для исследуемого композитного микроактюатора):

$$\begin{aligned}
E_{\text{ЭПФ}} &= 50 \text{ ГПа}, \\
E_{\text{упр}} &= 200 \text{ ГПа}, \\
h_{\text{ЭПФ}} &= 20 \text{ мкм}, \\
h_{\text{упр}} &= 20 \text{ мкм}, \\
\frac{\Delta l}{l_0} &= 0.01.
\end{aligned}
\tag{17}$$

Следовательно, радиус изгиба для нашего композита:

$$R = 3.04 \text{ мм.} \tag{18}$$

2.2.4. Экспериментальное измерение силы, развиваемой композитом при нагреве. Сравнение с теорией.

Была экспериментально измерена сила, развиваемая композитом при нагреве. Методика эксперимента: актюатор закреплялся в специальной прищепке, имеющей незначительную теплопроводность. К свободному концу актюатора приклеивалась нить, второй конец которой прикреплялся к весам. При нагреве образца, слой с ЭПФ сокращается, в отличие от упругого слоя. В свободном состоянии нагрев приводит к скручиванию актюатора в кольцо, а в эксперименте этому препятствует подвес. Актюатор при попытке изогнуться вызывает напряжение в нити, которое фиксируется с помощью весов. Результаты повторения эксперимента приведены в Табл. 1 :

Таблица 1. Экспериментальное изучение значения силы, создаваемой композитным актюатором

№ эксп.	<i>F</i>, Н
1	0.014
2	0.010
3	0.013
4	0.011
5	0.012
6	0.011
7	0.009
8	0.010
9	0.008
10	0.010

Таким образом, можно принять: $\bar{F} = (0.011 \pm 0,002)$ Н – средняя сила, развиваемая композитным актюатором при нагреве. При этом параметры актюатора таковы: $d = (5.0 \pm 0.1)$ мм – плечо – расстояние от места закрепления актюатора до точки подвеса.

$$M = F*d \tag{19}$$

$M = (5 \pm 1) * 10^{-4}$ Н*м – момент силы, $m = 0.0151 \pm 0.0003$ г – масса актюатора, $h = 50$ мкм – толщина актюатора. Если рассчитать теоретически силу по формуле (10), то получим силу $F = 0.013$ Н, что хорошо согласуется с результатами эксперимента.

2.3. Экспериментальное и теоретическое изучение гигантских обратимых деформаций в актюаторах с малыми габаритными размерами в сплаве с ЭПФ Ti₂NiCu

Для исследования при помощи новой схемы проявления ЭПФ на субмикронных образцах были подготовлены образцы композитов на основе сплава Ti₂NiCu с ЭПФ толщиной менее 1000 нм на установке ФИП. Также была создана экспериментальная установка на основе полупроводникового инжекционного лазера с системой фокусировки излучения для нагрева образца непосредственно в вакуумной камере сканирующего ионного микроскопа.

В частности, работа включала следующие задачи:

- 1) Создать экспериментальную установку на основе полупроводникового инжекционного лазера с системой фокусировки излучения и питания.
- 2) Подготовить образцы композитов с субмикронными слоями с ЭПФ для эксперимента на установке ФИП.
- 3) Изучить обратимые деформации композита с ЭПФ с субмикронной толщиной активного слоя и сравнить деформации композита с теорией.

2.3.1. Экспериментальная методика

Установка предназначена для исследования эффектов гигантских деформаций в композитных микроструктурах с ЭПФ в условиях нагрева полупроводниковым инжекционным лазером в камере сканирующего ионного микроскопа.

Установка состоит из образца микроструктуры с ЭПФ, расположенного на предметном столике ионного сканирующего микроскопа - 1 (см. рис. 34), полупроводникового лазера с фокусирующей линзой – 2, укрепленного на ионной пушке микроскопа 3.

На рис. 35 представлен график зависимости выходной мощности лазера от тока. ВАХ отвечает тому, что лазер – это открытый полупроводниковый диод на основе гетероструктуры Ga-Al, Ga-Al-As. Ватт-амперная характеристика имеет пороговый вид. Пороговый ток $I_{th} = 0,55$ А. При увеличении тока выше I_{th} , выходная мощность возрастает практически линейно и достигает при $I = 1,5$ А $P = 0,45$ Вт.

В процессе предварительных испытаний, излучение лазера, сфокусированное линзой на пятно диаметром 1 мм обеспечивало плавление кристалла сплава Вуда $T_{пл} = 90$ С. Для дальнейших расчетов, принимаются следующие параметры лазера: мощность излучения с учетом потерь в фокусирующей линзе - 0,3 Вт. Диаметр пятна - 1 мм. Примерное значение плотности излучения - $3 \cdot 10^5$ Вт/м². Длина волны излучения $\lambda = 0,9$ мкм.

Питание лазера осуществляется от аккумуляторной батареи напряжением 6 В через схему регулирования тока, собранную на транзисторах КТ972, КТ819. Аккумуляторный источник применяется для того, чтобы исключить возможность пробоя лазера кратковременными импульсами более высокого напряжения.

Установка работает следующим образом. Лазер с фокусирующей линзой закреплен на ионной пушке микроскопа. Предварительная фокусировка его осуществляется с помощью изображения инфракрасной видеокамеры, расположенной в камере ионного микроскопа. Образец сплава Ti_2NiCu с ЭПФ устанавливается примерно в центр пятна. При включении блока лазерный луч нагревает образец, который переходит в аустенитное состояние и деформируется, а при выключении тока восстанавливает исходную форму. Контроль деформации осуществляется в ионном микроскопе в реальном режиме времени с разрешением не хуже 30 нм.

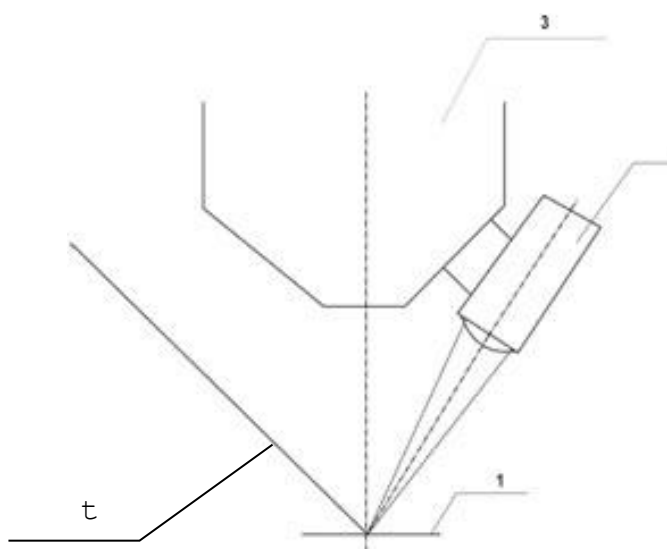


Рис. 34. Схема установки для изучения деформации микроструктур с ЭПФ с подогревом образца лучем полупроводникового лазера на предметном столике сканирующего ионного микроскопа. 1 – предметный столик, 2 – полупроводниковый инжекционный лазер, 3 – ионный микроскоп, 4 – микропроволока микроманипулятора Omniprobe

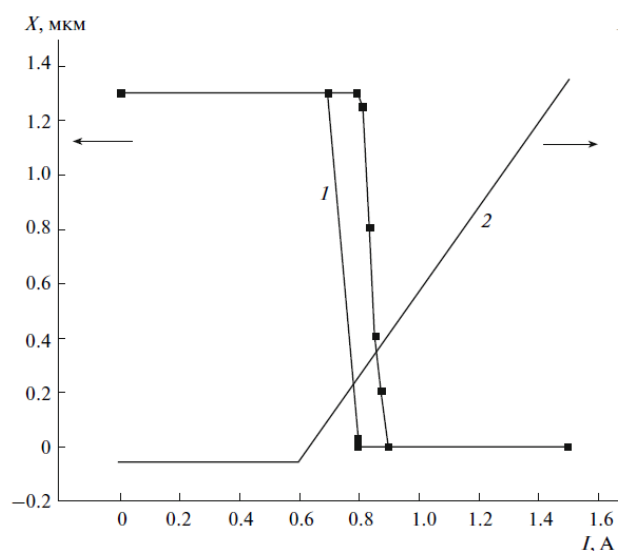


Рис. 35. Зависимость величины раствора микропинцета (кривая 1) и выходной мощности полупроводникового лазера (кривая 2) от рабочего тока лазера.

2.3.2 Технология создания наноактюатора

Были изготовлены образцы композитных микроструктур с ЭПФ методом ФИП. Технология включала четыре этапа. На первом этапе аморфный образец быстрозакаленной ленты толщиной 40 мкм, шириной 3 мм и длиной около 20 см отжигали в течение 600 с при 520°C, в результате чего происходила рекристаллизация и появлялся ЭПФ. На втором этапе образец подвергали псевдопластической деформации на растяжение, как описано выше. На третьем этапе образец утоньшали до толщины не более 3 мкм при помощи анодного травления в растворе ангидрида хрома и ортофосфорной кислоты при комнатной температуре. На четвертом этапе из полученной ленты методом селективного ионного травления на установке ФИП формировали структуры, у которых слой с ЭПФ имел толщину менее 1000 нм.

Затем на эти структуры на той же установке наносили упругий слой методом ионно-стимулированного химического осаждения платины из газовой фазы.

Изготовление композитных микроструктур и исследование в них эффектов гигантских деформаций в условиях нагрева излучением полупроводникового инжекционного лазера проводили на установке ФИП “Strata FIB 201” (фирма FEI). Сначала на боковом торце ленты сплава формировали плоскую поверхность и наносили на нее слой платины толщиной 500 нм, шириной 1...2 мкм и длиной 10...20 мкм для создания упругого слоя композита. Затем вблизи слоя платины формировали прямоугольное отверстие таким образом, чтобы суммарная толщина Ti_2NiCu и платины составила 0.8...1 мкм. В результате образец принимал форму консоли с просветом на конце для обеспечения возможности управляемого обратимого прогиба. Полученный образец композитной микроструктуры с ЭПФ может служить прототипом наноактюатора (рис. 36). Длина свободного конца образца составляет около 12 мкм, ширина образца 3 мкм, толщина слоя с ЭПФ 0.5 мкм, толщина упругого слоя 0.5 мкм, а просвет около 1000 нм. Нанопинцет показан в мартинсите (рис. 36а, 36в), а под действием нагрева он переходит в аустенитное состояние (рис. 36б, 36г).

2.3.3 Обратимые деформации композита с ЭПФ с субмикронной толщиной активного слоя и теоретический расчет прогиба композита

Эксперименты проводили в вакуумной камере установки ФИП. Для нагрева образца в нее помещали полупроводниковый инжекционный лазер, излучение которого было сфокусировано на предметном столике ионного сканирующего микроскопа. При включении питания лазера сплав нагревается, затем переходит в аустенитное состояние и деформируется, а при выключении тока сплав восстанавливает исходную форму за счет нанесенного упругого слоя. Контроль деформации осуществляли при помощи ионного микроскопа в реальном режиме времени с разрешением не хуже 30 нм.

Таким образом, достигалась обратимая деформация, причем свободный створ актюатора изменялся от 1000 до 0 нм (рис. 36). Зависимость величины створа актюатора от тока, протекающего через лазер, изображена на рис. 45. График демонстрирует некоторый гистерезис и полное сжатие микроактюатора. При смыкании створа пинцета наблюдались силы притяжения между металлическими поверхностями в створе микроактюатора.

Для теоретической оценки прогиба элемента с ЭПФ возьмём выражение для радиуса изгиба R слоя композита с ЭПФ, используя (15):

Для простоты принято, что модули Юнга материала с ЭПФ в аустенитном состоянии и упругого слоя платины равны, а также, равны толщины этих слоев. Для вычисления прогиба конца образца λ примем во внимание, что

$\lambda = R(1 - \cos \alpha), \alpha = \frac{L}{R}$. Следовательно,

$$\lambda = \frac{L^2}{2R} = \frac{3L^2 \varepsilon}{8h} \quad (20)$$

Для численного расчёта примем: $L = 12 \text{ мкм}, \varepsilon = 0.01, h = 500 \text{ нм}$, получаем, $\lambda \approx 1000 \text{ нм}$. Таким образом, приближенный расчёт даёт величину прогиба образца, хорошо согласующуюся с экспериментом.

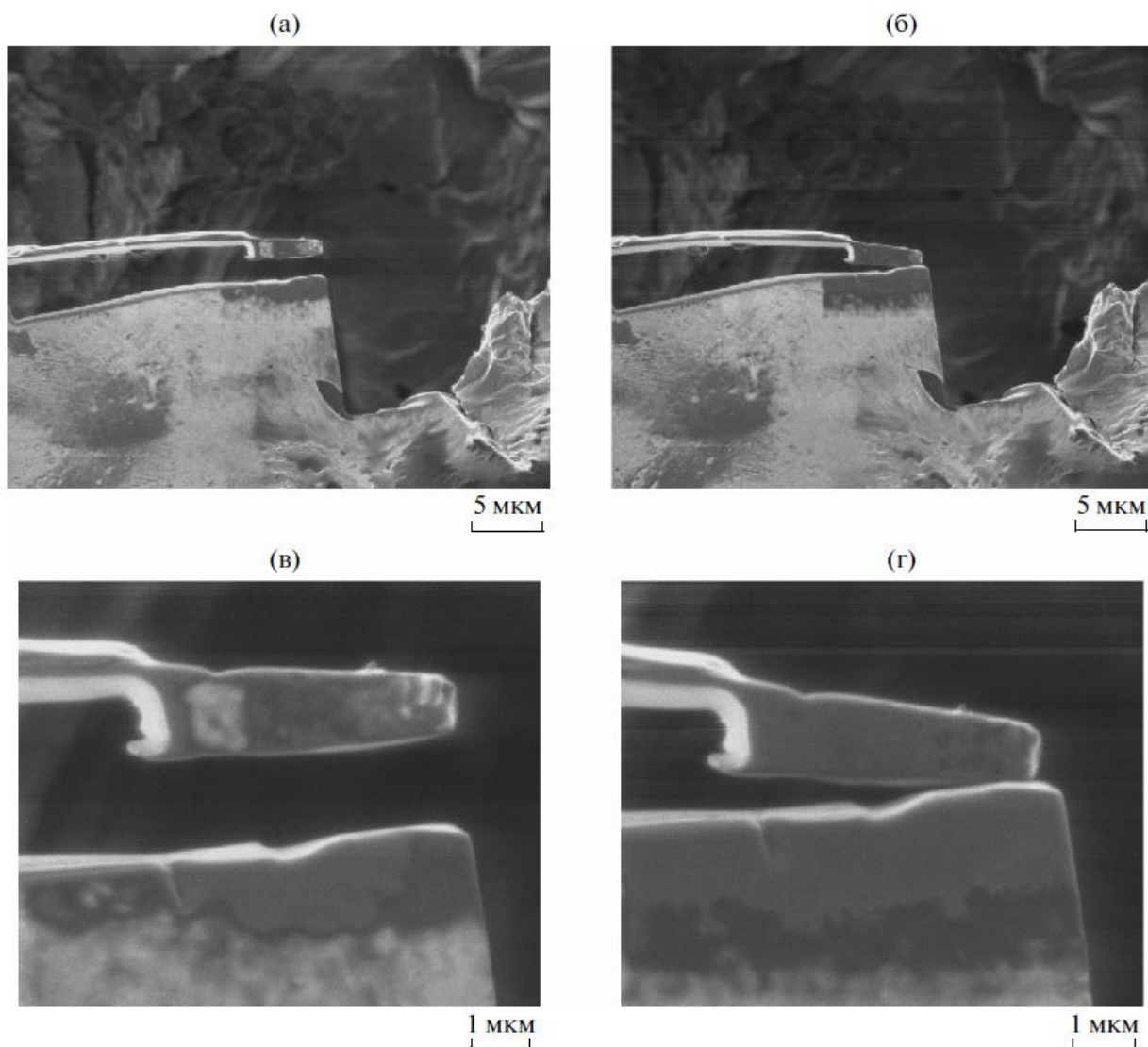


Рис. 36. Управление деформацией макета наноактюатора, выполненного на основе слоя с ЭПФ толщиной 0.5 мкм (в, г – увеличенный масштаб).

2. 4. Математическое моделирование способа активации микромеханических устройств с ЭПФ и сравнение с экспериментом

В данном разделе методами математического моделирования изучается способ активации микромеханических устройств с ЭПФ нового поколения при помощи резистивного импульсного нагрева. Цель работы – исследовать энергетические и временные характеристики системы управления в

зависимости от масштаба размеров системы нагрева, а также экспериментально испытать прототип системы автоматизированного управления микромеханическим устройством при помощи импульсного нагрева.

Физическая модель процесса управления

Наноактюатор пренебрежимо малого размера и теплоемкости расположен на заостренном конце конической микропроволоки (см. рис. 37). Тонкий конец микропроволоки – имеет толщину 1 мкм или менее. Толстый конец – 0,5 мм. Длина проволоки – L (около 1 см). Тонкий конец лишен теплоотдачи, так как нанопинцет расположен в вакууме. Толстый конец проволоки поддерживается при постоянной (комнатной) температуре T_0 . Резистивный нагреватель, например, диод имеет длину h и расположен на расстоянии L_2 от острого конца и таким образом минимальное расстояние от заостренного конца проволоки до нагревателя составляет $L_1 - h$. Теплоемкостью нагревателя также пренебрегаем.

Критерий срабатывания (замыкания) наноактюатора – нагрев тонкого конца микропроволоки выше температуры конца перехода мартенсит-аустенит сплава с ЭПФ $T_1 > A_f$. Критерий размыкания – это снижение температуры острого конца микропроволоки ниже температуры конца перехода аустенит–мартенсит сплава с ЭПФ $T_2 < M_f$. Принято технологическое ограничение температуры по всей длине нагревателя $T < 400$ К. Приняты следующие обозначения: M_s, M_f – температуры начала и конца прямого мартенситного перехода, A_s, A_f – обратного мартенситного перехода. В данном разделе применяется сплав Ti_2NiCu , для которого $M_s = 42^\circ C, M_f = 39^\circ C, A_s = 50^\circ C, A_f = 52^\circ C$

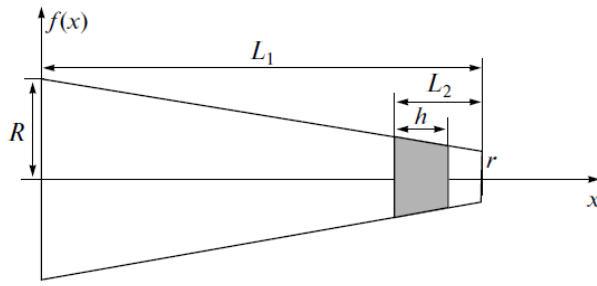


Рис. 37. Модель процесса управления микроустройством с ЭПФ. Нагреватель выполнен в форме конической иглы с резистивным нагревательным элементом вблизи ее тонкого конца: R – радиус толстого конца иглы, r – радиус тонкого конца иглы, L_1 – длина иглы, L_2 – расстояние от начала нагревателя до конца иглы, h – длина резистивного нагревателя. При масштабировании модели системы нагрева применяется соотношение $L_2 = 2h$.

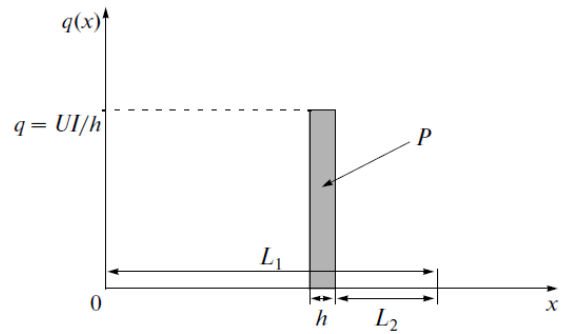


Рис. 38. Зависимость плотности мощности нагрева $q(x)$ от координаты x . $P = UI$ – мощность нагревательного элемента, h – длина нагревательного элемента; L_1 – длина иглы, I – ток, протекающий через нагревательный элемент, U – напряжение на нем.

Обобщенная одномерная задача теплопередачи по стержню с переменным сечением

Запишем дифференциальное уравнение теплопроводности, исходя из уравнения баланса энергии [123, 124].

$$\rho C f(x) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} f(x) \right) + q(x) \quad (21)$$

$$f(x) = \pi \left(\frac{R-r}{L_1} x + R \right)^2 \quad (22)$$

где C – теплоемкость, ρ – плотность, λ – теплопроводность материала иглы, R – радиус толстого конца иглы, r – радиус тонкого конца иглы, $f(x)$ – сечение конической иглы, как функция координаты x . Источник нагрева – диод или терморезистор. В расчете источник нагрева моделируется областью иглы длиной h , в которой однородно по длине иглы выделяется удельная тепловая мощность – q (рис. 38). Таким образом, $P = qh$ – полная мощность нагревателя. После подстановки (22) в (21) и дифференцирования получаем:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \left[\frac{2 \cdot (R - r)}{(R - r)x + RL_1} \right] + \frac{q(x)}{\pi \left(\frac{R - r}{L_1} x + R \right)^2}. \quad (23)$$

Граничные условия:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ при } x = L_1, \quad (24)$$

$$T(x = 0) = T_0. \quad (25)$$

Начальное условие:

$$T(x, t = 0) = T_0. \quad (26)$$

При расчете принято, что материал микропроволоки – вольфрам: $C = 134$ Дж/(кг К) – теплоемкость, $\rho = 19250$ кг/м³ – плотность, $\lambda = 162.8$ Вт/(м К) – теплопроводность вольфрама, $R = 0.25 \times 10^{-3}$ м – радиус толстого конца иглы, $r = 0.5 \times 10^{-6}$ м – радиус тонкого конца иглы, $L_2 = 2h$ – расстояние от начала нагревателя до конца иглы (h – длина нагревателя), $L = 10^{-2}$ м – длина иглы, P – мощность нагревателя, $T_0 = 293.15$ К.

В ходе расчета согласно физической модели предполагалось, что

- 1) будет рассчитано распределение температуры от координаты и времени, как функция мощности P нагревателя, и определено минимальное время нагрева теплоизолированного тонкого кончика иглы нагревателя до температуры срабатывания наноактюатора $T_1 = 350$ К и его остывания до температуры размыкания $T_2 = 320$ К. Начальные условия – проволока находится при температуре $T = 293.15$ К, наноактюатор разомкнут;
- 2) расчет проводится для разных значений h , причем геометрия задачи пропорционально масштабируется, так что при изменении масштабного параметра h расстояние от конца площадки нагревателя до острого конца проволоки остается равным ширине нагревательного элемента h и, таким образом, $L_2 = 2h$;
- 3) импульс тока одиночный;
- 4) результатом расчета являются зависимости времени срабатывания наноактюатора $t_{\text{имп}}$ и энергии $W = Pt_{\text{имп}}$, от масштабного параметра h , при

различных масштабах от $h = 10^{-3}$ м до $h = 10^{-5}$ м;

5) в задаче принято технологическое ограничение на мощность нагревателя, которое следует из того, что температура нагревателя не может превышать 400 К. Это ограничение характерно для кремниевых диодов и некоторых других материалов электронной технологии. Максимальная мощность, для которой это условие выполняется, также определялась в ходе численного моделирования.

Результаты численного расчета

Расчеты проводились с помощью программных пакетов Matlab и Comsol и дали приближенно одинаковые результаты.

Результаты численного расчета представлены в виде графиков, отражающих зависимости температуры иглы нагревателя как функции координаты для разных временных сечений. На рис. 39 представлено семейство зависимостей температуры от координаты для $h = 1000$ мкм, $L_2 = 2000$ мкм, $P = 285$ мВт при $t = 0 \dots 3.5$ мс. Выключение нагрева определяется по достижении температуры на нагревателе $T = 395$ К. Это отвечает моменту времени $t_{\text{имп}} = 6.5$ мс (рис. 39, кривая 5). После прекращения нагрева при $t > t_{\text{имп}} = 6.5$ мс температура нагревательного элемента снижается, а температура кончика повышается до 386 К, а затем охлаждается до 320 К в момент времени $t = t_{\text{п}} = 35$ мс (т.е. проходит полный цикл сжатие–размыкание). Таким образом, время сжатия наноактюатора, т.е. время, за которое кончик иглы нагревается до $T = 386$ К составляет $t_{\text{имп}}$, а время размыкания наноактюатора, т.е. время, за которое кончик иглы охлаждается до $T = 320$ К, составляет $t_{\text{п}}$. Мощность подбиралась таким образом, чтобы срабатывание наноактюатора достигалось за наименьшее время, но при этом не нарушалось технологическое ограничение на максимальную температуру нагревательного элемента.

На рис. 40 представлено семейство зависимостей температуры от координаты для $h = 100$ мкм, $L_2 = 200$ мкм, $P = 30$ мВт при $t = 0 \dots 440$ мкс. В результате расчета найдено, что $t_{\text{имп}} = 83$ мкс, $t_{\text{п}} = 44$ мкс.

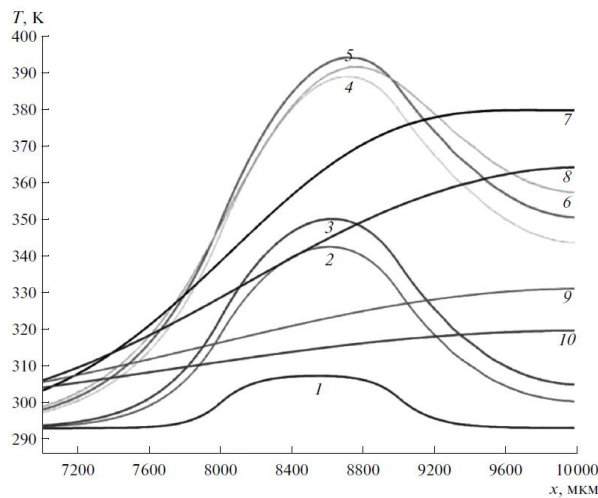


Рис. 39. Семейство зависимостей температуры иглы нагревателя от координаты для $h=1000$ мкм, $L_2 = 2000$ мкм, $P = 285$ мВт при $t = 0, \dots, 35$ мс. Момент выключения нагрева определяется по достижению температуры на нагревателе $T = 395$ К, $t = 0.0006$ (1), 0.0025 (2), 0.003 (3), 0.006 (4), 0.0065 (5), 0.007 (6), 0.01 (7), 0.015 (8), 0.0265 (9), 0.035 с (10).

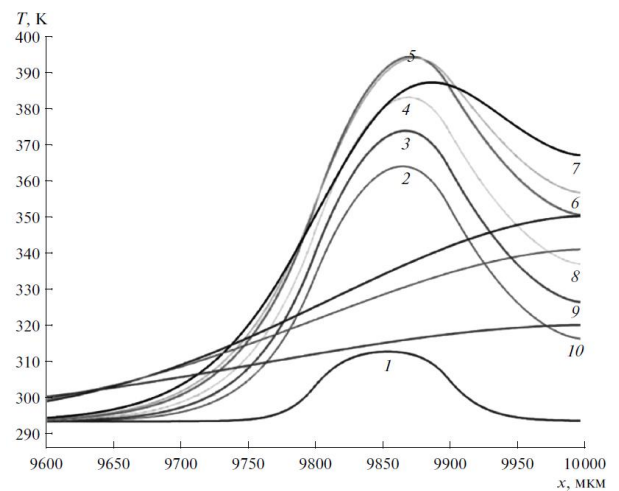


Рис. 40. Семейство зависимостей температуры иглы нагревателя от координаты для $h = 100$ мкм, $L_2 = 200$ мкм, $P = 30$ мВт при $t = 0, \dots, 440$ мкс. Момент выключения нагрева определяется по достижению температуры на нагревательном элементе $T = 395$ К, $t = 10$ (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 83 (5), 89 (6), 100 (7), 240 (8), 280 (9), 440 мкс (10).

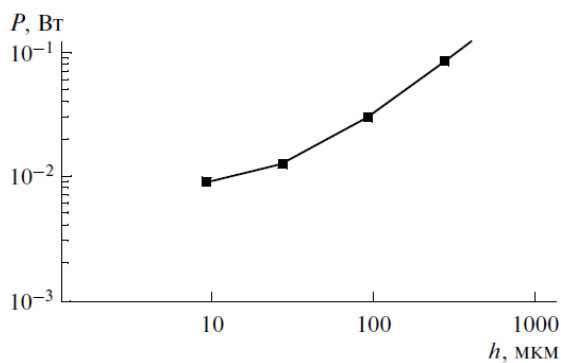


Рис. 41. Зависимость мощности P нагревательного элемента, ограниченной технологическими требованиями, от масштабного параметра h .

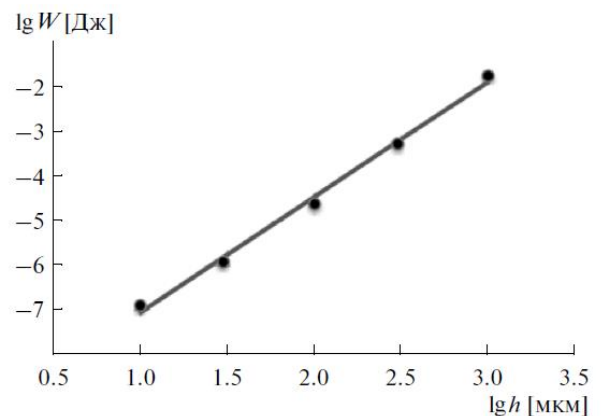


Рис. 42. Зависимость логарифма энергии W , необходимой для нагрева конца иглы до температуры 350 К, от логарифма ширины нагревателя h точки); аппроксимация значений методом наименьших квадратов – прямая линия.

Полученные в результате расчета допустимые значения мощности нагревателя P в зависимости от масштабного параметра h показаны на рис. 41. В двойном логарифмическом масштабе расчетные зависимости для $W(h)$,

$t_{\text{имп}}(h)$, $P(h)$ близки к линейным, что отвечает степенным зависимостям (рис. 42). Угловым коэффициентом прямой, рассчитанный по методу наименьших квадратов, составляет $k = 2.59$. Соответственно, получаем зависимости:

$$W \sim h^{-2.59}, \quad (27)$$

$$t_{\text{имп}}(h) \sim h^{-2.59}, \quad (28)$$

$$P(h) \sim h^{-1}. \quad (29)$$

Зависимости (27)–(29) задают масштабирование (скейлинг) системы нагрева, что позволяет прогнозировать свойства системы управления в импульсном режиме при пропорциональном изменении размеров. Масштабный коэффициент h , так же как и технологический критерий, ограничивающий предельную температуру нагревателя, определяется на практике технологическими возможностями. Зависимости (27)–(29) указывают на резкое снижение времени срабатывания и энергопотребления в импульсном режиме при уменьшении масштабного параметра h .

Надо отметить, что вывод о повышении быстродействия при масштабировании в настоящей модели имеет характер необходимого, но не достаточного условия, так как отсутствуют экспериментальные факты, которые бы подтверждали возможность проявлений ЭПФ и мартенситного перехода на временном масштабе 10^{-3} с и менее, что будет сделано в Главе 4 данной диссертации.

Теперь рассмотрим систему для манипулирования нанообъектами, наиболее максимально приближенную к действительности (рис. 43). Цель данной системы манипулирования – управлять наноактюатором (сжатие-расжатие), расположенного на кончике иглы. Наноактюатор рассматриваем пренебрежимо маленьким. Толщина вольфрамовой иглы в тонкой части равна 1 мкм, а в толстой части 0.5 мм, а вся длина вольфрамовой иглы 4,5 см. Вся конструкция находится в вакууме (так как находится в вакуумной камере СЭМ). Толстая часть иглы зажата в цанге коммерческого манипулятора, то есть, находится, при постоянной температуре, равной комнатной, T_0 .

Резистивный нагревательный элемент (диод) имеет длину h и расположен на расстоянии L_1 от тонкого кончика. Диод приклеен к игле теплопроводящим клеем. Теплоемкость нагревательного элемента пренебрежимо мала. Критерий срабатывания (закрытия) наноактюатора определяется как $T_1 > A_f$, то есть когда кончик иглы нагреется выше температуры конца мартенситного превращения, необходимый для возвращения формы сплава с ЭПФ. Критерий открытия наноактюатора: $T_2 < M_f$ – охлаждение кончика ниже температуры конца прямого мартенситного превращения. Материал иглы – вольфрам. Температуры мартенситного превращения: $M_s = 60^\circ\text{C}$, $M_f = 52^\circ\text{C}$, $A_s = 55^\circ\text{C}$ и $A_f = 64^\circ\text{C}$. Результаты моделирования представлены на рис. 44. Моделирование распределения тепла по игле показано на рис. 45 (b).

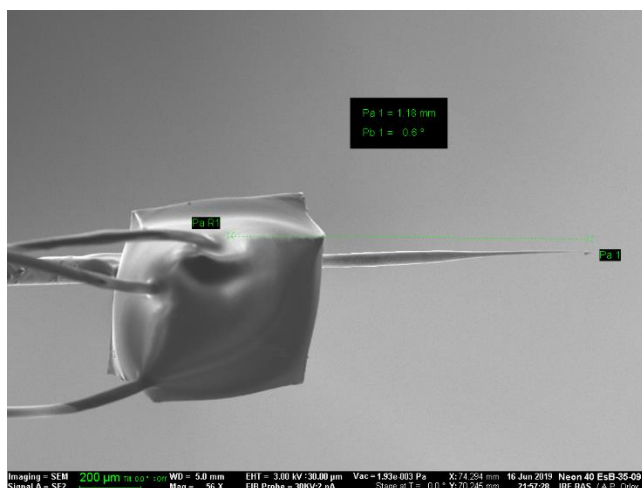


Рис. 43. СЭМ-изображение вольфрамовой иглы с микромеханическим устройством на кончике и нагревательным элементом в виде диода

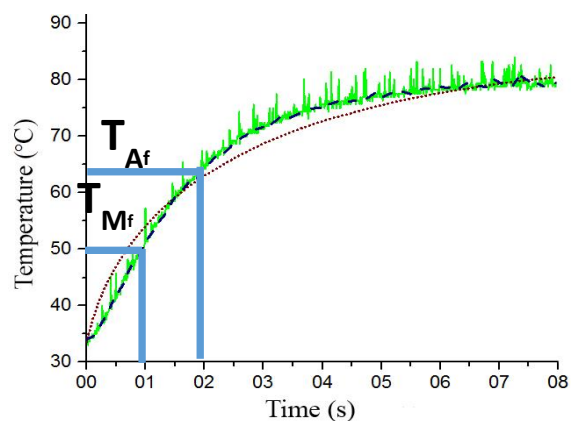


Рис. 44. Теоретическая и экспериментальная зависимость распределения температуры на кончике иглы от времени нагрева. Показаны температуры начала и конца мартенситного превращения, или температура, при которой происходит срабатывание микромеханического устройства

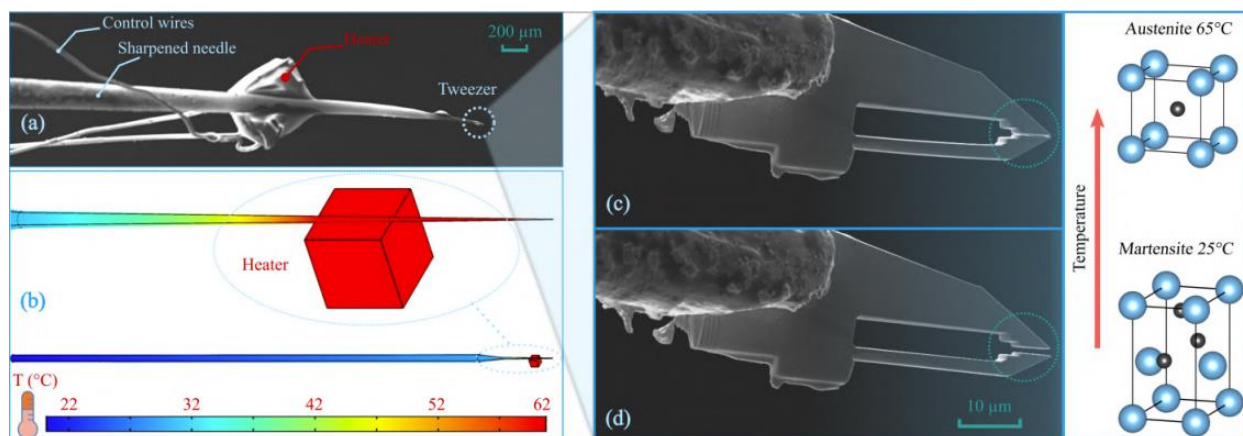


Рис. 45. (a) СЭМ-изображение устройства с нанопинцетом с диодным нагревателем. Нанопинцет установлен на кончике вольфрамовой иглы. (b) Моделирование передачи тепла от диода в вольфрамовой игле в процессе нагрева. Композитный нанопинцет на основе сплав Ti_2NiCu в закрытом (аустенитном) состоянии (св) и открытом (мартенситном) состоянии (d). Устройство с нанопинцетом помещается в вакуумную камеру СЭМ.

Как экспериментально, так и теоретически было установлено, что при данной конструкции иглы и нагревателя, время срабатывания микромеханического устройства было равно 2 с. Для экспериментального определения температуры на кончике, использовалась конструкция с двумя полупроводниковыми диодами – один выполнял роль нагревателя, а второй – измерителя температуры (термометра). Диоды были прокалиброваны на токе +10 мкА. Для измерения (контроля) температуры использовался диод, расположенный ближе к острию с наноактюатором (для него рассчитаны коэффициенты $T(V)=A*V+B$ из температурной калибровки), соответственно другим диод нагревал. Иглу нагрели ($T_0=22C$), до $T_1 > A_f$ пропустив через нагревающий диод ток ~ 70 мА (рис. 46). Ток через диод вводился плавно с ограничением напряжения до 1.8-1.9 В, для этого использовался Source-Meter (SMU). Для измерения температуры на втором диоде, использовался мультиметр в режиме измерения сопротивления, у которого диапазон 100 кОм имеет рабочий (измерительный) ток 10 мкА. Изображение сжатого и разомкнутого микромеханического устройства показано на рис. 45.

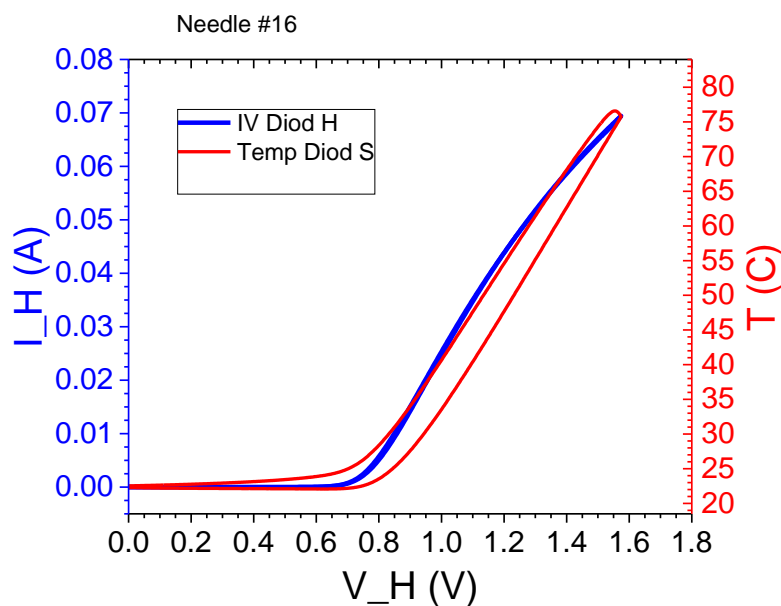


Рис. 46. ВАХ диода

2.5 Пример применения наноактюатора для решения задач нанофизики

Разработан и испытан наноактюатор на основе ЭПФ. В сочетании с коммерческим наноманипулятором, они позволяют управляемо манипулировать нанообъектами в трехмерном наномасштабе в сканирующем электронном микроскопе. В данной главе приведен пример применения актюатора для изготовления наноструктур на основе вискеро- NbS₃, квазиодномерного соединения с волной зарядовой плотности (ВЗП) при комнатной температуре. Нановискеры были без повреждений отделены из выращенной партии, запутанного массива вискеро- NbS₃ (рис. 47), и безопасно перенесены на подложку с предварительно напыленной золотой пленкой. Были изготовлены контакты путем напыления платины поверх вискеро- NbS₃ и подложки. Полученный физический эффект ВЗП подтверждает высокое качество контактов и структуры образца после трехмерного манипулирования. Предлагаемый метод открывает путь к созданию микро- и наноструктур нового типа и их различных применений.

В этой главе предложена новая методология для процесса отбора ультратонких вискеро- NbS₃, их отделения, переноса к подложке, а также изготовление контактов для дальнейших исследований. Были изучены

нановискеры с площадью поперечного сечения до $\approx 30 \times 10$ нм. Манипуляции вискером осуществлялись в дуал-биме с электронной и ионной колоннами, CrossBeam Neon40EsB (Carl Zeiss, Германия), который оснащен наноманипулятором в сочетании с уникальным наноактюатором на основе сплава Ti_2NiCu с ЭПФ. Главным преимуществом предлагаемой методики является использование нанопинцета на всех операциях манипулирования. На рис. 47 показано СЭМ-изображение исходного вещества - вискером NbS_3 , запутанных в структуре, напоминающей вату. Видно несколько нановискеров толщиной менее 60 нм.

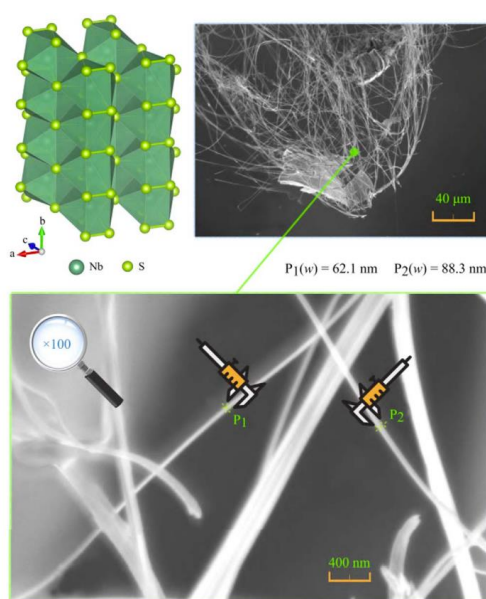


Рис. 47. Кристаллическая структура NbS_3 . СЭМ-изображение фрагмента выращенной партии NbS_3 (структура, похожая на «вату») и фрагменты некоторых предварительно отобранных индивидуальных ультратонких вискером NbS_3 .

Рис. 45 поясняет принцип работы и вид нанопинцета. Устройство состоит из вольфрамовой иглы, нагревательного элемента (кремниевого диода), подключенных к электронной схеме управления, и нанопинцета с ЭПФ. Вольфрамовая игла совместима с коммерческим манипулятором ММЗА-ЕМ (Kleindiek). Все операции выполнялись внутри вакуумной камеры СЭМ. Нанопинцет в открытом состоянии (Ti_2NiCu находится в мартенситном состоянии) показан на рис. 45 (d). Когда срабатывает нагреватель, и температура поднимается выше A_f происходит мартенситный фазовый переход, активный слой актюатора сжимается из-за псевдопластической

деформации, при этом длина пересаженного слоя остается неизменной. Это заставляет актюатор изогнуться и, следовательно, нанопинцет закрывается (аустенитное) состояние, рис. 45 (с). В зависимости от геометрии устройства, рабочий ток закрытия пинцета был в диапазоне 20–50 мА. Во время работы пинцета в СЭМ-камере, величина тока не менялась.

Подложка была изготовлена из диэлектрического материала (Al_2O_3 или SiO_2), покрытая однородной золотой пленкой толщина 50–60 нм. Фрагмент подложки без образца с заранее подготовленными контактными площадками показан на рис. 48 (а). Применялось лазерное напыление для нанесения хорошо проводящей золотой пленки. На следующем этапе применялся ФИП для удаления золота с определенной области, делая зазор от 1 до 10 мкм. Вискеры сечением $6 \cdot 10^2 - 10^4 \text{ нм}^2$ и длиной 3–10 мкм размещались через этот зазор.

Следующие операции с вискерами выполнялись с помощью манипуляторов. Рисунок 3 (b) демонстрирует приближение нанопинцета к нужному вискеру. Когда между губками актюатора оказывается вискер, нанопинцет нагревается. Это приводит к сжатию губок, и вследствие этого захват вискера - рис. 3 (с). После переноса нанопинцета с захваченным вискером к подложке, поэтому он пересекает зазор (рисунок 3 (d)), ток выключается, происходит охлаждение и губки пинцета открываются.

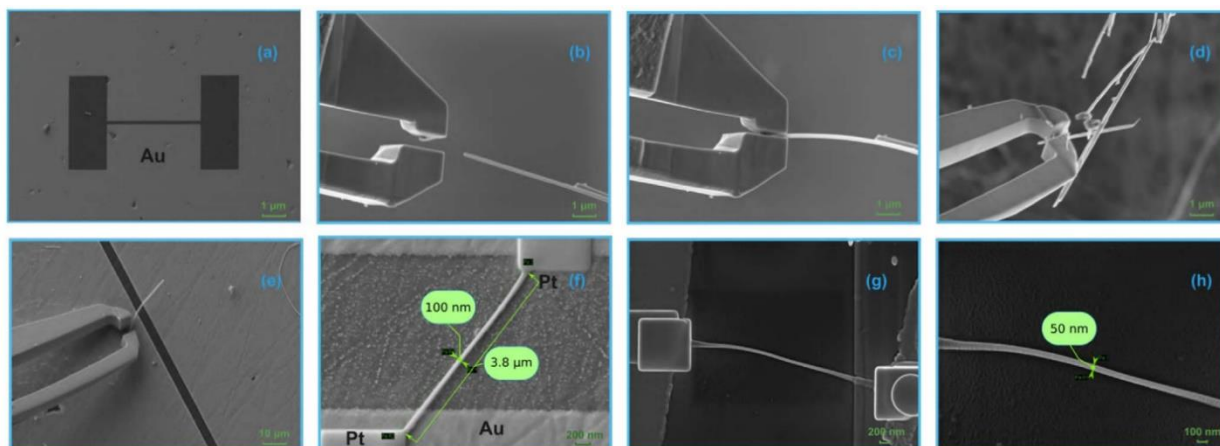


Рис. 48. Подложка с зазором на пленке золота, подготовленная для последующего размещения образцов, (а). Перемещение открытого композитного наноактюатора к одному из специально отобранных ультратонких вискеров NbS_3 (б). Захват нитевидного кристалла NbS_3 наноактюатором (в), перенос нановискера (d) и позиционирование (е) нитевидного кристалла на подложке. Готовая наноструктура вискера с платиновыми контактами (е) - (з).

Методы локального осаждения платины, индуцированного электронным или ионным пучком, были использованы для получения электрических контактов между нановискерами и золотыми участками, что показано на рис. 48 (f) - (h). Этот метод позволяет локальным осаждением металлических пленок микронной площади непосредственно на пересечении вискера и области золота. Стоит отметить, что в процессе осаждения под ионным пучком поверхностный слой вискеро́в аккуратно очищается, а вискеры дополнительно прижимается к области золотого контакта. Таким образом были получены надежные омические контакты.

Рис. 50 демонстрирует эффект ВЗП, что говорит о хорошем качестве полученных образцов методом трехмерного манипулирования с применением композитного нанопинцета на основе сплава Ti_2NiCu с ЭПФ.

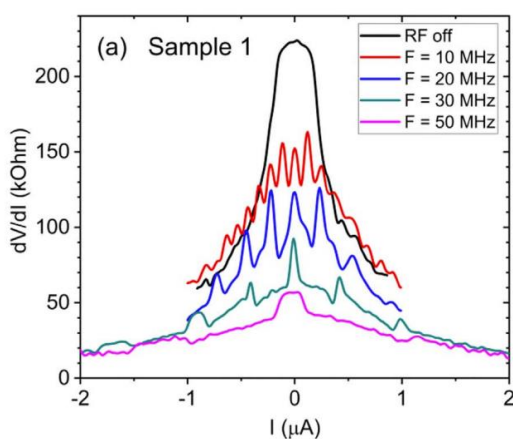


Рис. 50. Зависимость дифференциального сопротивления от тока, протекающего через вискер NbS_3 с / без ВЧ-облучения при частотах 10, 20, 30 и 50 МГц.

Глава 3. Термоупругий мартенситный фазовый переход и эффект памяти формы в сплаве Ti_2NiCu на наномасштабе

3.1 Обратимые термоуправляемые деформации композитов с субмикронной и нанометровой толщиной активного слоя

Для экспериментальной оценки критического размера образца сплава, при котором перестает проявляться ЭПФ, из ленты сплава Ti_2NiCu , псевдопластически растянутой до значений деформации $\varepsilon_0 \approx (2-2.5) \%$, изготавливались биметаллические композиты методами селективного травления фокусированным пучком ионов галлия и ионно-стимулированного осаждения слоев платины в ионном микроскопе FEI Strata FIB 201. Толщины h слоев сплава Ti_2NiCu и Pt в каждом образце были примерно равны и находились в диапазоне от 1 мкм до 30 нм, а длина композитных микроструктур L – от 30 до 1 мкм при ширине 1–3 мкм. Образцы композитов имели приблизительно одинаковые пропорции, но различались масштабом размеров.

На рис. 51 показаны микрофотографии образцов композитов, полученные в ионном микроскопе FEI Strata FIB 201. На рис. 51 а–51 г образцы показаны в мартенситном состоянии – при комнатной температуре ($T < M_f$), на рис. 51 д–51 з – в аустенитном состоянии при температуре $T > A_f$. Обратимая деформация образцов при $h \gg 100$ нм (рис. 51 а, б, в, д, е, ж) отвечает приближенно деформации крупногабаритных композитов. Форма искривленной поверхности композита описывается дугой окружности радиуса R . При этом относительная деформация слоев композита ε и прогиб конца композита λ могут быть определены по известным формулам (см. Раздел 2.2.3).

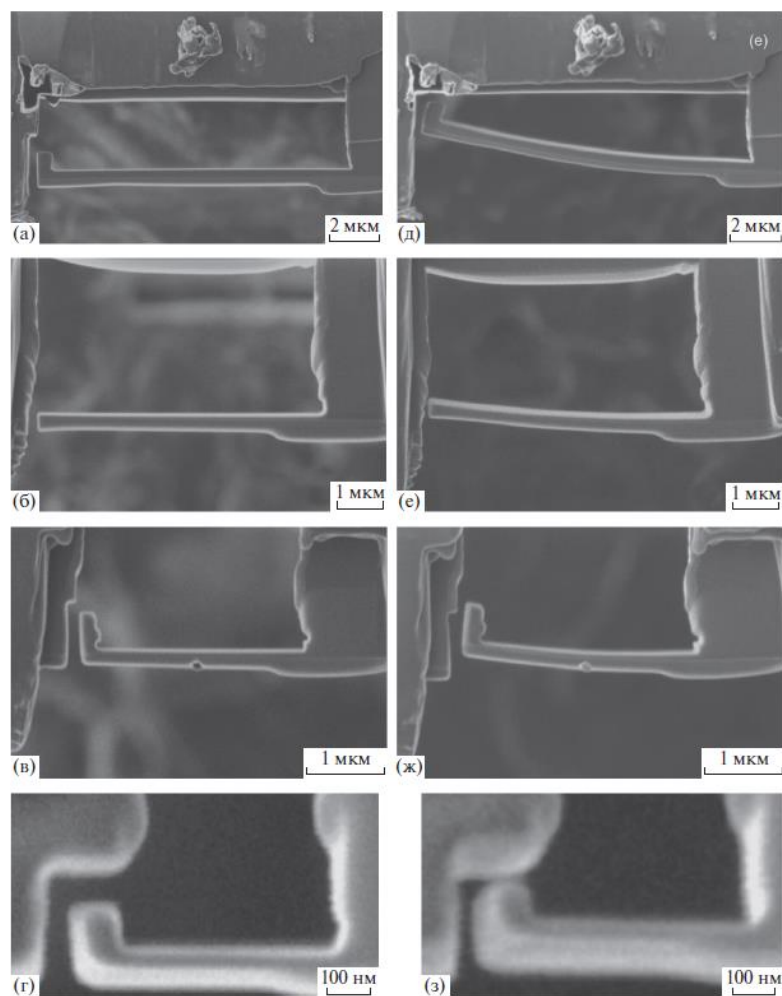


Рис. 51. Микрофотографии образцов композита Ti_2NiCu/Pt в мартенситном состоянии при комнатной температуре (а, б, в, г) и в аустенитном состоянии (д, е, ж, з).

На рис. 52 представлен график зависимости относительной деформации композита от толщины активного слоя сплава, рассчитанной по экспериментально полученным значениям $R(h)$ и $\lambda(h)$. Как видно, при толщине активного слоя композита менее 100 нм управляемая деформация резко ослабевает. В исследованной серии образцов самым миниатюрным образцом, в котором еще наблюдалась термоиндуцированная деформация, оказался образец с толщиной активного слоя $h = 80$ нм (рис. 51 г, 51 з). При длине композита $L = 1.5$ мкм прогиб его конца составляет величину менее 30 нм, а $\varepsilon \approx 0.23\%$.

Для выявления роли технологических и физических факторов, ограничивающих проявление ЭПФ, была проведена дополнительная серия

экспериментов, в которой методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучалась структура приповерхностного слоя поликристаллического быстрозакаленного сплава Ti_2NiCu , облученного пучком ионов, близким по параметрам тому, который применялся при изготовлении образцов композита. Поверхность образцов сплава была обработана бомбардировкой ионами галлия в установке FEI FIB Strata 201 с различными энергиями, токами пучка и при различных углах падения пучка на поверхность образца. Затем для исследования поперечного сечения образца в месте бомбардировки ионами изготавливались ламели для ПЭМ толщиной менее 100 нм на этой же установке с использованием методики, описанной в [125].

Рисунок 53 – ПЭМ-изображение поперечного сечения приповерхностного участка сплава, полученного при нормальном падении пучка ионов. Видно, что на поверхности кристаллического сплава (1) в результате воздействия ионов образуется тонкий слой (2), отделенный от кристаллического сплава четкой границей. Картины микродифракции электронов (врезка) указывают на аморфную структуру этого слоя сплава, образовавшегося в результате бомбардировки. Толщина аморфизованного слоя δ при нормальном падении пучка составляет 42 нм и снижается до 5 нм при касательном падении. При этом толщина аморфизованного слоя сплава слабо зависит от тока ионов при его варьировании в диапазоне 350–1000 пА. Увеличение энергии пучка ионов от 20 до 30 кэВ приводит к увеличению δ от 20 до 42 нм при нормальном падении пучка, в то же время δ практически не зависит от изменения энергии при касательном падении пучка ионов на поверхность образца и составляет 5–7 нм. При формировании композита методом селективного травления фокусированным ионным пучком в основном используется касательное воздействие пучка на обрабатываемую поверхность, поэтому в активном слое композита толщина аморфизованного слоя должна быть $\delta \approx 5-7$ нм с каждой из облучаемых сторон. Как показано выше, композитные структуры Ti_2NiCu/Pt демонстрируют обратимую

термоиндуцированную деформацию при уменьшении толщины активного слоя, по крайней мере, до 80 нм. Технология селективного ионного травления ионами галлия накладывает дополнительные ограничения на толщину активного слоя. При формировании композита из объема сплава на его поверхности образуется аморфный слой толщиной не менее 5 нм. Чтобы оценить критическую толщину проявления ЭПФ h_c , из толщины активного слоя ($h = 80$ нм) следует вычесть удвоенную толщину аморфизованного слоя сплава ($\delta = 5-7$ нм): $h_c < h - 2\delta$ нм.

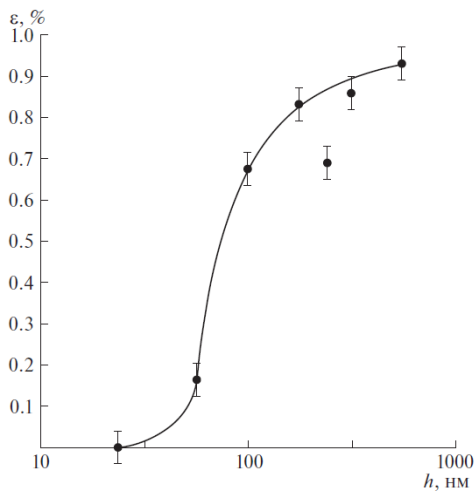


Рис. 52. Зависимость относительной деформации ϵ композита при мартенситном переходе от толщины h активного слоя из сплава с ЭПФ.

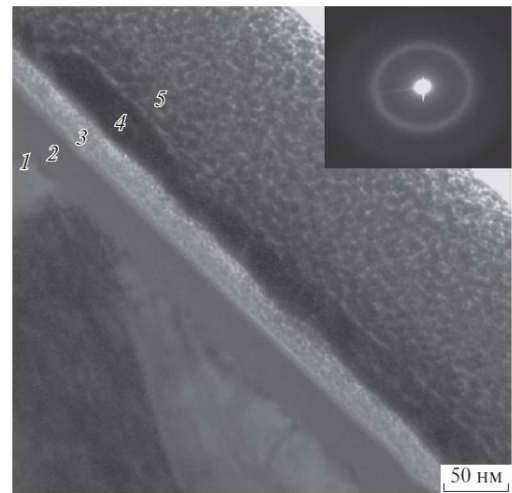


Рис. 53. Изображение поперечного сечения образца сплава Ti_2NiCu с термоупругим мартенситным переходом, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии: 1 – кристаллический слой сплава; 2 – аморфный слой сплава, образовавшийся в результате ионной бомбардировки; 3 – защитный слой золота, 4 – защитный слой алюминия, 5 – защитный слой платины. На врезке – картина микродифракции электронов от аморфного слоя сплава 2.

3.2. Экспериментальное исследование мартенситных превращений в клиновидных пластинках сплава Ti_2NiCu и $NiTi$ в зависимости от температуры и толщины пластинки

Цель настоящего раздела – изучить экспериментально, методом ПЭМ проявления термоупругого мартенситного перехода в клиновидных пластинках сплава $Ti_2NiCu/TiNi$ в диапазоне толщин 10...100 нм и в температурном интервале 100...400 К.

Сплав Ti_2NiCu для исследования был получен в аморфном состоянии в виде тонкой ленты толщиной около 40 мкм методом сверхбыстрой закалки

из расплава на вращающемся медном барабане. Аморфный сплав отжигали в печи на воздухе при температуре 500 °С в течение 4-6 минут. В кристаллическом состоянии сплав испытывает термоупругий мартенситный переход из кубической аустенитной фазы со структурой B2 в орторомбическую мартенситную фазу со структурой B19. Величины температур начала и конца прямого и обратного мартенситного перехода, использованных в данной работе образцов, составляют, соответственно: $M_s = 60$ °С, $M_f = 52$ °С, $A_s = 55$ °С, и $A_f = 64$ °С. Также, для исследования был использован эквиатомный сплав TiNi в виде тонкой фольги. Величины температур начала и конца прямого и обратного мартенситного перехода, использованных в данной работе образцов, составляют, соответственно: $M_s = 35$ °С, $M_f = 25$ °С, $A_s = 55$ °С, и $A_f = 65$ °С (рис 54).

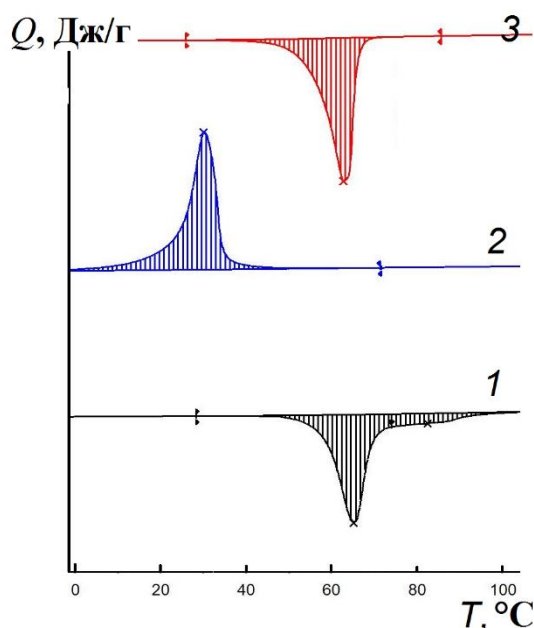


Рис. 54. Дифференциально-сканирующая калориметрия для образца TiNi.

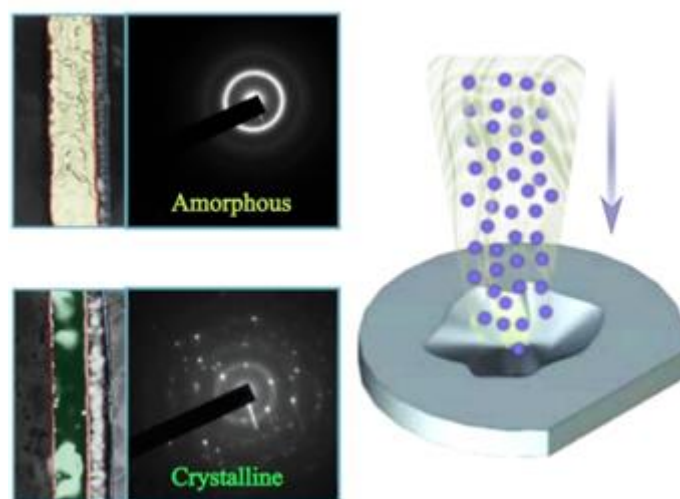


Рис. 55. Схема процесса формирования отверстия методом PIPS.

В процессе подготовки эксперимента образцы быстрозакаленной ленты и тонкой фольги, первоначально утонялись с помощью установки прецизионного ионного утонения - Precision Ion Polishing System (PIPS), GATAN Model 691 (JEOL, Япония) до появления отверстия с клиновидными краями (рис. 55, 63). Также, методом ФИП готовилась крос-

секция для ПЭМ по следующей методике: образец и медная сетка для монтирования ПЭМ образцов поперечного сечения помещаются в камеру дулучевой электронно-ионной системы – микроскопа на предметный столик; на изображении поверхности образца во вторичных или обратно-отраженных электронах определяется область интереса для последующего извлечения образца поперечного сечения из данного участка для анализа методом ПЭМ, область интереса выводится в точку эвцентрики; на выбранный участок поверхности с помощью газо-инжекционной системы (ГИС) с платиносодержащим газообразным реагентом $C_9H_{16}Pt$ и ФИП наносится защитный слой платины толщиной от 3 до 5 мкм для защиты приповерхностного слоя от воздействия ионного пучка высоких энергий при последующем изготовлении фольги; с двух сторон от помеченной слоем платины области интереса с помощью ФИП при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 2,5 нА по специальным прямоугольным шаблонам (Regular cross-section) вытравливаются углубления, между которыми формируется перемычка – заготовка будущего образца для ПЭМ (рис. 56); с помощью ФИП перемычка подрезается снизу, справа и слева (справа - со стороны противоположной стороне подвода микроманипулятора – не полностью); игла микроманипулятора приваривается к свободному углу заготовки (перемычки) с помощью ГИС путем напыления слоя платины, после чего дорезается правый край заготовки; с помощью микроманипулятора заготовка извлекается из массивного образца (рис. 57) и переносится на медную сетку для монтирования ПЭМ образцов поперечного сечения и приваривается с использованием ГИС слоем платины к одному из центральных зубцов медной сетки, после чего игла микроманипулятора отрезается от заготовки с помощью ФИП; заготовка утоняется ФИП до толщины от 50 до 100 нм, уменьшая плотность тока ФИП на финальных стадиях утонения до получения готового микрообразца-фольги (рис. 58); для снятия аморфизованного слоя, образованного под воздействием ионного пучка

при пробоподготовке готовый микрообразец - фольга сканируется ФИП при малых ускоряющих напряжениях (последовательно при 5 и 2 кВ) с двух сторон под углами -7° и -9° относительно поверхности фольги в течение 2 мин и 30 сек соответственно (рис. 59).

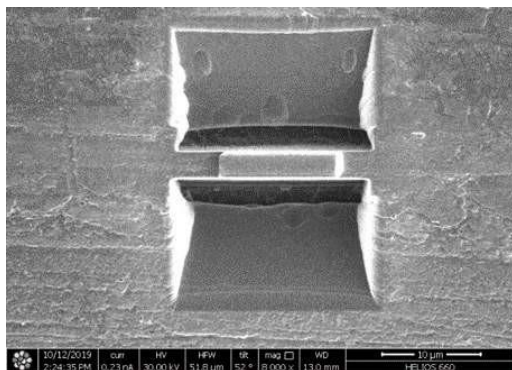


Рис. 56. Формирование крос-секции

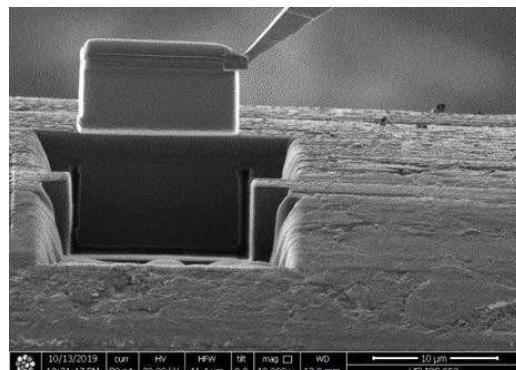


Рис. 57. Отделение образца иглой манипулятора Omniprobe.

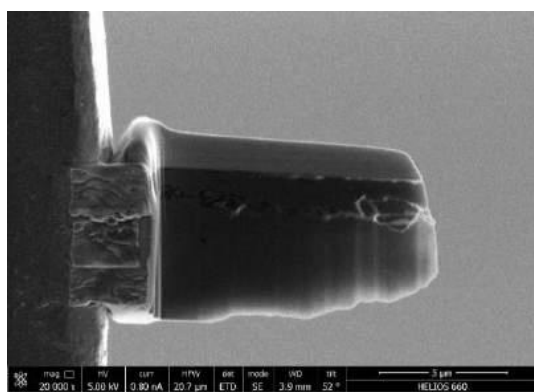


Рис. 58. Начало формирования клина Ni-Ti

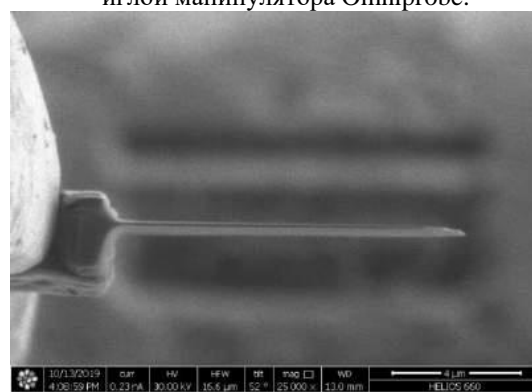


Рис. 59. Клин Ni-Ti на сеточке для ПЭМ

Затем с помощью ПЭМ высокого разрешения JEM-2100 (JEOL, Япония) с термостабилизирующей приставкой GATAN, изучалась кристаллическая структура отдельных локальных участков на просвет и в режиме дифракции в диапазоне температур 100...400 К. Изображения в ПЭМ на просвет (см. рис. 60-62) позволяют выявить на краю пластины эволюцию областей, занятых мартенситной и аустенитной фазой. Граница фаз различима по характерному рисунку двойников в мартенситной фазе.

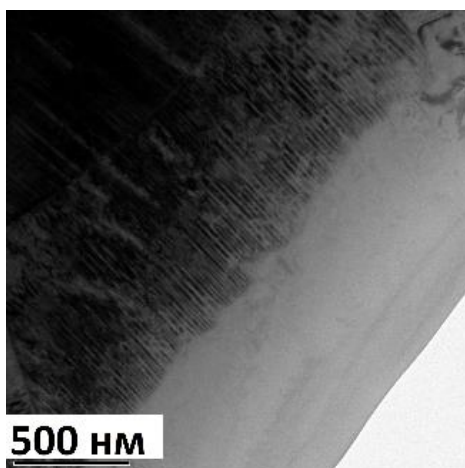


Рис. 60. ПЭМ-изображение клиновидного образца TiNi при комнатной температуре. Отчетливо видна граница перехода мартенсит-аустенит с остаточным аустенитом на краю.

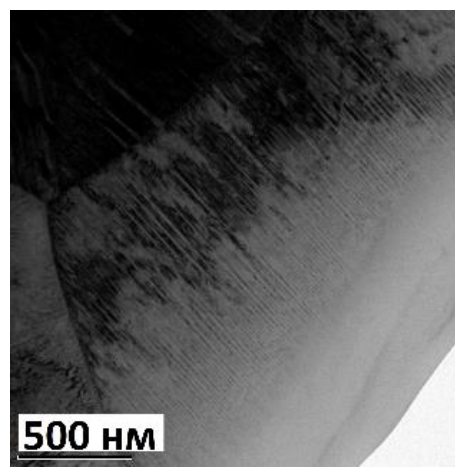


Рис. 61. ПЭМ-изображение клиновидного образца TiNi при температуре 100 К.

Для определения толщины клиновидной пластины в областях исследования в ПЭМ, при помощи метода ФИП был изготовлен образец поперечного сечения. Для предотвращения разрушений поверхности ионным пучком, образец предварительно покрывался защитной пленкой тантала, платины и золота. Полученный образец помещался в ПЭМ для изучения сечения и построения зависимости толщины клиновидной пластинки от расстояния до края (см. рис. 64). Также, для определения толщины пластины (рис. 67) использовался метод спектроскопии потерь энергии электронами (EELS). Эти два метода сравнивались и показали хорошее совпадение.

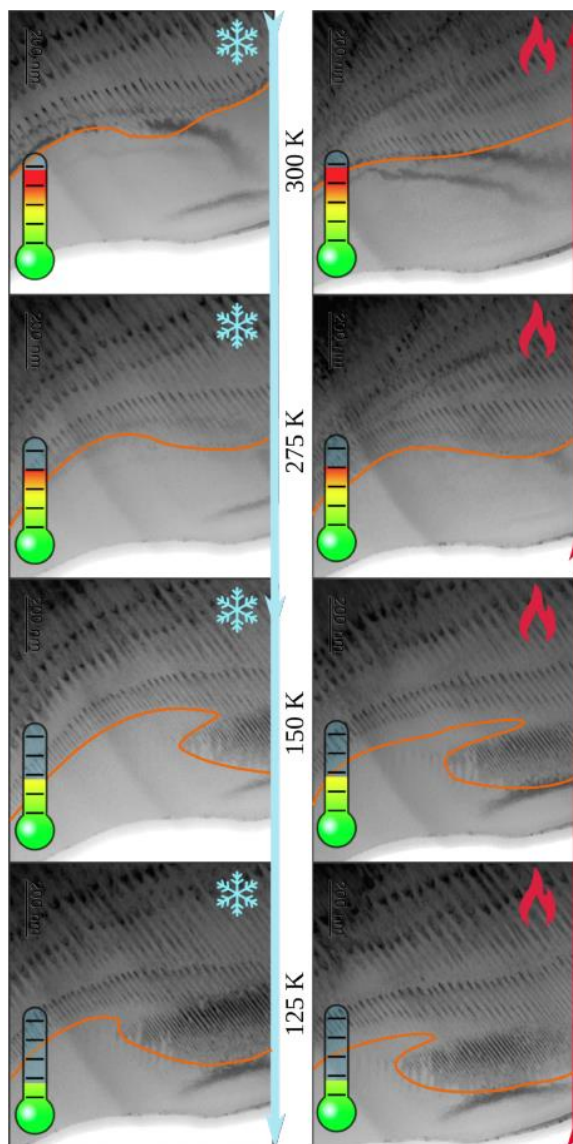


Рис. 62. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ в образце клина Ti_2NiCu , вблизи тонкого края образца при разных температурах. Граница перехода между фазами хорошо видна и обозначена красно-оранжевой линией. Синяя стрелка соответствует процессу охлаждения (символ снежинки), а красная стрелка указывает на процесс нагрева (символ пламени).

Используя всю совокупность данных был построен график зависимости температуры мартенситного превращения от толщины пластины, как показано на рис. 65.

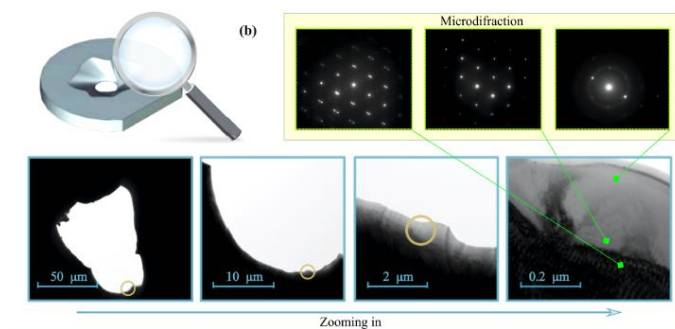


Рис. 63. Выбор исследуемой области в клиновидной пластине, а также микродифракция от различных участков клина.

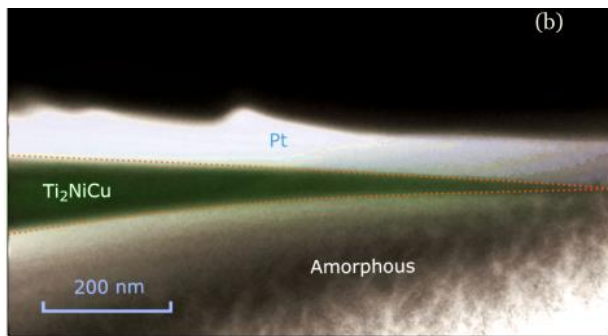


Рис 64. Методика определения толщины клиновидной пластины образца путем изучения в ПЭМ ее сечения, выполненного методом ФИП. Темная область в верхней части фото над клиновидным образцом – защитная пленка.

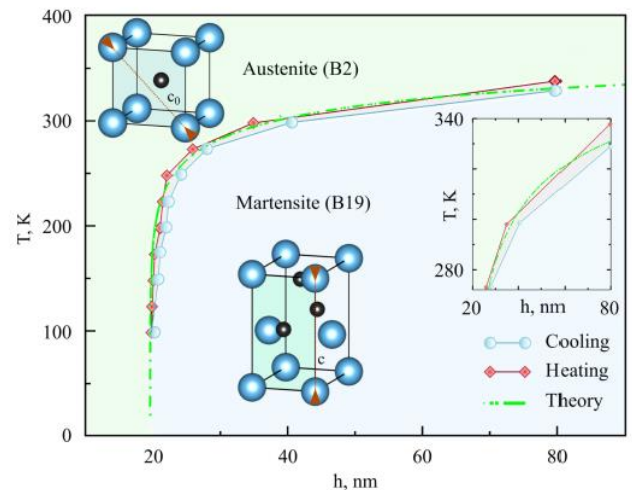


Рис. 65. Зависимость температуры мартенситного превращения от толщины пластины как для охлаждения, так и для нагрева. Пунктирная зеленая линия представляет собой теоретический расчет методом дислокационно-кинетического подхода.

На рис. 62 представлен набор микрофотографий, полученных с помощью ПЭМ на одном и том же участке, вблизи края образца при различных температурах. Граница перехода видна достаточно четко на всех изображениях, кроме тех случаев, когда фотография получена при температуре выше температуры окончания обратного перехода - A_f для объемного образца, и на ней полностью отсутствует мартенсит. На рис. 62 обращает внимание тот факт, что граница движется при снижении температуры, приближаясь к краю, то есть к области минимальной толщины пластины. Отметим, что при нагреве, движение происходит с некоторой задержкой, и если при охлаждении фронт мартенситного перехода останавливается при $T = 150$ К, то при нагреве, сначала движение не происходит, оно начинается только при $T = 220$ К. Это поведение можно объяснить, тем, что мартенситный переход первого рода имеет гистерезис. При изменении направления температуры с охлаждения на нагрев, движение границы фазового перехода начнется только после некоторого перегрева, необходимого для достижения потери устойчивости невыгодной, в данном случае низкотемпературной фазы – мартенсита.

Для того, чтобы убедиться, что лишенная мартенситных двойников область пластины с толщиной порядка несколько десятков нанометров, находится именно в аустенитной фазе, при помощи ПЭМ проводилось исследование микродифракции в локальных участках (рис. 63). Микродифракционные картины однозначно доказывают, что часть области вблизи края пластины действительно является аустенитной фазой, несмотря на то, что аустенит в объемном образце сплава исчезает при температурах значительно ниже $M_f = 337$ К. Более того, вблизи края переход не наступает вообще даже при $T = 100$ К. Поскольку движение фронта останавливается еще раньше, при $T = 150$ К, то можно предположить, что фазовый переход в столь тонких областях пластины вообще подавлен.

Обобщенные результаты, полученные в ПЭМ и подтвержденные картинами микродифракции, приведены на графиках (рис. 65, 66). График зависимости температуры термоупругого мартенситного перехода от толщины пластинки имеет гистерезисный характер. Один и тот же участок образца на краю пластины, который был при комнатной температуре в аустенитном состоянии, при охлаждении переходит в мартенситное состояние при некоторой температуре T_1 , а возвращается в аустенитное состояние при температуре $T_2 > T_1$. Этот характерный гистерезис, очевидно можно отнести к внутренним свойствам фазового мартенситного перехода первого рода.

Из графика на рис. 65, 66 видно, что зависимость температуры перехода от толщины имеет характер критической точки. При уменьшении толщины образца от 80 до 20 нм температура снижается до 150 К, а затем резко падает, и дальнейшее охлаждение не вызывает расширения области мартенситной фазы. Часть образца так и остается в аустенитной фазе. Можно предположить, что дальнейшее охлаждение не приведет в этих участках к образованию низкотемпературной фазы.

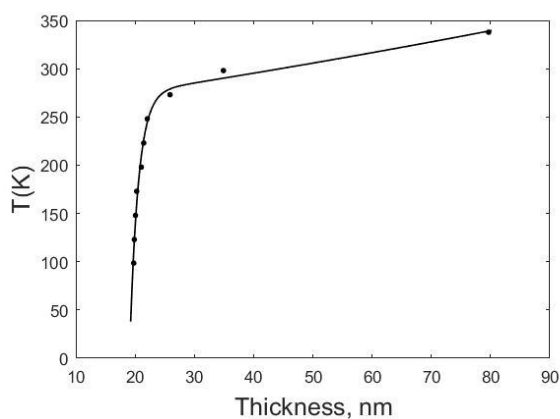


Рис. 66. График зависимости температуры мартенситного перехода от толщины пластины сплава TiNi при охлаждении.

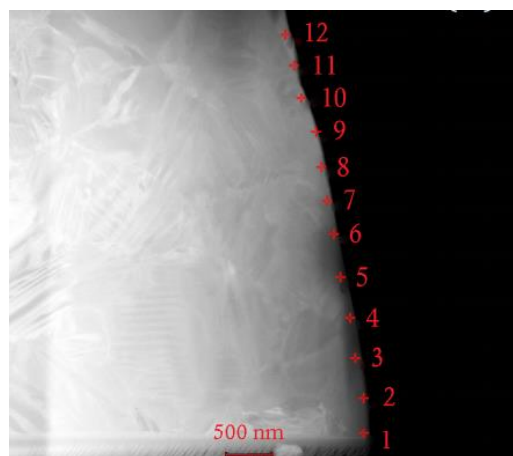


Рис. 67. Определение толщины методом EELS.

3.3 Метод теории функционала плотности (DFT)

Расчет полной энергии электронных свойств и оптимизация кристаллической структуры были произведены при помощи программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [126, 127]. Ввиду того, что общий вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, используются приближения. В настоящей работе было использовано обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation). Для данного метода существуют различные удачные параметризации, которые увеличивают точность приближения. Была применена параметризация GGA-PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof) [128]. Для расчета электрон-ионных взаимодействий использовался метод присоединенных плоских волн [129] в комбинации с методом псевдопотенциалов. При расчётах полной энергии кубической и орторомбической фазы Ti_2NiCu для неприводимой части зоны Бриллюэна использовались разбиения по К-точкам методом Монкхорста-Пака и размером $5 \times 5 \times 5$ и $4 \times 5 \times 5$, и $9 \times 9 \times 9$ и $7 \times 9 \times 7$ для TiNi, а для вычисления энергии образования поверхностей в кубической и орторомбической фазах размером размером $4 \times 4 \times 1$ и $5 \times 5 \times 1$ и $6 \times 6 \times 1$ и $5 \times 7 \times 1$ для TiNi. Энергия обрезания плоских волн составила 500 эВ. Были использованы периодические граничные условия. Для вычисления поверхностной энергии в расчетной ячейке была добавлена область вакуума размером 20 Å. Динамическая

релаксация атомов проводилась до тех пор, пока сходимость по полной энергии системы не становилась меньше 10^{-6} эВ. Критерий сходимости сил для всех атомов составлял 0,05 эВ/ Å. Ячейка задавалась по параметрам, указанным в Разделе 1.1.

Для объемного образца сплава как Ti_2NiCu (рис. 68) так и $TiNi$ (рис. 69), мартенсит является более выгодным чем аустенит при низких температурах (табл. 2).

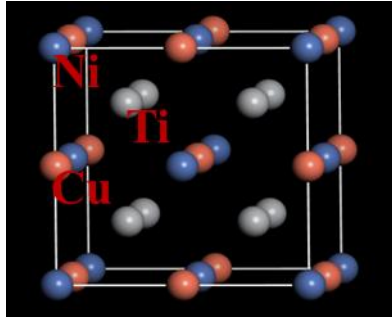


Рис. 68. Кубическая ячейка сплава Ti_2NiCu

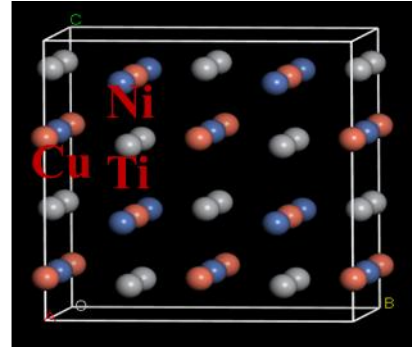


Рис. 69. Орторомбическая ячейка сплава Ti_2NiCu

		Energy (eV)	$E_{cubic} - E_{orthorhombic}$ (eV)
Ti_2NiCu	Cubic	-26.2001605	0.120068
	Orthorhombic	-26.3202285	0
$TiNi$	Cubic	-14.169384	0.055995
	Orthorhombic	-14.225379	0

Табл. 2. Результат расчета полной энергии на формульную единицу методом DFT как для Ti_2NiCu , так и для $TiNi$.

Для вычисления энергии образования поверхности в сплаве Ti_2NiCu (рис. 70 – рис. 72) сечения вдоль кристаллографического направления $[001]$ атомными плоскостями $NiCu$ и Ti для кубической фазы, а для орторомбической фазы – по два различных сечения атомными плоскостями $NiCu$ и Ti . Энергетически более выгодна оказалась поверхность (001) в аустенитной фазе с сечением атомами $NiCu$ - энергия образования 1,309 Дж/м².

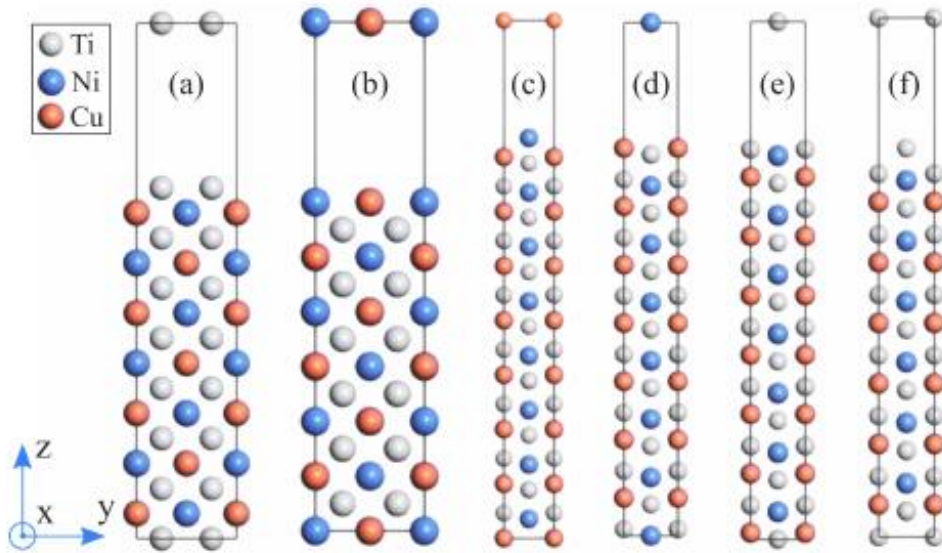


Рис. 70. Поверхностные структуры в сплаве Ti_2NiCu сечения вдоль кристаллографического направления $[001]$ атомными плоскостями $NiCu$ и Ti для кубической фазы, а для орторомбической фазы – по два различных сечения атомными плоскостями $NiCu$ и Ti .

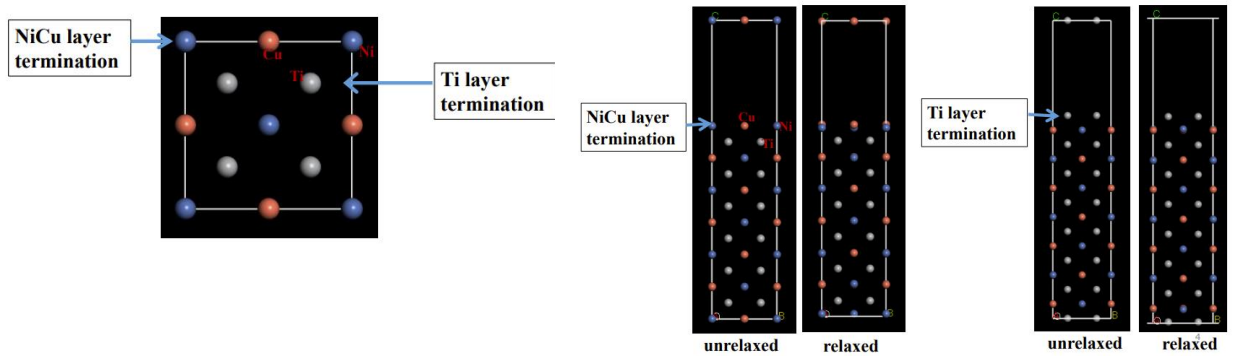
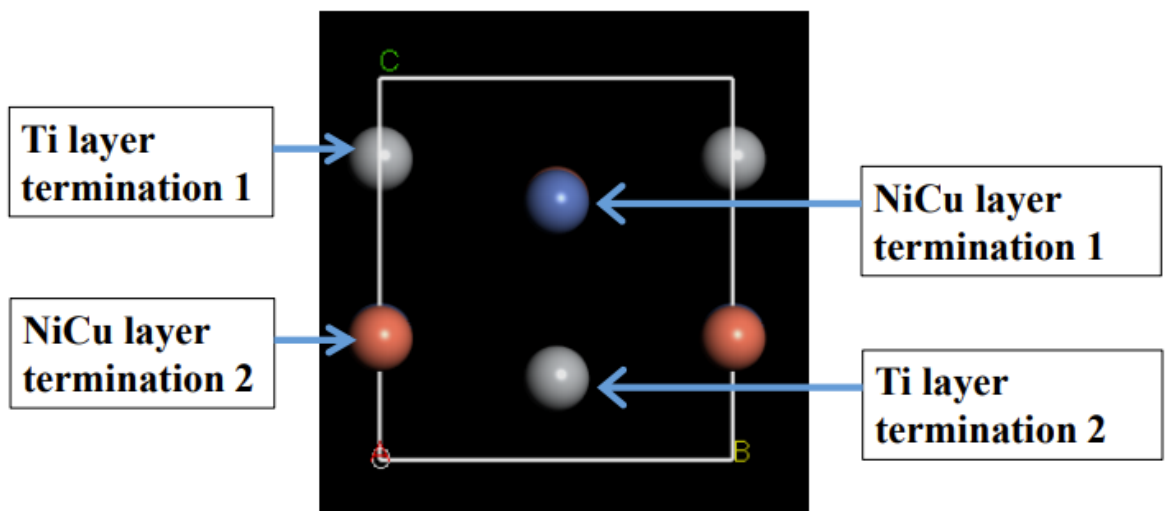
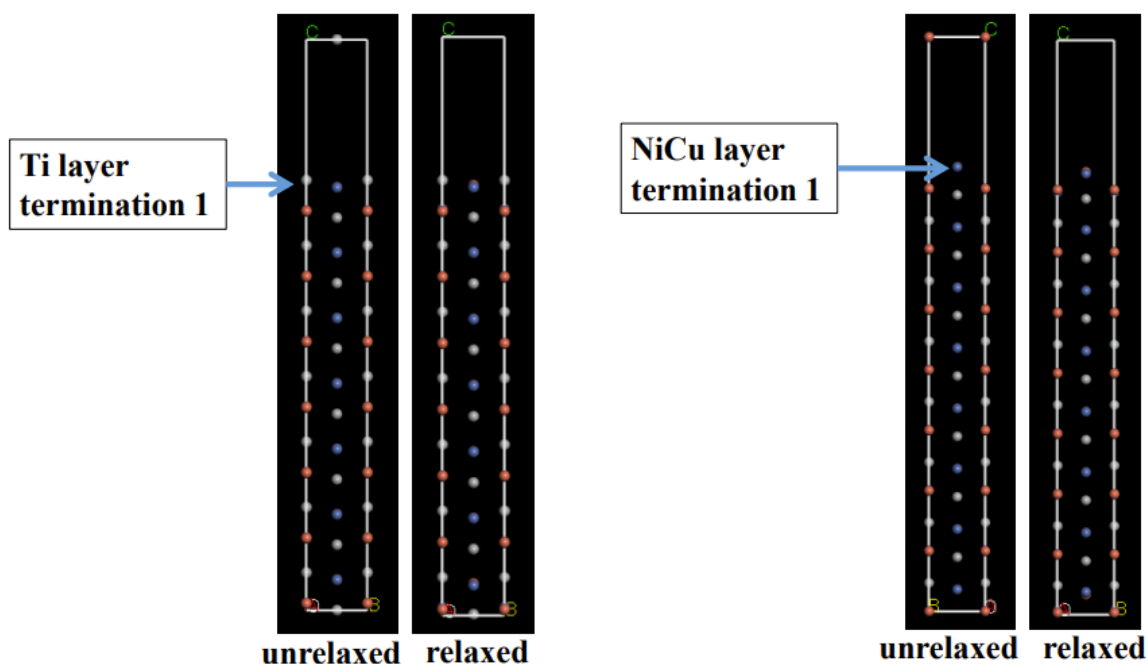


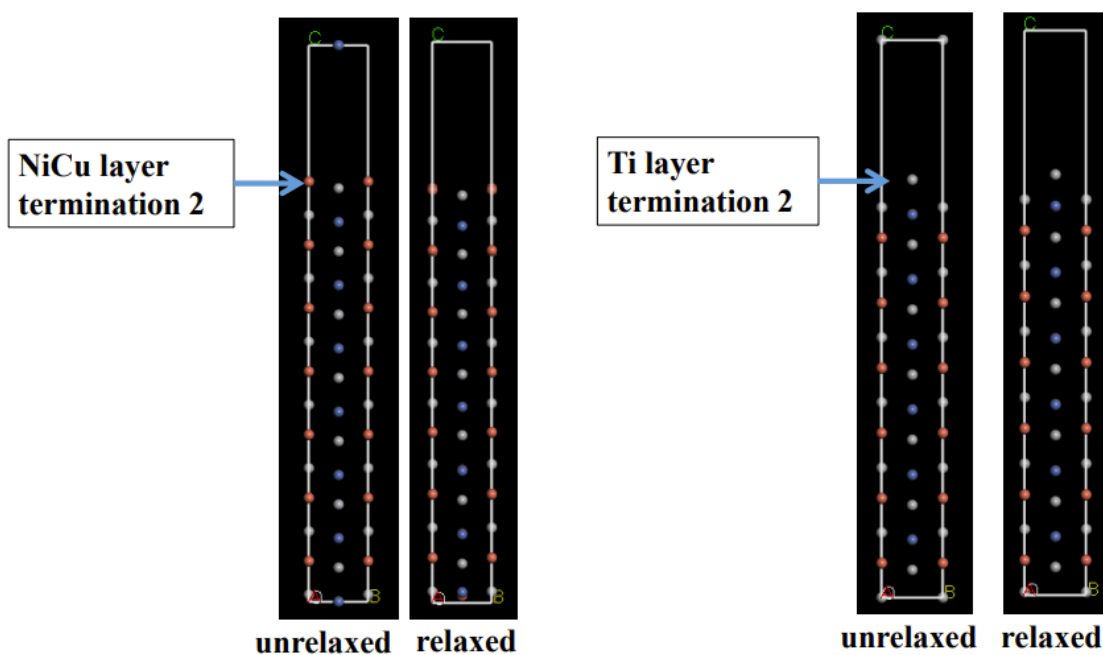
Рис. 71. Для поверхностной структуры кубической ячейке было использовано по два различных сечения атомными плоскостями – $NiCu$ и Ti .





6

Ti₂NiCu surface models for orthorhombic structure (martensite)



7

Рис. 72. Для орторомбической фазы было использовано по два различных сечения атомными плоскостями NiCu и Ti.

Для вычисления энергии образования поверхности в сплаве TiNi сечения вдоль кристаллографического направления [001] атомными плоскостями Ni и Ti для кубической фазы, а для моноклинной фазы – по два различных сечения атомными плоскостями Ti и Ni (рис. 73). Энергетически более выгодна оказалась поверхность (001) в аустенитной фазе с сечением атомами Ni - энергия образования 1,245 Дж/м² (табл. 3).

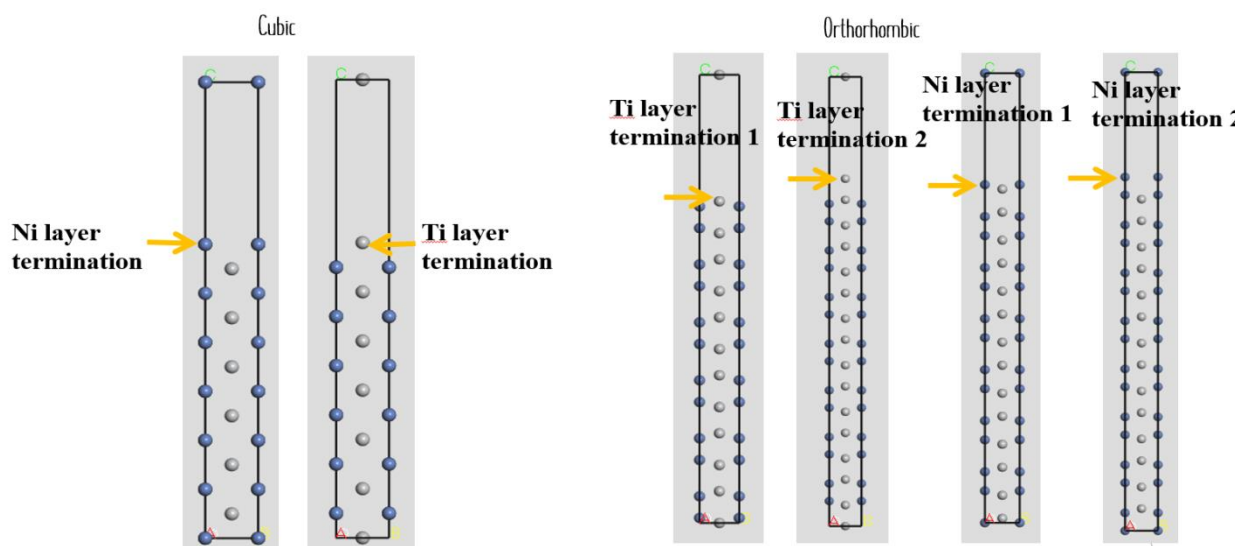


Рис. 73. Для вычисления энергии образования поверхности в сплаве TiNi сечения вдоль кристаллографического направления [001] атомными плоскостями Ni и Ti для кубической фазы, а для моноклинной фазы – по два различных сечения атомными плоскостями Ti и Ni

(001)	Structure	Termination	Surface energy (J/m ²)
TiNi	Cubic	Ti	2.533
		Ni	1.245
	Orthorhombic	Ti-1	1.532
		Ti-2	3.780
		Ni-1	1.814
		Ni-2	1.958

Табл. 3. Результат расчета энергии образования поверхности методом DFT для кристаллографического направления [001] сплава TiNi.

Вдоль направления [110] были использованы сечения атомной плоскостью TiNi как в кубической, так и в моноклинной фазе (рис. 74). Энергетически более выгодна поверхность (110) в аустенитной фазе с срезом сечением атомами TiNi с энергией, равной 1,392 Дж/м² (табл. 4).

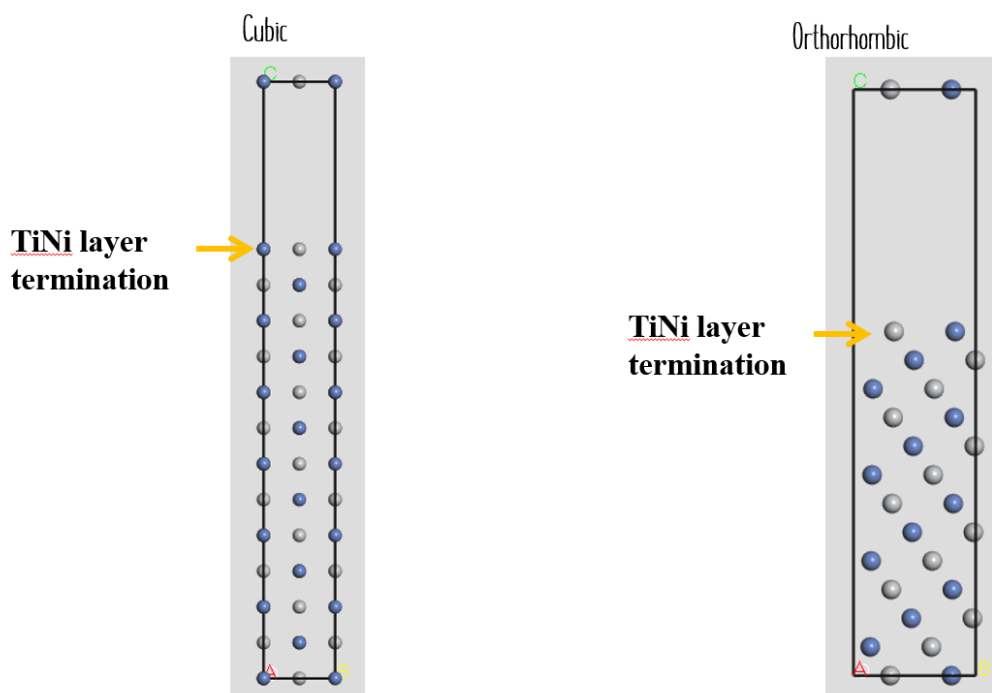


Рис. 74. Вдоль направления $[110]$ были использованы сечения атомной плоскостью TiNi как в кубической, так и в моноклинной фазе.

(110)	Structure	Termination	Surface energy (J/m²)
TiNi	Cubic	TiNi	1.392
	Orthorhombic	TiNi	1.844

Табл. 4. Результат расчета энергии образования поверхности методом DFT для кристаллографического направления $[110]$ сплава TiNi.

Вдоль направления $[111]$ для кубической фазы были использованы два различных сечения атомами Ti и по Ni, а в моноклинной ячейке сечения атомами TiNi (рис. 75). Энергетически более выгодна поверхность (111) в аустенитной фазе при сечении атомами Ni (энергия образования 1,449 Дж/м²), табл. 5.

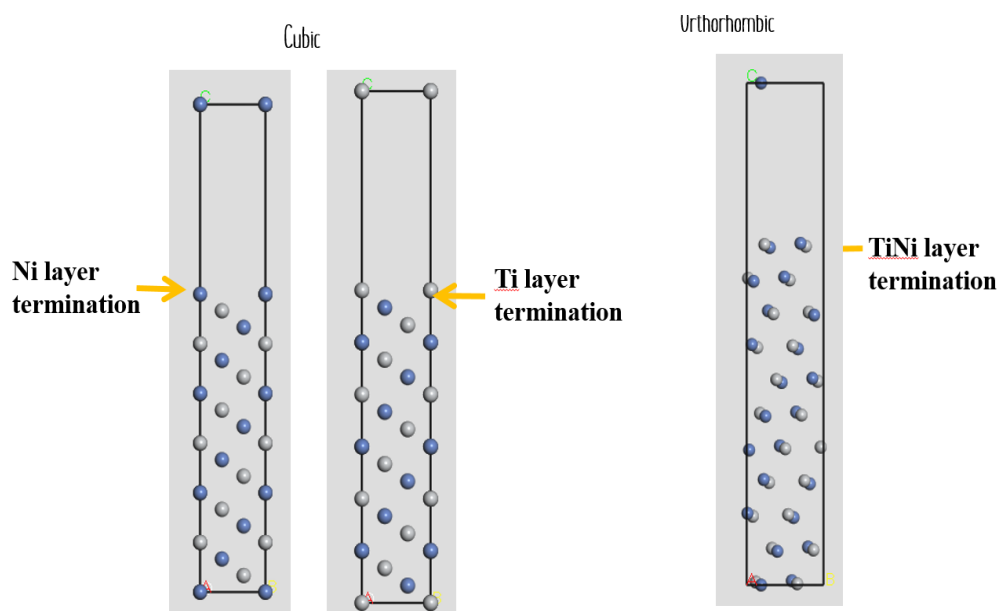


Рис. 75. Вдоль направления [111] для кубической фазы были использованы два различных сечения атомами Ti и по Ni, а в моноклинной ячейке сечения атомами TiNi.

(111)	Structure	Termination	Surface energy (J/m ²)
TiNi	Cubic	Ti	2.142
		Ni	1.449
	Orthorhombic	TiNi	1.639

Табл. 5. Результат расчета энергии образования поверхности методом DFT для кристаллографического направления [111] сплава TiNi.

Вдоль направления [122] были использованы два различных сечения для кубической фазы атомами Ti и Ni, а для моноклинной фазы – четыре различных сечения: по два сечения атомами Ti и Ni (рис. 76). Энергетически более выгодна поверхность (122) в аустенитной фазе с сечением атомами Ni (энергия образования 1,621 Дж/м²), табл. 6.

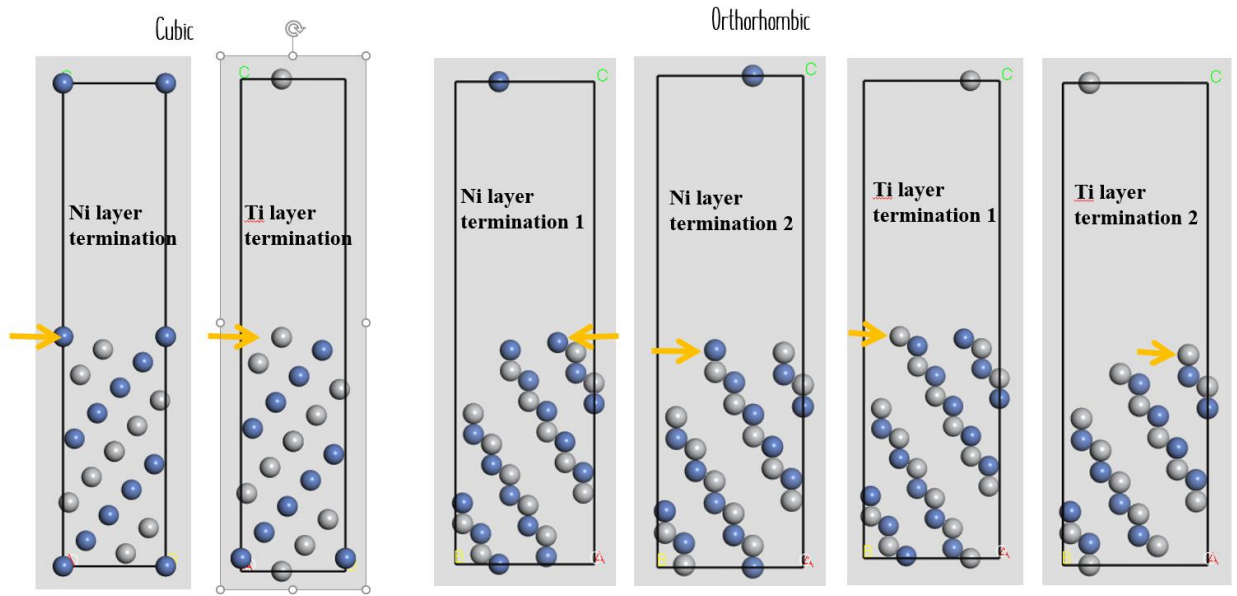


Рис. 76. Вдоль направления [122] были использованы два различных сечения для кубической фазы атомами Ti и Ni, а для моноклинной фазы – четыре различных сечения: по два сечения атомами Ti и Ni

(122)	Structure	Termination	Surface energy (J/m ²)
TiNi	Cubic	Ti	1.889
		Ni	1.621
	Orthorhombic	Ni 1	1.706
		Ni 2	1.839
		Ti 1	1.864
		Ti 2	2.092

Табл. 6. Результат расчета энергии образования поверхности методом DFT для кристаллографического направления [122] сплава TiNi.

Для воссоздания поверхностных эффектов полубесконечного образца, нами были использованы расчетные ячейки с шестью эквивалентными слоями. Позиции атомов в первых трех слоях были зафиксированы, что имитировало эффект объемного материала. В последующих трех слоях атомы были возвращены в состояние равновесия, что создавало эффект поверхностной перестройки. Формула для расчета поверхностной энергии для TiNi:

$$\sigma_{\text{TiNi}} = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{slab}}^{\text{total}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{TiNi}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} (N_{\text{Ni}} - N_{\text{Ti}}) \right] \quad (30)$$

где E_{slab}^{total} и E_{Ni}^{bulk} обозначает полную энергию полубесконечного и объемного материала соответственно, а N_Y и A представляют собой количество атомов Y ($Y = Ti, Ni$) и площадь сечения в моделируемой ячейки. Формула для расчета поверхностной энергии для Ti_2NiCu :

$$\sigma_{Ti_2NiCu} = \frac{1}{2A} \left[E_{slab}^{total} - \frac{1}{2} N_{Ti} E_{Ti_2NiCu}^{bulk} - E_{Ni}^{bulk} \left(N_{Ni} - \frac{1}{2} N_{Ti} \right) - E_{Cu}^{bulk} \left(N_{Cu} - \frac{1}{2} N_{Ti} \right) \right], \quad (31)$$

где E_{slab}^{total} и E_{Ni}^{bulk} обозначает полную энергию полубесконечного и объемного материала соответственно, а N_Y и A представляют собой количество атомов Y ($Y = Ti, Ni, Cu$) и площадь сечения в моделируемой ячейки.

3.4. Дислокационно-кинетическая теория

Для теоретического объяснения экспериментальных результатов, полученных в данной диссертации, предложен метод, аналогичный работе [130], но примененный для клиновидной пластины сплава Ti_2NiCu . Эта теория основана на применении к классическому термодинамическому подходу дислокационно-кинетической теории. Разность свободных энергий Гиббса двух фаз в точке перехода – это движущая сила мартенситного перехода, добавим к этому феноменологическое кинетическое уравнение для плотности дислокаций превращения. Кинетический подход гласит [130], что формирование мартенсита есть процесс самоорганизации объемов превращения зародыша, а само мартенситное превращение осуществляется за счет движения дислокаций превращения или мартенситных ступенек атомных размеров на межфазных границах. Микроскопический механизм роста мартенситных ламелей состоит в движении дислокаций превращения вдоль межфазной границы, вызывающем локальную перестройку решетки из аустенита в мартенсит, то есть мартенситный переход с этой точки зрения –

это бездиффузионная перестройка решетки [130]. С точки зрения физики, происходит анализ механизма формирования зародышей мартенситной фазы в аустенитной матрице и последующий рост мартенситных пластинок (ламелей).

Вывод всех формул взят из работ [130 – 133].

В рамках термодинамики изменение фазового состояния системы определяется изменением свободной энергии системы:

$$\Delta F(\varphi, T) = \Delta U_{12}\varphi + kT[\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi)] \quad (32)$$

$$\Delta U_{12} = U_1 - U_2$$

Минимизируя энергию $\Delta F(\varphi, T)$ находим, что объемная доля новой фазы изменяется с величиной ΔU_{12} и температурой как:

$$\varphi(T) = (1 + \exp \frac{\Delta U_{12}}{kT})^{-1} \quad (33)$$

Кинетическое уравнение выводится из уравнения сохранения общего вида:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} j = \Phi(\rho) \quad (34)$$

j – дислокационные потоки

Φ – функции, описывающие процессы размножения, аннигиляции и взаимодействия дислокаций друг с другом.

$$\varphi = \rho \lambda h_c \quad (35)$$

ρ – плотность дислокаций (ступенек) превращения, пересекающих единицу площади, h_c - высота ступеньки, λ - свободный пробег дислокации превращения между препятствиями.

Уравнение эволюции для плотности дислокаций превращения

(феноменологическое уравнение):

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = n_0 w v + \frac{v}{\lambda_m} \rho_1 - h_a v \rho_1 \rho_2 + \lambda_D v \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} \quad (36)$$

v – скорость дислокаций, n_0 - объемная плотность источников дислокаций превращения, λ_m и h_a - характерные расстояния аннигиляции мартенситных и аустенитных ступенек, λ_D – характерное расстояние размножения и диффузии дислокаций при их взаимодействии с дефектами решетки, t – время, x - координата в направлении, перпендикулярном габитусной плоскости

мартенсита, ρ_1 и ρ_2 – плотности мартенситных и аустенитных дислокаций (ступенек) превращения на межфазных границах.

Термодинамическая вероятность (интенсивность) процессов генерации дислокаций ($n_0 > 0$)

$$w(T) = \left(1 + \exp \frac{\Delta U_{12}}{kT}\right)^{-1} \quad (37)$$

При высоких температурах ($T > T_c$), вероятность экспоненциально мала и стремится к 1 при температурах $T < T_c$

При $\varphi_1 = \varphi = \rho_1 \lambda h_c$, $\varphi_2 = 1 - \varphi = \rho_2 \lambda h_c$, получаем кинетическое уравнение для объемной плотности мартенситной фазы:

$$\tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} = h_c n_0 \lambda^2 w(T) + \left(1 + \frac{\lambda}{h}\right) \varphi - \frac{h_a}{h} \varphi (1 - \varphi) + \lambda_D^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (38)$$

$\tau = \frac{\lambda}{v}$ – характерное время перемещения дислокаций превращения. Это уравнение описывает формирование пластинчатой структуры мартенсита.

А толщина пленки h ограничивает длину пробега дислокаций превращения.

$$3h\lambda^2 n_0 w(T_c) + 1 + \frac{3}{2} \left(1 + \frac{\lambda}{h} - \frac{1}{3} \frac{h_a}{h_c}\right) = 0, \quad (39)$$

$$w(T_c) = \left[1 + \exp \left(B \frac{T_c - T_{c0}}{T_{c0}}\right)\right]^{-1} \quad (40)$$

$$B = \frac{wq}{kT_c} \quad (41)$$

В итоге, получаем:

$$T(h) = T_c \left[1 - B \ln \frac{2k_0}{1 - \frac{k_a}{3}} + \frac{\lambda}{h}\right]^{-1} \quad (42)$$

$$k_0 = h_c \lambda^2 n_0 \quad (43)$$

$$k_a = \frac{h_a}{h_c} \quad (44)$$

$$w(h) = w_0 \left(1 + \frac{l}{h}\right)^{-1} \quad (45)$$

k_a – коэффициент аннигиляции ступенек разных знаков. k_0 и n – относительная и объемная плотность источников дислокаций. В этой зависимости, выражение перед логарифмом определяет влияние размерного фактора на термодинамику перехода, а выражение под знаком логарифма – на его

кинетику. Толщина нанопластины h влияет на фазовое равновесие системы аустенит-мартенсит, когда один из размеров зародышей мартенситной фазы w становится сопоставимым с толщиной пластины h .

Предположим, установившееся состояние, где не происходит изменение во времени. Это соответствует экспериментальным результатам, полученным в работе в каждой точке $T(h)$, где постоянный нагрев применялся в течение достаточно длительного времени, чтобы гарантировать, что мартенситный фронт не движется. Это соответствует статическим решениям кинетического уравнения ($\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$). Анализ этого решения был выполнен Малыгиным в деталях [130]. Данная работа направлена на установление соотношения между коэффициентами для определения критической температуры. Как следствие, возможно установить зависимость температуры от толщины пленки. В отличие от чисто термодинамического подхода, кинетический подход позволяет количественно объяснить эффект снижения температуры мартенситного превращения в зависимости от толщины пластины.

Границами клина являются барьеры для дислокации превращения и при небольших размерах ограничивает длину их свободного пробега λ . Соответствующие значения параметров критической температуры в свободном объеме $T_c = 310$ К, $k_a = 1.0$, $k_o = 0.22$, объем зародыша превращения $w = 4100$ нм³ и были выбраны так, чтобы соответствовать кривой $T(h)$, наблюдаемой в эксперименте (рис. 65).

Также, в рамках диссертации было показано, что теплота превращения (стандартная энтальпия) $q = 5,5 * 10^4$ Дж/кг, полученная в рамках дислокационно-кинетической теории, совпадает с теплотой превращения, полученной расчетом методом теории функционала плотности.

1 а. е. м. = $1,6 * 10^{-27}$ кг – атомная единица массы

Атомный вес $Ti_2NiCu = 2*47,8 + 63,5 + 58,7 = 217,8$

Атомная масса $Ti_2NiCu = 362 * 10^{-27}$ кг

Полная энергия превращения $(E_A - E_M) = 0,12$ эВ = $1,92 * 10^{-20}$ Дж

$$q = \frac{1,92 * 10^{-20} \text{ Дж}}{362 * 10^{-27} \text{ кг}} = 5,3 * 10^4 \text{ Дж/кг}$$

В рамках дислокационно-кинетической теории, можно сделать вывод о физическом смысле снижения температуры мартенситного превращения. Дислокации превращения генерируются источниками внутри или на поверхности кристалла. Здесь важна термодинамическая вероятность или интенсивность процессов генерации дислокаций. При высоких температурах вероятность экспоненциально мала, и равняется 1 при $T < T_c$. Толщина клина ограничивает длину пробега дислокаций превращения. При уменьшении размера кристалла, общая плотность источников дислокаций возрастает, а при низких температурах, термодинамическая вероятность процессов генерации дислокаций увеличивается, но при каком-то критическом размере, эта вероятность станет нулевой. Поэтому, при уменьшении толщины клина, температура перехода снижается и при достижении критической толщины в 20 нм, блокируется.

3.5 Термодинамический подход

С классической термодинамической точки зрения наблюдаемое поведение может быть объяснено балансом между различными энергетическими вкладками в энергию Гиббса (рис. 77). Рассматривая устойчивое состояние системы, может быть записано следующее выражение для перехода из аустенита в мартенсит как функция температуры T и толщины образца h :

$$G^{A \rightarrow M}(h, T) = \Delta G^{об} + \Delta E^{пов} + \Delta E^{гп}, \quad (46)$$

где $\Delta G^{об}$ – разница значений свободной энергии фаз в объемном образце, $\Delta E^{пов}$ – разница значений поверхностной энергии, $\Delta E^{гп}$ – энергия, затрачиваемая на создание новых границ раздела.

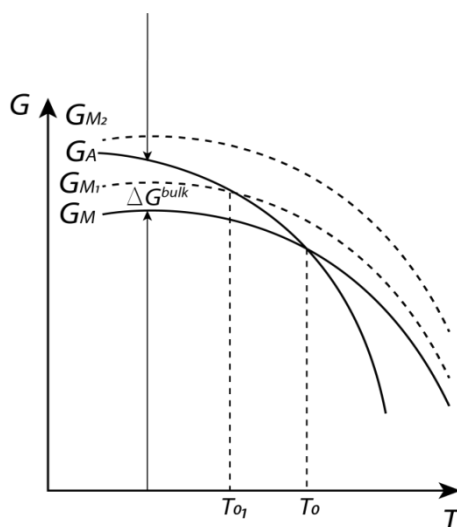


Рис. 77. Зависимость энергии Гиббса от температуры для объяснения мартенситного перехода с точки зрения термодинамики. При увеличении влияния поверхностных эффектов (уменьшении толщины нанопластины), температура ФП снижается, а при определенной толщине ФП в нанопластине вообще не произойдет (кривые для аустенита и мартенсита не пересекутся).

Если $\Delta G^{об}$ является основной движущей силой мартенситного превращения в объемном материале, то в нанопластинах сопоставимый вклад в $G^{A \rightarrow M}$ будут давать члены $\Delta E^{пов}$. Методом теории функционала плотности были рассчитаны значения поверхностной энергии кубической и моноклинной фаз TiNi для основных кристаллографических направлений: [001], [100], [111], [122], а также кубической и орторомбической фаз Ti₂NiCu. Из полученных значений следует, что при низких температурах в объемном образце энергетически более выгодна мартенситная фаза. Однако в нанопластинах в процессе охлаждения, в основном за счет поверхностных эффектов, сохраняется аустенит как энергетически более выгодная фаза. Это объяснение качественное, попытки объяснить данный размерный эффект количественно, основываясь на теории Гинзбурга-Ландау, потерпели неудачу [130]. В частности, для получения количественного объяснения, была построена феноменологическая модель превращения аустенита в мартенсит на дислокационно-кинетической теории [131].

3.6 Молекулярная динамика

Моделирование методом МД проводилось на основе модифицированного метода погруженного атома для вторых ближайших соседей с межатомным потенциалом, специально разработанным для системы TiNi [134]. Данный потенциал был разработан с целью точного воспроизведения фазового превращения, индуцированного температурой или механическим напряжением в эквиатомном сплаве NiTi. Этот потенциал воспроизводит фазовое превращение из фазы аустенита B2 в мартенситную фазу B19', а также фундаментальные физические свойства (структурные и термодинамические) соответствующих интерметаллидов. Все расчеты были выполнены с радиусом обрезания равным 5.0 Å, что больше, чем расстояние до второго ближайшего соседа в равновесной структуре B2 сплава NiTi.

Затем была проведена серия МД-моделирования с использованием кода LAMMPS [135] с шагом по времени 2 фс. Система была приведена к равновесию при температуре 500 К с использованием термостата Nose-Hoover [136, 137] и баростата Parrinello-Rahman [138]. Периодические граничные условия применялись по двум измерениям, в то время как вдоль третьего направления (ось Z) было введено искусственно пустое пространство, имитирующее вакуум. Во время моделирования продольные размеры ячейки, углы ячеек и положения отдельных атомов были полностью релаксированы. На первоначально сгенерированных ячеек был применен процесс минимизации энергии по позиции атомов методом сопряженных градиентов. Фазовое превращение во время охлаждения образца было исследовано путем проведения моделирования методом МД в изобарной среде при внешнем атмосферном давлении. От начальной температуры 500 К, температура постепенно снижалась до 25 К при скоростях охлаждения 0,5 К / пс. Каждые 100 шагов проводилась запись параметров моделируемой ячейки и координат атомов для анализа и наблюдения фазовых превращений.

Построение и визуальный анализ фазового состава был проведен методом полиномов Вороного [139], реализованного в программном пакете

OVITO [140]. Непосредственно на границах зерен и поверхностях пластин небольшая часть атомной структуры не была распознана в результате влияния поверхностных эффектов и из-за остаточных деформаций. На рисунках атомы, изображенные синим цветом, представляют собой аустенитную фазу B2, а красным мартенситную фазу B19`.

С атомистической точки зрения перед нами стоит задача теоретического количественного описания систем, содержащих от сотен тысяч до нескольких миллионов атомов. На данном этапе развития науки и техники, поставленная многочастичная задача численного описания полученных экспериментальных результатов, корректно может быть решена только лишь современным методом молекулярной динамики на основе межатомного потенциала, полученного машинным обучением. В то время, как методы, изложенные выше (см. раздел 3.3. «Расчет методом теории функционала плотности» и раздел 3.5 «термодинамический подход») дают лишь качественное описание, согласующееся с экспериментальными результатами. А феноменологическая теория, разработанная для описания подобных систем [141, 142] оперирует множеством «подгоночных» параметров. Более того, ключевым аспектом описания фазового перехода в рамках метода МД является создание корректного межатомного потенциала, посредством которого происходит переход от квантово-механического описания системы атомов к классическому.

В рамках метода МД, атомы рассматриваются как некие точечные объекты, взаимодействующие посредством классического межатомного потенциала. А межатомный потенциал конструируется методом машинного обучения на основе данных, полученных из первопринципных вычислений [143]. Таким образом, численная задача многократно упрощается – вместо решения уравнения Шредингера для огромного числа квантовых частиц (ионы и электроны) необходимо решить задачу взаимодействия классических частиц (атомов) друг с другом. Понято, что чем больше атомов мы будем учитывать, тем точнее будет решение, но обычно учитываются взаимодействие между

ближайшими соседями или в некотором удалении от каждого атома (так называемым «радиусом обрезания»).

Из Рис. 78 следует, что мартенситная фаза образуется в процессе охлаждения объемного образца и присутствует практически во всем объеме при низких температурах. Более того, доминирующее нарастание мартенситной фазы в объеме происходит практически мгновенно в рамках шкалы времени, используемой для моделирования процесса охлаждения. Полученные результаты для объемного образца резко отличаются от результатов, полученных в ходе моделирования пластины толщиной порядка 30 нм. Нарастание мартенситной фазы в объеме происходит более плавно по сравнению с объемным образцом на масштабах шкалы времени используемого для моделирования процесса охлаждения. Полученные результаты указывают на остаточную аустенитной фазу и ее распределение по всей толщине пластины при низких температурах (см. Рис. 79). Данная особенность является ключевым отличием от процесса образования мартенсита в объемном образце.

При толщине пластины $h_{cr} \sim 2$ нм (рис. 80) образование мартенситной фазы полностью блокируется, что качественно согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными и феноменологической моделью на основе дислокационно-кинетических уравнений. Однако, полученные результаты численного эксперимента количественно отличаются от экспериментальных на порядок. Это может быть связано с наличием различного рода дефектов в реальном эксперименте (в том числе, имплантированные ионы галлия и аморфизированная поверхность) и наличием конечной скорости охлаждения.

На Рис. 81 представлена зависимость полной энергии моделируемых пластин с различной кристаллографической ориентацией поверхностей. Впервые было показано влияние ориентации сечения на температуру фазового перехода в тонких пластинах TiNi. Данное поведение может быть объяснено как увеличение удельного вклада поверхностной энергии при уменьшении толщины пластин, что говорит о критической роли поверхностных эффектов при описании мартенситных превращений в тонких пластинах TiNi.

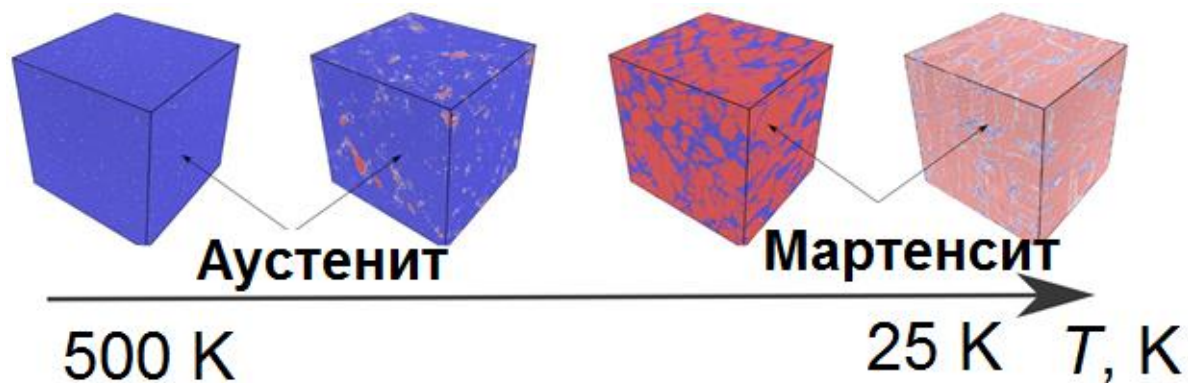


Рис. 78. Процесс охлаждения объемной аустенитной фазы TiNi, моделируемый с помощью пакета LAMMPS в рамках периодических граничных условий. Визуализация различных фаз выполнена с помощью метода анализа по полигонам Вороного. Формирование аустенитной фазы TiNi при моделировании с использованием периодических граничных условий вдоль осей x и y и конечных граничных условий вдоль оси z.

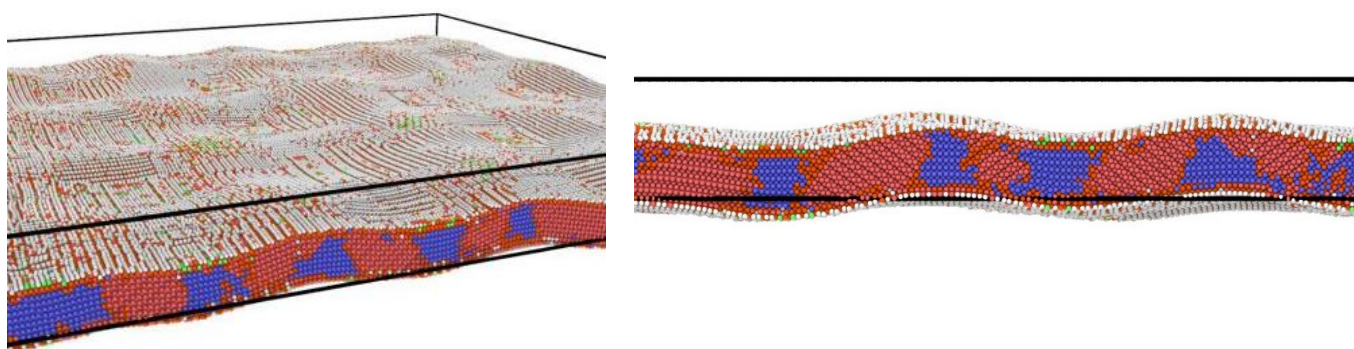


Рис. 79. Размер системы составляет 0.3×10^6 атомов.

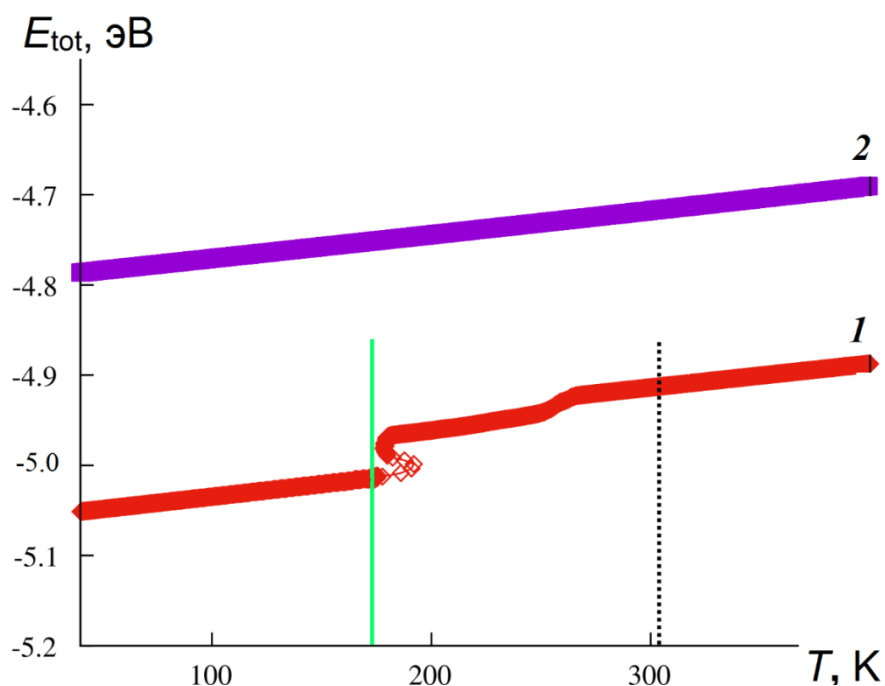


Рис. 80. Зависимость полной энергии на атом от температуры для пластины TiNi толщиной 10 (1) и 2 (2) нм, полученная методом молекулярной динамики

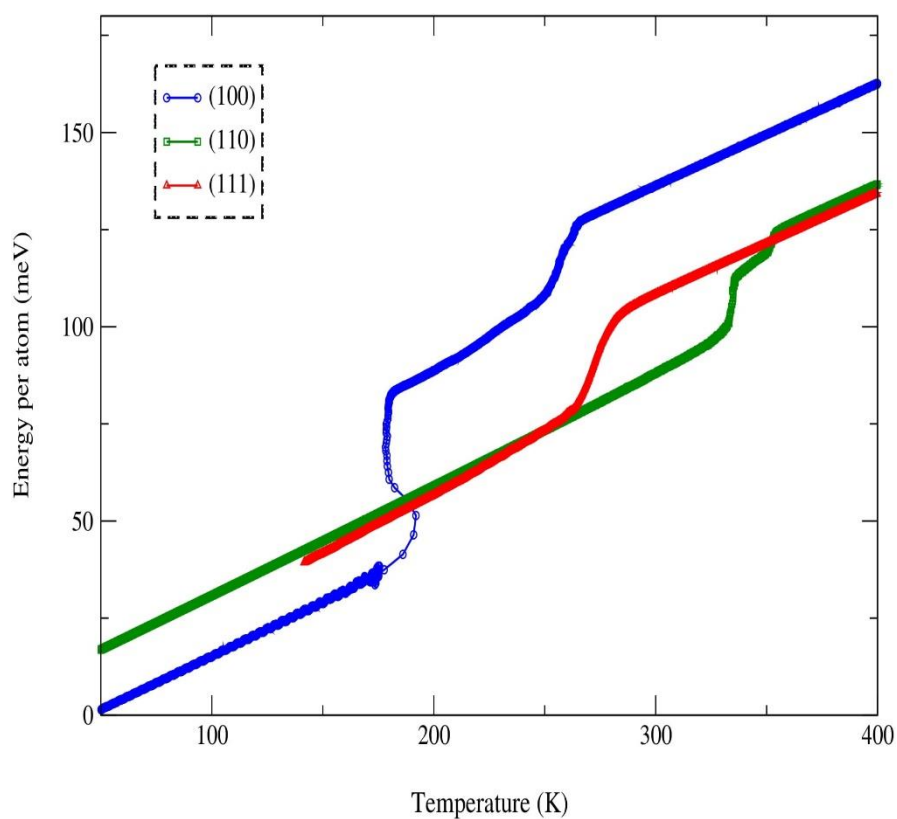


Рис. 81. Зависимость полной энергии от температуры в процессе охлаждения пластины TiNi с фиксированной толщиной $h \approx 25$ нм в пересчете на формульную единицу. Синие, зеленные и красные линии соответствуют пластинам, имеющим различные сечения вдоль кристаллографических плоскостей (100), (110) и (111) соответственно.

3.7. Исследование структуры и формы наноактюаторов в ПЭМ

Экспериментальное изучение минимального размера образцов сплава Ti_2NiCu с ЭПФ проводилось по следующей оригинальной методике: на первом этапе образцы композитов для изготовления нано-актюаторов изготавливались на установке фокусированного ионного пучка (ФИП). Из псевдопластически растянутой на 1 % быстрозакаленной ленты сплава Ti_2NiCu вдоль ее длинного края локальным травлением на установке ФИП вырезалась заготовка небольшого размера ($\sim 30 \times 10$ мкм) и переносилась на сеточку-держатель для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) с помощью нано манипулятора и надежно крепилась на рабочем зубце сеточки, используя платину, локально наносимую под ионным пучком (методом ионно-стимулированного осаждения платины из газовой фазы). Затем на установке ФИП, образец на сеточке (заготовка из ленты Ti_2NiCu) подвергался прецизионному травлению и утонению для придания необходимой формы конструкции. Изначально, толщина ленты была порядка 5 мкм (рис. 82 а). Заготовка путем равномерного травления с двух сторон, утонялась до толщины в несколько сотен нанометров, ионным пучком, направленным параллельно плоскости ленты (образец относительно направления пучка выставлялся торцом). На следующем этапе, формировались композитные биметаллические нано-актюаторы, в которых в качестве одного слоя выступает слой с ЭПФ, а другого слоя – аморфный слой, образующийся в результате переосаждения удаляемого материала (исходного слоя с ЭПФ). Для этого плоскость образца разворачивалась перпендикулярно ионному пучку для осуществления сквозного травления, чтобы сформировать прямоугольные пальцы биметаллического нано-актюатора. Процесс формирования нового аморфного слоя происходил контролируемо путем сквозного травления и перепыления рядом расположенного слоя сплава, используя режим

прецизионного нано травления с последовательным перемещением пучка по небольшой области формируемого сквозного окна от одного края стенки до другого со специально подобранной скоростью (рис. 82 б). Изображение полученных наноактюаторов в установке ФИП показано на рис. 82 в. Далее, образец опять выставлялся в торец и утонялся (дошлифовывался и полировался ионами с пониженной энергией в несколько киловольт) с двух сторон для формирования клиновидной формы на кончике актюаторов (рис. 82 г) для получения там минимальной толщины образца.

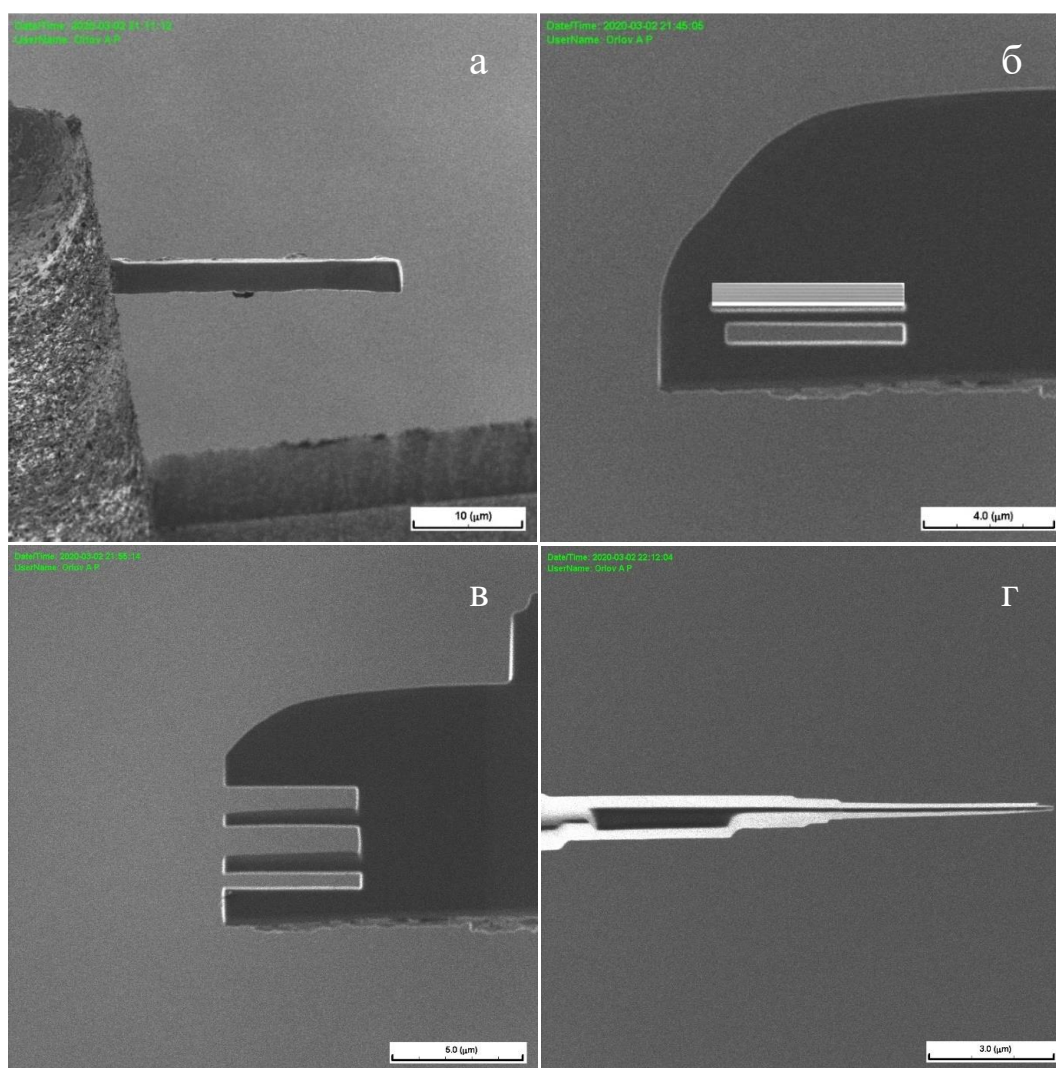


Рис. 82. Процесс изготовления нано-актюаторов. (а) Образец ленты Ti_2NiCu с ЭПФ с исходной толщиной ~ 5 мкм, прикрепленный на сеточке для ПЭМ. (б) Момент переосаждения аморфного слоя для формирования композитов. (в) ФИП-изображение полученных нано-актюаторов. (г) Дошлифовка образца для формирования кончика нанометровой толщины.

Полученные таким образом наноактюаторы изучались на установке ПЭМ. Впервые в ПЭМ при нагреве и охлаждении продемонстрирован

обратимый ЭПФ в композитных аморфно-кристаллических образцах Ti_2NiCu при одновременном наблюдении эволюции структуры мартенситных двойников и изменении формы (рис. 83). В эксперименте было четко зафиксировано механическое движение (прогиб) изготовленных наноактюаторов от изменения температуры, это небольшое относительное смещение показано на фотографиях, сделанных при двух крайних температурах, ниже и выше термоупругого фазового перехода сплава. В соответствии с формулой [122] (ϵ - относительная деформация слоев композита, λ - прогиб конца композита, форма искривленной поверхности композита описывается дугой окружности радиуса R , h – толщина слоя с ЭПФ)

$$\epsilon = \frac{4h}{3R}, \quad \lambda = \frac{3\epsilon L^2}{8h}. \quad (47)$$

При $\epsilon = 0.7$, прогиб актюатора $\lambda = 200$ нм, что соответствует экспериментальному значению прогиба актюатора. Микродифракционные картины (рис. 84) подтверждают мартенситную и аустенитную структуру нанослоя с ЭПФ. Также, из рис. 83 видно, что при нагреве исчезают мартенситные двойники.

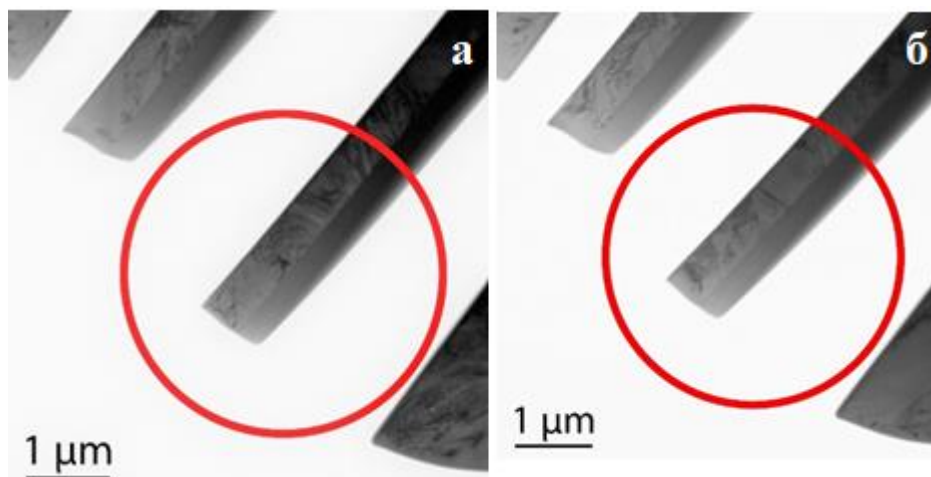


Рис. 83. *In situ* исследование структуры и формы наноактюаторов в ПЭМ при термоциклировании через температуру термоупругого фазового перехода. (а) наноактюатор при комнатной температуре (б) наноактюатор при температуре 98 С - выше A_f .

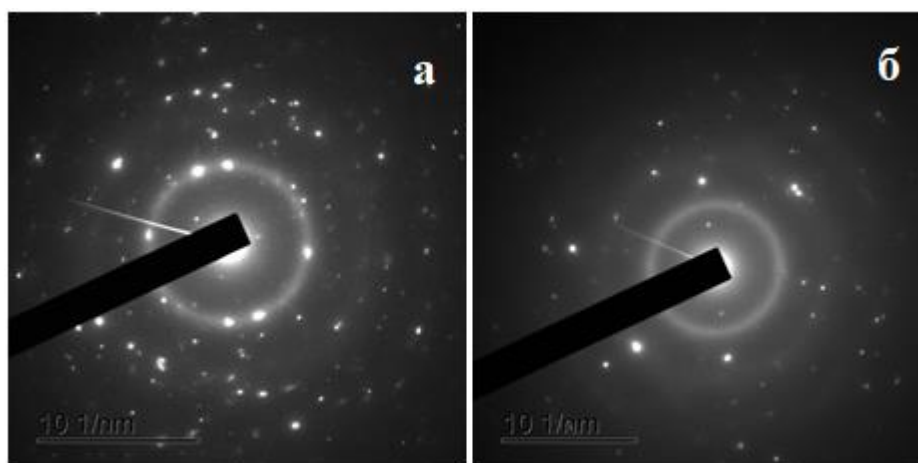


Рис. 84. Микродифракционная картина, соответствующая мартенситу (а) и аустениту (б).

Точная толщина нано-актюаторов была измерена методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и составила 23 нм на кончике, и 200 нм в середине актюатора.

Таким образом, использована новая схема для экспериментального изучения проявления термоупругого мартенситного фазового перехода и ЭПФ на наномасштабе размеров на основе слоистого композитного материала. Впервые *in situ* в ПЭМ изучено формирование фазового равновесия в нанобразцах аморфно-кристаллических композитов на основе сплава Ti_2NiCu и одновременно проявления ЭПФ.

Глава 4. Кинетика проявления термоупругого мартенситного перехода и ЭПФ в сплаве Ti_2NiCu

В настоящей главе представлены результаты экспериментов по изучению быстроедействия композитного актюатора на основе сплава Ti_2NiCu с ЭПФ. Нижняя консоль актюатора представляет собой композит, состоящий из слоя с ЭПФ и упругого слоя. При нагревании нижняя консоль изгибается и касается верхней части пинцета, т.е. происходит срабатывание актюатора. Нагревание осуществлялось джоулевым теплом при пропускании тока через актюатор.

Для реализации предложенной схемы нагрева наноактюатор был припаян к вольфрамовой игле, установленной на микроманипулятор Kleindiek. Другая вольфрамовая игла, установленная на второй такой же манипулятор, подводилась к актюатору, после чего достигалось касание иглой нижней части актюатора (рис. 85 а). Суммарное электросопротивление пинцета, подсоединенных к нему игл и подводящих проводов варьировалось в пределах от 20 Ом до 100 Ом в зависимости от качества контакта пинцета с нижней иглой. При протекании тока 4 – 11 мА в электронный микроскоп Crossbeam Neon 40 EsV наблюдалось смыкание губок актюатора, а при выключении тока – размыкание (рис. 85 а и 85 б). Схема эксперимента изображена на рис. 86.

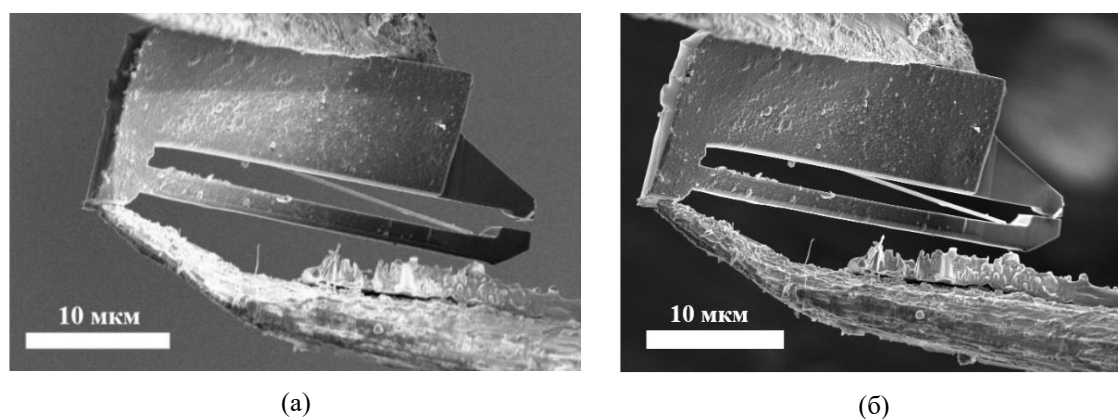


Рис. 85. Композитный наноактюатор в открытом (а) и закрытом (б) состоянии.

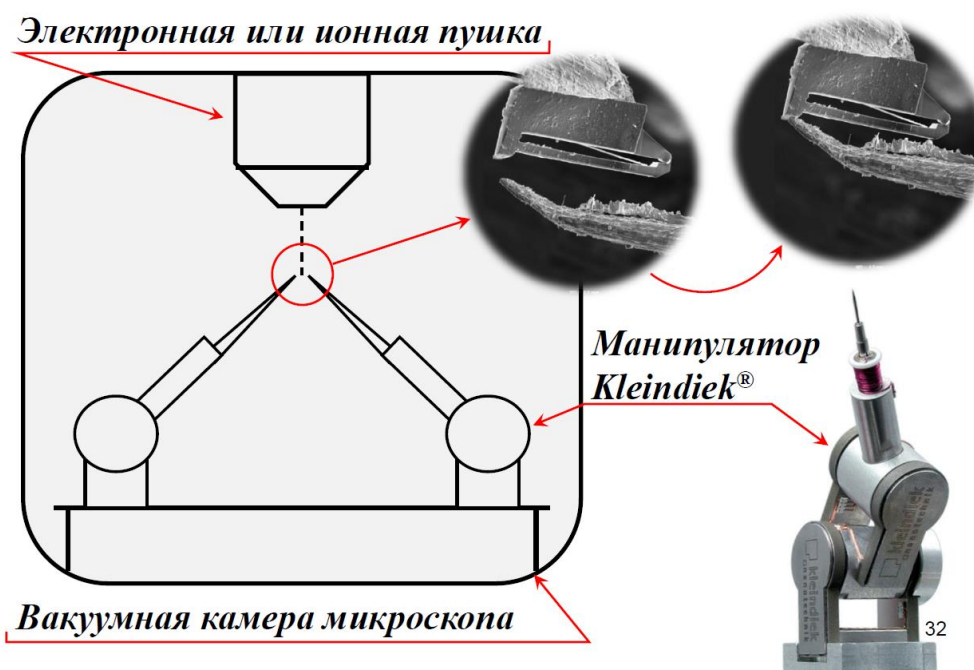


Рис. 86. Схема эксперимента.

Область развертки электронного луча была сужена до того, чтобы захватывать только губки актюатора (выделена зеленым прямоугольником на рис. 87). При этом срабатывание актюатора визуально было заметно при уменьшении длительности импульса до 5 мс (рис. 87 а). Дальнейшая оценка срабатывания актюатора по его изображению в электронный микроскоп при длительности импульсов тока менее 5 мс не представлялась возможной, так как время сканирования электронным лучом одного кадра изображения существенно превышало длительность импульса тока.

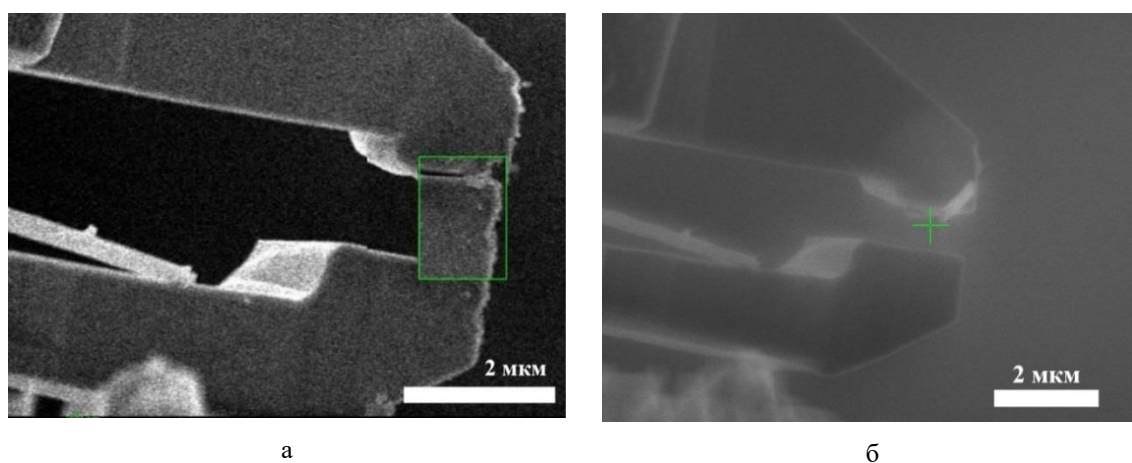


Рис. 87. Композитный наноактюатор. (а) – зеленый прямоугольник – область наблюдения в электронный микроскоп. Показан момент смыкания губок актюатора при подаче импульса тока длительностью 5 мс; (б) – зеленый крест – точка фокусировки электронного луча.

Для дальнейшей оценки срабатывания наноактюатора электронный луч был сфокусирован в область размером порядка единиц нанометров, изображенную крестом на рис. 87 б. Величина силы тока в электронном луче составила 1 нА. Луч попадал на предметный столик, установленный в камере микроскопа. Ток со столика протекал на «землю» через резистор 100 кОм, напряжение с которого усиливалось и поступало на вход цифрового осциллографа, работающего с частотой дискретизации 500 Мвыб./с. При подаче импульса тока происходил нагрев актюатора. Губки актюатора смыкались и перекрывали электронный луч. Сигнал от электронного пучка в этот момент снижался до нуля. Схема эксперимента изображена на рис. 88. Была получена серия графиков при подаче как одиночных импульсов тока, так

и серии импульсов. Длительности импульсов составляла от 200 мс до 100 мкс, что соответствует частоте от 5 Гц до 10 кГц. На рис. 89 показана осциллограмма временной зависимости импульсов тока (верхняя линия) и напряжения на нагрузочном резисторе (нижняя линия) для импульсов длительностью 200 мкс. Пример обработанной осциллограммы приведен на рис. 90 (а), он соответствует длине импульса в 500 мкс и частоте повторения импульсов 1 кГц, при этом хорошо заметно время запаздывания между импульсом активации и срабатыванием актюатора.

На частоте 1 кГц срабатывание актюатора визуально наблюдалось в виде размытого изображения нижней консоли актюатора в электронный микроскоп (рис. 90 б). Обнаружение срабатывания актюатора, определенное по прерыванию электронного луча, на частотах выше 1 кГц оказалось затруднительным, из-за электромагнитных наводок на канал электронного луча от переднего и заднего фронта импульса тока управления (на рис. 90 а показан обработанный сигнал после вычитания помехи). Однако, размытие нижней консоли визуально наблюдалось при увеличении частоты управляющих импульсов вплоть до 8 кГц (рис. 91 – 93) , что значительно превосходит рабочие частоты известных устройств с памятью формы [14].

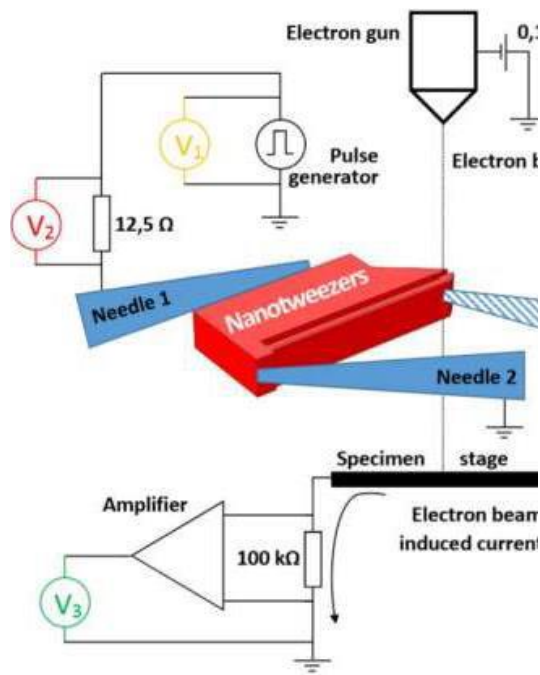


Рис. 88. Схема эксперимента по прерыванию электронного луча

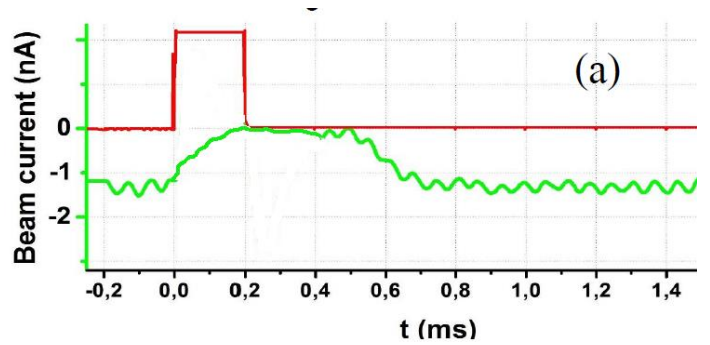
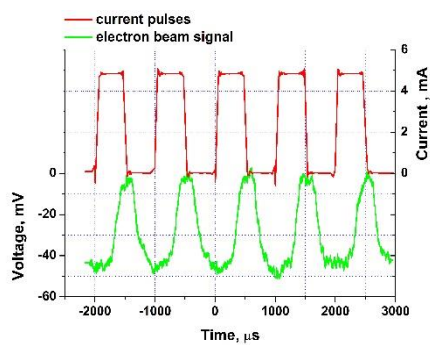
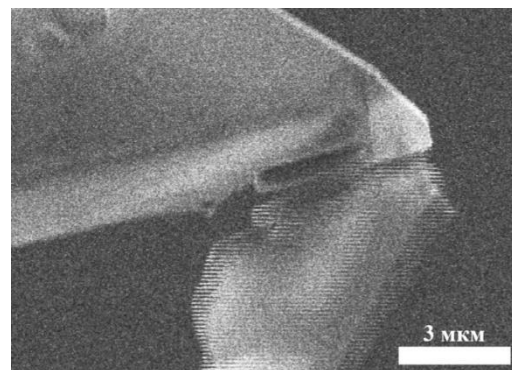


Рис. 89. Временная зависимость 200 мкс импульса электрического тока и сигнала от электронного пучка



а



б

Рис. 90. (а) – временная зависимость управляющего тока частоты 1 кГц (сверху) и отклик nanoактюатора (внизу); (б) – изображение nanoактюатора в электронный микроскоп при подаче управляющего сигнала с частотой 1 кГц.

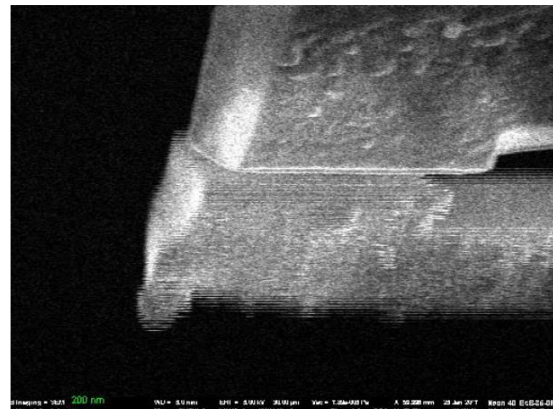
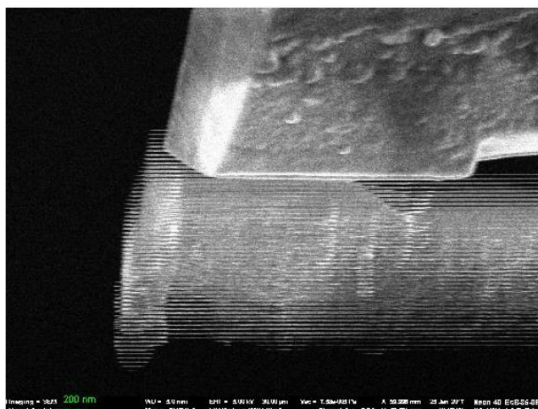


Рис. 91. Полное срабатывание актюатора.
Частота = 1 кГц

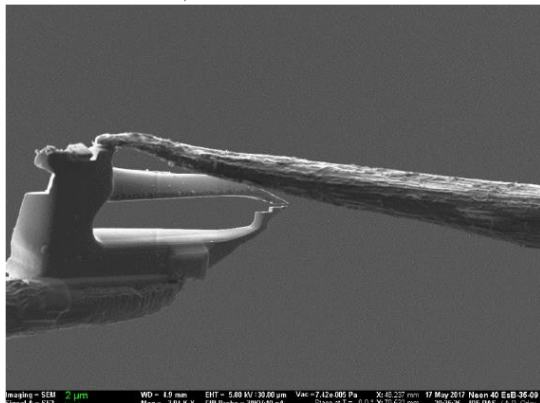


Рис. 92. Частичное срабатывание актюатора.
Частота = 5 кГц

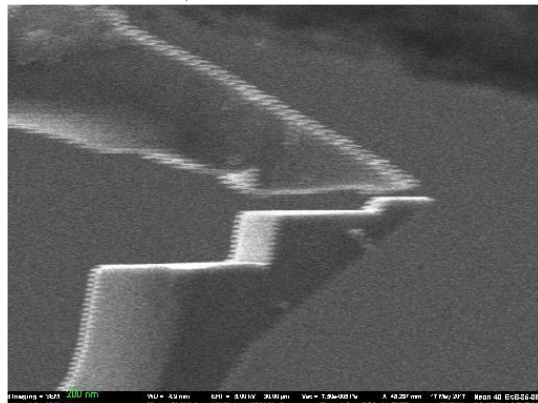


Рис. 93. Срабатывание актюатора. Частота = 20 кГц.

При работе на частотах порядка единиц килогерц срабатывание пинцета фиксировалось в течение нескольких минут. Таким образом, безотказная работа устройства составила $10^5 - 10^6$ циклов, что не уступает известным аналогам.

При возрастании частоты управляющего напряжения амплитуда отклонения микроактюатора заметно уменьшается. Оценив амплитуду колебаний λ по визуально наблюдаемой в СЭМ вибрации актюатора, можно вычислить значения относительной деформации сплава с ЭПФ

$$\varepsilon = \frac{h\lambda}{L^2}, \quad (48)$$

где h — толщина актюатора, а L — его длина. Полученные данные для частоты управляющего напряжения от 1 до 8 кГц представлены на рис. 94. Можно заметить, что, несмотря на резкое падение амплитуды колебаний в диапазоне от 1 до 3 кГц, актюатор сохраняет частичную работоспособность на частотах вплоть до 8 кГц.

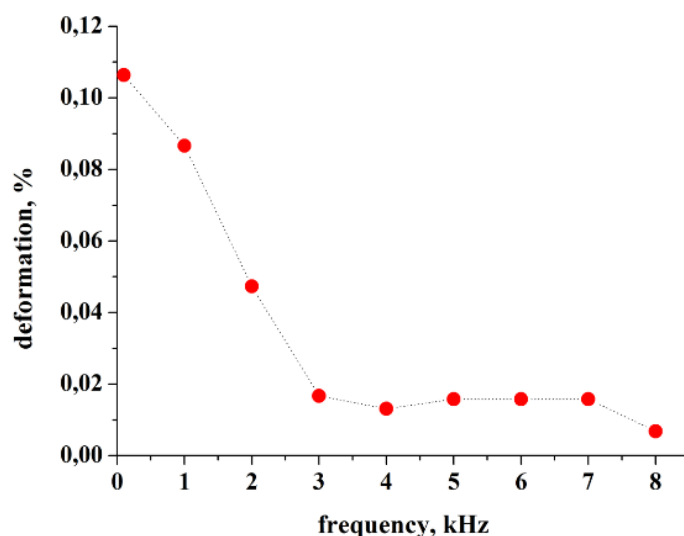
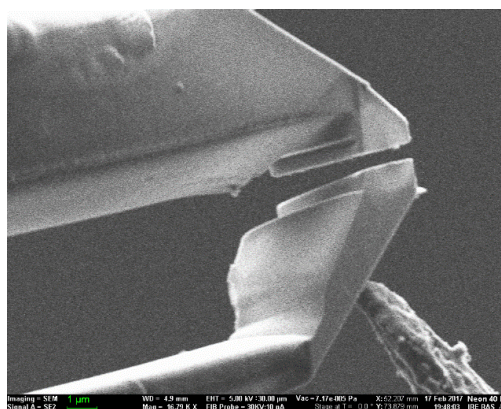
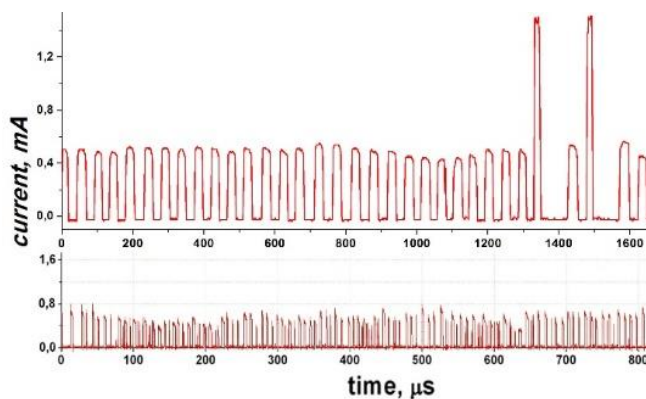


Рис. 94. График зависимости деформации консоли актюатора от частоты.

Также были получены автоколебания консоли пинцета. Для этого одна из вольфрамовых игл была перенесена от основания пинцета к концу композитной консоли (рис. 95 а). При подаче на иглы постоянного напряжения в цепи наноактюатора протекал ток, что приводило к нагреву и срабатыванию (частичному) актюатора. В момент срабатывания контакт губки с иглой разрывался, ток прекращался и актюатор остывал. После остывания нижняя губка вновь касалась иглы и весь процесс повторялся вновь. Таким образом, имели место автоколебания нижней губки актюатора. При этом на осциллограммах были видны импульсы тока через актюатор с частотами от единиц килогерц до более чем ста килогерц (рис. 95 б).



а



б

Рис. 95 (а) – наноактюатор в контакте с иглой в схеме для наблюдения автоколебаний; (б) – временные зависимости тока в цепи нанопинцета при приложении постоянного напряжения. Частоты сигналов 20 кГц (сверху) и 125 кГц (внизу).

Сделаем оценку скорости движения границы фазового мартенситного перехода.

$$\begin{aligned} \tau_T &\approx \frac{l^2 c \rho}{k} \\ &= \frac{10 * 10^{-6} \text{ м} * 10 * 10^{-6} \text{ м} * 836,8 \frac{\text{Вт} * \text{с}}{\text{кг К}} * 6500 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}{8 \frac{\text{Вт}}{\text{м К}}} \\ &= 6,5 * 10^{-5} = 65 \text{ мкс} \end{aligned}$$

$$f = 8 \text{ кГц}; \quad \tau = T/2 = 60 \text{ мкс}$$

$$v_{\text{ср,эксп}} = \frac{l}{\tau_3} = \frac{25 \text{ мкм}}{60 \text{ мкс}} = 0,4 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

$$v_{\text{ср}} = \frac{l}{\tau_T} = \frac{25 \text{ мкм}}{65 \text{ мкс}} = 0,4 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

τ – время частичного срабатывания актюатора

T – время полного срабатывания актюатора;

f – частота срабатывания актюатора;

l – длина консоли актюатора;

v – скорость движения фронта мартенситного перехода

Средняя скорость составляет не менее 0,4 м/с и совпадает с скоростью теплового фронта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, сформулируем основные результаты работы:

1. Предложена новая схема для экспериментального изучения проявления термоупругого мартенситного перехода и ЭПФ на микро- и

наномасштабе размеров на основе слоистого композитного материала, включающего слой предварительно деформированного сплава с ЭПФ и слоя упругого металла. ЭПФ изучен экспериментально на крупногабаритных моделях, полученных склеиванием и гальваническим нанесением слоя никеля на быстрозакаленную ленту сплава Ti_2NiCu/Ni с ЭПФ. Наблюдается согласие экспериментальных данных и результатов расчетов, полученных на основе теории деформации упругих оболочек.

2. Изготовлены образцы композитных микро- и наноструктур из быстрозакаленного сплава Ti_2NiCu с ЭПФ и слоя упругого металла (вольфрама и платины) методом ФИП и изучены обратимые деформации композита с ЭПФ с субмикронной толщиной активного слоя. Продемонстрирован ЭПФ на образцах двуслойных микро- и наноактюаторов вплоть до толщин функционального слоя 70 нм. *In situ* в ПЭМ изучена перестройка фазового состава и механические обратимые деформации, индуцированные термоциклированием в слоистых композитах на основе Ti_2NiCu толщиной 80 нм. При дальнейшем уменьшении толщины функционального слоя ЭПФ не проявляется.

3. Экспериментально показано, что в сплаве Ti_2NiCu при уменьшении толщины функционального слоя менее 100 нм температура образования фазового превращения аустенит – мартенсит снижается. *In situ* в ПЭМ изучено формирование фазового равновесия в клиновидных нанообразцах сплава Ti_2NiCu . Определены зависимости положения границы аустенит-мартенсит от толщины и температуры в области 20 – 100 нм при изменении температуры от 400 до 100 К. Зависимость имеет гистерезисный характер, при $T = 150$ К, $h = 20$ нм наблюдается блокирование мартенситного перехода.

Экспериментальные данные находятся в согласии с расчетами согласно теоретической модели.

4. Изучена экспериментально кинетика протекания термоупругого мартенситного перехода и ЭПФ в слоистых композитах актюаторах на основе сплава Ti_2NiCu , активируемых импульсами электрического тока. Была продемонстрирована непрерывная работа наноактюатора с частотой срабатывания 8 кГц. Сделана оценка скорости движения границы перехода мартенсит - аустенит. Исследована зависимость частоты активации от размера микроактюатора. Зафиксирована его непрерывная работа в течение, по крайней мере, 10^7 циклов.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА

Публикации в журналах, вошедших в Перечень изданий, рекомендованных ВАК:

А1. Лега П.В. (2021). Термоупругий мартенситный переход и эффект памяти формы в сплаве Ti_2NiCu на микро- и наномасштабе. Нелинейный мир. Т. 19. № 2. С. 18-22.

А2. Лега П.В., Коледов В.В., Кучин Д.С., Орлов А.П. (2018). Высокоскоростной композитный микроактюатор на основе сплава с эффектом памяти формы. Нелинейный мир, 16 (2). С. 21-23. ISSN 2070-0970

А3. Лега П.В. (2011). Система управления наномеханическими устройствами в вакуумной камере ионного сканирующего микроскопа при помощи лазерного нагрева. Нелинейный мир, 9(1), С. 38-39.

А4. Иржак А.И., Истомин В.В., Коледов В.В., Кучин Д.С., Лега П.В., Калашников В.С., Цирлина Г.А., Шавров В.Г., Шеляков А.В. (2009). Упорядочение, мартенситное превращение и эффект памяти формы в

субмикронных образцах быстрозакаленного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{25}\text{Cu}_{25}$ // Известия Российской академии наук. Серия физическая. Т. 73. № 8. С. 1141-1143.

Публикации в рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science:

A5. **Легга П.В.**, Карцев А.И., Shuhui Lv, Subramani R., Коледов В.В. (2022). Термоупругое мартенситное превращение и эффект памяти формы в нанопластинах на основе сплавов Ti-Ni: эксперимент, моделирование методом теории функционала плотности и молекулярной динамики. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. Т. 2. № 2. С. 45-50.

A6. Orlov A.P., Frolov A.V., **Lega P.V.**, Kartsev A., Zybtssev S.G., Pokrovskii V.Ya. and Koledov V.V. (2021). Shape memory effect nanotools for nano-creation: examples of nanowire-based devices with charge density waves. Nanotechnology. V. 32. 49LT01 (6 pp).

A7. **Lega P.**, Kartsev A., Nedospasov I., Lv S., Lv X., Tabachkova N., Irzhak A., Orlov A. and Koledov V. (2020). Blocking of the martensitic transition at the nanoscale in a Ti_2NiCu wedge. Physical Review B, 101, 214111.

A8. **Lega P.V.**, Orlov A.P., Frolov A.V., Koledov V.V., Smolovich A.M., Subramani R., Irzhak A.V., Shelyakov A.V. (2020). 3D Nanomanipulation: Design and applications of functional nanostructured bio-materials. Journal of Physics: Conference Series. V. 1461, 012082.

A9. Orlov A.P., Frolov A.V., Smolovich A.M., **Lega P.V.**, Shavrov V.G., Zybtssev S.G., Pokrovskiy V.Ya., Kolodev V., Von Gratoswki S., Fam V.C., Irzhak A.V., Bhattacharria S., Pakizeh T. (2020) Nano engineering of quantum multifunctional structures with interferometers by mechanical "bottom-up" assembling. Journal of Physics: Conference Series. V. 1461, 012066.

A10. Kuchin D.S., **Lega P.V.**, Orlov A.P., Frolov A.V., Irzhak A.V., Zhikharev A.M., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Shelyakov A.V., Shavrov V.G. (2018). High-

Speed Composite Microactuator Based on Ti_2NiCu Alloy with Shape Memory Effect. *Physics of the Solid State* Tom 60(6), P. 1163 - 1167.

A11. Antonov R.A., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Koledov L.V., Kuchin D.S., **Lega P.V.**, Morozov E.V., Orlov A.P., Sivachenko A.P., Shavrov V.G., Shelyakov A.V. (2018). Delay Effect for Pulsed Excitation of Actuator Based on Rapidly Quenched Ti_2NiCu Alloy with Thermoelastic Martensitic Transformation. *Physics of the Solid State*, Vol. 60 (6), pp. 1190–1194.

A12. Frolov A.V., Koledov V.V., **Lega P.V.**, Orlov A.P., Smolovich A.M., Barinov N.A., Klinov D.V. (2018). Deposition and visualization of DNA molecules on graphene that is obtained with the aid of mechanical splitting on a substrate with an epoxy sublayer *Journal of Communications Technology and Electronics*. V. 63(10). P. 1226 – 1229.

A13. **Lega P.V.**, Koledov V.V., Kuchin D.S., Orlov A.P., Shavrov V.G., Tabachkova N.Y., Irzhak A.V., Shelayakov A.V. (2018). Fundamental limitations on miniaturization of shape-memory micromechanical devices. Thermoelastic martensite transformation on micro-, nano-, and mesoscales. *Journal of Communications Technology and Electronics*. V. 63(5). P. 468-475.

A14. Irzhak A.V., Tabachkova N.Y., Red'kin A.N., Evstaf'eva M.V., Koledov V.V., **Lega P.V.**, Kuchin D.S., Orlov A.P., Mazaev P.V., von Gratowski S.V., Shavrov V.G., Shelyakov A.V. (2018). Structure and morphology of zinc oxide nanorods. *Journal of Communications Technology and Electronics*. V. 63(1). P. 75-79.

A15. **Lega P.**, Koledov V., Orlov A., Kuchin D., Frolov A., Shavrov V., Martynova A., Irzhak A., Shelyakov A., Sampath V., Khovaylo V., Ari-Gur P. (2017) Composite Materials Based on Shape-Memory Ti_2NiCu Alloy for Frontier Micro- and Nanomechanical Applications. *Advanced Engineering Materials*. – 2017. V 19 (8), 1700154.

A16. Irzhak A.V., **Lega P.V.**, Zhikharev A.M., Koledov V.V., Orlov A.P., Kuchin D.S., Tabachkova N.Yu., Dikan V.A., Shelyakov A.V., Beresin M.Yu., Pushin V.G., von Gratowski S.V., Pokrovskiy V.Ya., Zybtssev S., and Shavrov V. G. (2017).

Shape memory effect in nanosized Ti₂NiCu alloy-based composites, Doklady Physics, Vol. 62 (1), pp. 5-9.

A17. Zhikharev A.M., Beresin M.Y., **Lega P.V.**, Koledov V.V., Kasyanov N.N., Martynov G.S., Irzhak A.V. (2016). New system for manipulation of nanoobjects based on composite Ti₂NiCu/Pt nanotweezers with shape memory effect. Journal of Physics: Conference Series. V. 741. P. 012206.

A18. Mazaev P.V., Koledov V.V., Shavrov V.G., **Lega P.V.**, Mashirov A.V., Kamantsev A.P., Kuchin D.S., Kolesov D.V., Yaminskii I.V., Zakharov D.I., Dikan V.A., Irzhak A.V. (2016). Thermoelastic properties of micron-size actuators based on the Ti₂NiCu/Pt composite with shape-memory effect. Journal of Communications Technology and Electronics, Vol. 61, Issue 6, pp. 630-638.

A19. **Lega P.V.**, Kuchin D.S. Koledov V.V., Sampath V., Zhikharev A.M., Shavrov V.G. (2016) Simulation of control system for shape memory nanotweezers. Materials Science Forum. V. 845. P. 142 – 145.

A20. **Lega P.V.**, Koledov V.V., Kuchin D.S., Mazaev P.V., Zhikharev A.M., Mashirov A.V., Kalashnikov V.S., Zybtssev S.A., Pokrovskii V.Y., Shavrov V.G., Dikan V.A., Koledov L.V., Shelyakov A.V., Irzhak A.V. (2015). Simulation of the control process applied to the micromechanical device with the shape memory effect Journal of Communications Technology and Electronics. V. 60(10) P. 1124.

A21. Irzhak A.V., Kalashnikov V.S., Koledov V.V., Kuchin D.S., Lebedev G.A., **Lega P.V.**, Pikhtin N.A., Tarasov I.S., Shavrov V.G., Shelyakov A.V. (2010). Giant reversible deformations in a shape-memory composite material. Technical Physics Letters. V. 36 (7). P. 75 – 81.

A22. Zakharov D., Lebedev G., Irzhak A., Koledov V., **Lega P.**, Kuchin D., Afonina V., Perov E., Shavrov V., Shelyakov A., Pushin V. (2010). An enhanced composite scheme of shape memory actuator for smart systems. Physics Procedia. P. 58 – 64.

A23. Irzhak A.V., Zakharov D.I., Kalashnikov V.S., Koledov V.V., Kuchin D.S., Lebedev G.A., **Lega P.V.**, Perov E.P., Pikhtin N.A., Pushin V.G., Tarasov I.S., Khovailo V.V., Shavrov V.G., Shelyakov A.V. (2010) Actuators based on

composite material with shape-memory effect. // Journal of Communications Technology and Electronics V. 55 (7). P. 874-886.

Патенты:

A24. Патент на изобретение РФ 2458002. 2012. Российская Федерация. Микромеханическое устройство, способ его изготовления и система манипулирования микро- и нанообъектами. / Афолина В.С., Захаров Д.И., Иржак А.В., Коледов В.В., **Лега П.В.**, Маширов А.В., Пихтин Н.А., Ситников Н.Н., Тарасов И.С., Шавров В.Г., Шеляков А.В. Заявка № 2010132879/28 от 05.08.2010.

A25. Патент на изобретение РФ 2698570. 2019. Российская Федерация. Устройство для манипулирования микро- и нанообъектами, способ его изготовления и система управления. / Лега П.В., Орлов А.П., Фролов А.В., Жихарев А.М., Кучин Д.С., Иржак А.В., Коледов В.В., Шеляков А.В. Заявка № 2018123272/28 от 26.06.2018.

Публикации в трудах конференций и тезисы докладов

A26. **Leга P.V.**, Kartsev A.I. (2021) Martensite transformation in TiNi/Ti₂NiCu nano-plates: experimental study, density functional theory and molecular dynamics simulations. Тезисы II Международной конференции «Физика конденсированных состояний» (31 мая – 4 июня 2021 года, Черноголовка) / под ред. Б.Б. Страумала. С. 89. DOI 10.26201/ISSP.2020/FKS-2.324

A27. **Лега П.В.**, Орлов А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г. (2020) Фазовые превращения и гигантские эффекты в мультифункциональных материалах на наномасштабе В книге: Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения. Сборник тезисов. Челябинск, 2020. С. 47-48.

A28. Коледов В., Шавров В., Шеляков А., Бородако К., Иржак А., **Лега П.**, Орлов А., Фролов А.В., Смолевич А. (2019). Трехмерное

наноманипулирование с применением микроинструментов с эффектом памяти формы для технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники В сборнике: Мокеровские чтения. 10-я Юбилейная Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники. С. 171-172.

A29. **Lega P.**, Nedospasov I., Orlov A., Koledov V., Tabachkova N. (2019) On the fundamental limits of the size of the shape memory nanoactuators posed by martensitic transition in Ti_2NiCu shape memory alloy on nano-scale. В сборнике: 2019 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2019 - Proceedings. 9. 2019. С. 90-93.

A30. Song Z., Wang Z., Liu L., Li L., Koledov V., **Lega P.**, Von Gratovsky S., Kuchin D., Irzhak A. (2018) Interaction forces on nanoscale: manipulator-object-surface. В сборнике: 2018 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2018 - Proceedings. 8. 2018. С. 110-113.

A31. Kumar P., Koledov V., Zhikharev A., Orlov A., **Lega P.**, Von Gratoski S., Pratap R., Kumar S., Shashtri V., Irzhak A., Talukder S. (2018). Electrical jointing at micro- and nanoscale by electromigration and mechanical nano-manipulation for bottom-up nano-assembling. В сборнике: 2018 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2018 - Proceedings. 8. 2018. С. 167-170.

A32. Kuchin D.S., **Lega P.V.**, Orlov A.P., Koledov V.V., Irzhak A.V. (2017) The smallest & the fastest shape memory alloy actuator for micro & nanorobotics. // International Conference on Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales, MARSS 2017 – Proceedings. P. 8001932.

A33. Andrey P. Orlov, **Peter V. Lega**, Aleksei V. Frolov, Sergey Zybtsev, Vadim Ya. Pokrovskii, Victor V. Koledov. (2018). Composite nanotools with shape memory effect for nanostructure assembly. В сборнике: MARSS 2018 - International Conference on Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales 3. - 2018. P. 8481173.

- A34. Orlov A.P., Frolov A.V., Smolovich A.M., **Lega P.V.**, Chung P.V., Irzhak A.V., Barinov N.A., Klinov D.V., Vlasenko V.S., Koledov V.V. (2019). Ti₂NiCu Based Composite Nanotweezers with Shape Memory Effect and Its Use for DNA Bunches 3D Manipulation. AIP Conference Proceedings. P. 030010.
- A35. Von Gratoski S., Nagaraja V.S., Nithya G., Kumar P., Wang Z., Li L., Song Z., Irzhak A., **Lega P.**, Frolov A., Orlov A., Koledov V. (2019). Study of the sticking effects during mechanical nano-manipulation using shape memory nanotools. В сборнике: 2019 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2019 - Proceedings. 9. 2019. С. 130-133.
- A36. Sharma M., Kumar S., Pratap R., Irzhak A., Kumar P., Von Gratoski S., Koledov V., **Lega P.**, Shavrov V. (2019). Electric current driven formation of micro- and nano-sized beads in thin Cr films. В сборнике: 2019 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2019 - Proceedings. 9. 2019. С. 86-89.
- A37. Koledov V., Von Gratoski S., **Lega P.**, Orlov A., Frolov A., Irzhak A., Smolovich A., Shelyakov A., Cotta M. (2019). 3D nano-manipulation and nano-assembling by the smallest and the fastest shape memory alloy nano-tools. В сборнике: Proceedings of MARSS 2019: 4th International Conference on Manipulation, Automation, and Robotics at Small Scales. 4. 2019. С. 8860962.
- A38. Orlov A.P., Smolovich A.M., Frolov A.V., **Lega P.V.**, Koledov V.V., Barinov N.A., Klinov D.V. (2018). Assembling nanostructures from DNA using a composite nanotweezers with a shape memory effect. В сборнике: 2018 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2018 - Proceedings. 8. 2018. С. 118-121.
- A39. Koledov V., Shavrov V., **Lega P.**, Orlov A., Mashirov A., Von Gratoski S., Shelyakov A., Irzhak A., Sampath V. (2018). Nano-manipulation, nano-manufacturing, nano-measurements by new smart material-based mechanical nanotools. В сборнике: 2018 IEEE International Conference on Manipulation,

Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2018 - Proceedings. 8. 2018. С. 171-176.

A40. Шавров В.Г., Жихарев А.М., Каманцев А.П., Кучин Д.С., **Лега П.В.**, Маширов А.В., Орлов А.П., Фролов А.В., Иржак А.В., Шеляков А.В. (2018). Композитный микроактюатор на основе сплава Ti_2NiCu с эффектом памяти формы. В книге: сплавы с эффектом памяти формы. Третья международная научная конференция. Сборник материалов конференции. Отв. за вып. М.А. Загребин, О.Н. Мирошкина. 2018. С. 93.

A41. Иржак А.В., Коледов В.В., Кучин Д.С., **Лега П.В.**, Орлов А.П., Шеляков А.В. (2017). Быстродействующий композитный наноактюатор на основе сплава с эфп Ti_2NiCu . В сборнике: Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума. В 2-х частях. Под редакцией В.В. Рубаника. 2017. С. 230-232.

A42. Иржак А.В., Коледов В.В., Касьянов Н.Н., Кучин Д.С., **Лега П.В.**, Орлов А.П., Табачкова Н.Ю., Шеляков А.В. (2017). Мартенситный термоупругий переход в зависимости от температуры и толщины/ В сборнике: Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума. В 2-х частях. Под редакцией В.В. Рубаника. 2017. С. 276-278.

A43. Zhikharev A., Beresin M., **Lega P.**, Koledov V., Kasyanov N., Von Gratowski S., Martynov G., Irzhak A. (2016). Thermally controlled nanoobjects manipulation system based on composite Ti_2NiCu/Pt nanotweezers. В сборнике: IEEE 3M-NANO 2016 - 6th IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale. 6. 2016. С. 101-104.

A44. Irzhak A.V., Tabachkova N.Yu., Dikan D.A., Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Koledov V.V., **Lega P.V.**, Shavrov V.G., Mashirov A.V., Von Gratowski S.V., Zhikharev A.M., Pokrovsky V.Y., Zibtsev S.Y., Zakharov D.V., Mazaev P., Berezin M.Y., Kasyanov N., Martynov G., Orlov A. (2016). The shape memory effect in nanoscale composites based on Ti_2NiCu alloy. В сборнике: IEEE 3M-NANO 2016 - 6th IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale. 6. 2016. С. 105-108. 3

A45. Шавров В.Г., Жихарев А.М., Иржак А.В., Каманцев А.П., Коледов В.В., **Лега П.В.**, Мазаев П.В., Маширов А.В., Шеляков А.В. (2016). Эффект памяти формы в микро- и наномеханике. В сборнике: моделирование структур, строение вещества, нанотехнологии. сборник материалов III Международной научной конференции. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого. 2016. С. 7-11.

A46. **Лега П.В.**, Кучин Д.С., Жихарев А.М., Коледов В.В., Шавров В.Г., Коледов Л.В. (2015). Математическое моделирование процесса управления микромеханическим устройством с эффектом памяти формы. В книге: Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Тезисы докладов Международной конференции, посвящённой 80-летию члена-корреспондента РАН И. К. Камилова. Челябинский государственный университет, Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН; Редакционная коллегия: В. Д. Бучельников, Е. Г. Екомасов, Е. А. Беленков, В. Е. Фёдоров; ответственный за выпуск М. А. Загребин. 2015. С. 47.

A47. Koledov V., Shavrov V., Zhikharev A., Martynov G., Palicyna A., Kamansev A., **Leга P.**, Polupanova M., Irzhak A., Redkin A.N., Yakimov E.E., Ryjova M.V., Von Gratowski S., Tabachkova N., Shelyakov A. (2015). Structure and morphology of the $Zn_x Mg_{1-x}O$ nanowires studied using shape memory composite nanotweezers.

В сборнике: 5th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2015 - Conference Proceedings. 5. 2015. С. 64-67.

A48. В.С.Калашников, Д.С.Кучин, **П.В.Лега**, В.В.Холевин, В.В.Коледов, В.Г.Шавров. (2008). Микроактюатор на основе быстрозакалённой ленты сплава $Ti_{49.5}Ni_{125.5}Cu_{25.0}$ с двусторонней памятью формы. Сб. докладов Междунар. конф. «Вопросы инженерной нанотехнологии», 2008, МГТУ им. Н.Э.Баумана, с. 146-149.

- A49. В.В.Коледов, В.Г.Шавров, Д.С.Кучин, **П.В.Лега**, В.В.Холевин. (2008). Композитный нанопинцет для трехмерной манипуляции нанообъектами. Сб. докладов Междунар. конф. «Вопросы инженерной нанотехнологии», 2008, МГТУ им. Н.Э.Баумана, с. 143-146.
- A50. А.В.Шеляков, А.Г.Кирилин, В.В.Коледов, В.Г.Шавров, В.С.Калашников, В.С.Крапошин, В.Ю.Золотарёв, Д.С.Кучин, Е.В.Морозов, Е.Н.Перов, **П.В.Лега**. (2008). Обратимая изгибная деформация композитного материала на основе сплава с эффектом памяти формы. Сб. материалов Всеросс. научно-технич. конф. студентов «Студенческая весна 2008: машиностроительные технологии», Москва, апрель 2008, МГТУ им. Н.Э.Баумана, с. 128-130.
- A51. А.И.Иржак, В.В.Истомин, В.С.Калашников, В.В.Коледов, Д.С.Кучин, **П.В.Лега**, Г.А.Цирлина, В.Г.Шавров, А.В.Шеляков. (2008). Упорядочение, мартенситное превращение и эффект памяти формы в субмикронных образцах быстрозакаленного сплава Ni₅₀Ti₂₅Cu₂₅. Сб. трудов 11-го Междунар. симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах», 10-15 сент. 2008, Ростов-на-Дону – п.Лоо, т.2, с. 24-27.
- A52. С.П.Беляев, В.В.Истомин, В.В.Коледов, Д.С.Кучин, **П.В.Лега**, Н.Н.Реснина, В.Г.Шавров, А.В.Шеляков. (2008). Влияние доли кристаллической фазы на проявление эффекта памяти формы и структуру быстрозакалённых лент сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅. Тезисы докл. 5-й Межд. конф. Фазовые превращ. и прочность кристаллов. 17-21 нояб. 2008, Черноголовка, с.143-144.
- A53. А.И.Иржак, В.С.Калашников, В.В.Коледов, В.В.Ховайло, В.Г.Шавров, Д.С.Кучин, **П.В.Лега**, В.В.Лучинин, А.Ю.Савенко, А.В.Шеляков, Г.А.Цирлина. (2008). Трёхмерное манипулирование нанообъектами. Сб. тез. докл. Международного форума по нанотехнологиям. 3-5 дек. 2008, Москва, том 2, с.41-43.
- A54. V.V.Koledov, V.V.Khovailo, D.S.Kuchin, **P.V.Lega**, V.G.Pushin, V.G.Shavrov. (2007). “Microactuator based on the rapidly quenched ribbon of alloy Ti_{49.5}Ni_{25.5}Cu_{25.0} with two-way shape memory effect” Abstracts of International Conference “Functional Materials” (ICFM-2007), 1-6 October, 2007, Partenit, Crimea, Ukraine, p. 250.

A55. V.V.Istomin, S.L.Kanashenko, V.V.Koledov, D.S.Kuchin, **P.V.Lega**, G.A.Lebedev, V.G.Pushin, V.G.Shavrov. (2007). Relation of rapidly quenched alloy NiTiCu crystalline structure with shape memory effect. Abstracts of International Conference “Functional Materials” (ICFM-2007), October 1-6, 2007, Partenit, Crimea, Ukraine, p. 251.

Список литературы

1. Луцкий В.Н., Пинскер Т.Н. Размерное квантование. – М: Знание, 1983. – 64 с.
2. Buffat P., Borel J.P. // Physical review A. 1976. V. 13. P. 2287.
3. Зайцев-Зотов С.В. // Успехи физических наук. 2004. Т. 174 № 6. С. 585.
4. Курдюмов Г. В., Хандрос Л. Г. // ДАН СССР. 1948. Т. 60. № 2. С. 211-220.
5. Fu Y., Du H., Huang W., Zhang S., Hu M. // Sensors and Actuators A. 2004. V. 112. P. 395.
6. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Том 5. Статистическая физика. Часть 1. Москва: Издательство «Наука», 1976. -584 с.
7. Glezer A.M., Blinova E.N., Pozdnyakov V.A., Shelyakov A.V. // Journal of nanoparticle research. 2003. V.5. P. 551.
8. Pan G., Cao Z., Wei M., Shi J., Xu L., Meng X. // Matter. Lett. 2014. V. 130. P. 285.
9. Ko W-S, Maisel S.B., Grabowski B., Jeon J.B., Neugebauer J. // Acta Materialia. 2017. V. 123. P. 90.
10. Haskins J.B., Malmir H., Honrao S. J., Sandoval L.A., Lawson J.W. // Acta Materialia. 2021. V. 212. 116872.
11. Wang B., Kang G., Yu C., Gu B., Yuan W. // International Journal of Mechanical Sciences. 2021. V. 211. 106777.
12. Hua P., Chu K., Ren F., Sun Q. // Acta Materialia. 2020. V. 185, P. 507.
13. Кащенко М. П., Чащина В. Г. Динамическая теория γ - α мартенситного превращения в сплавах железа и решение проблемы критического размера

зерна. – М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. – 132 с.

14. *S-H Song*. // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. 21118.

15. *Кащенко М. П., Чащина В. Г.* // *Успехи физических наук*. 2011. Т. 181. №. 4. – С. 345.

16. *Кащенко М. П., Чащина В. Г.* // *Письма о материалах*. 2011. Т. 1. №. 1. С. 7.

17. *Chang L.C., Read T.A.* // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1951. V. 191. P. 47.

18. *Suonien E.J., Genevray R.M. and Bever M.B.* // *Trans. AIME*. 1956. V. 206. P. 283.

19. *Burkart M.W. and Read T.A.* // *Trans. AIME*. 1953. P. 1516.

20. *Buehler W.J., Gilfrich J.V. and Wiley R.C.* // *J. Applied Physics*. 1963. V. 34(5). P. 1475.

21. *Otsuka K. and Shimizu K.* // *Scripta Met.* 1970. V. 4. P. 469.

22. *Baker* // *Metal. Sci. J.* 1971. V. 5. P. 92.

23. *Nakanishi N., Nurakami Y. and Kachi S.* // *Scripta Met.* 1971. V. 5. P. 433.

24. *Eisenwasser J.D. and Brown L.C.* // *Met. Trans.* 1972. V. 3. P. 1359.

25. *Wield D.V. and Billam E.* // *Scripta Met.* 1972. V. 3. P. 1157.

26. *Krishnan R.V. and Brown L.C.* // *Met. Trans.* 1973. V. 4. P. 423.

27. *Аргузова И.А. и др.* // *ФММ*. 1973. Т. 35(6). С. 1278.

28. *Saburi T. and Nenno S.* // *Scripta Met.* 1974. V. 8. P. 1363.

29. *Enami K. and Nenno S.* // *Met. Trans.* 1971. V. 2. P. 1487.

30. *Wayman C.M.* // *Scripta Met.* 1971. V. 5. P. 489.

31. *Lotkov A.I., Grishkov V.N. and Fadin V.V.* // *Phys. Stat. Sol.* 1982. V. 70. P. 513.

32. *Salo A. et al.* // *Acta Metall.* 1984. V. 32(4). P. 539.

33. *Билби Б.А., Христиан И.В.* // *Успехи физических наук*. 1960. Т. LXX, С. 515.

34. *Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др.* // *Никелид титана. Медицинский материал нового поколения*. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. -296 с.

35. *Fu Y. Q. et al.* // *Smart materials and structures*. 2007. V. 16. P. 2651.

36. *Otsuka K., Ren X.* // *Intermetallics*. 1999. V. 7. P. 511 – 528.
37. *Zhao Y., Ning R., Sun S., Wang H., Gao Y., Gao Z., Cai W.* // *Materials Characterization*. 2021. V. 180. 111417.
38. *Г.В. Курдюмов.* // *ЖТФ*. 1948. Т. 18, С. 999-1025.
39. *Potapov P.L., Shelyakov A.V. and Schryvers D.* // *Scripta mater*. 2001. V. 44, P. 1–7.
40. *Potapov P.L., Kulkova S.E., Shelyakov A.V. et al.* // *J. Phys. IV France*. 2003. V. 112. P. 727.
41. *Ковнеристый Ю.К., Матлахова Л.А., Матвеева Н.М., Костяная О.В.* // *Металлы*. 1988. № 5. С. 138
42. *Kovneristy Yu. K., Matveeva N.M., Kostyanaya O.V., Matlakhova L.A.* // *Sixth World Conference on Titanium, France*. 1988. P. 883.
43. *Gou L., Liu Y., Ng T. Y.* // *Intermetallics*. 2014. V. 53. P. 20.
44. *Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т. и др.* // *Успехи физических наук*. 2003. Т. 173, С. 577-608.
45. *Хачин В.Н.* // *Память формы*. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
46. *Лихачев В.А.* // *Соровский образовательный журнал*. – 1997. № 3. С. 107.
47. *Сплавы никелида титана с памятью формы*. Ч. 1 / Под ред. Пушина В.Г. Екатеринбург: Изд-во Института физики металлов УрО РАН, 2006.
48. *Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A.* // *Materials and Design*. 2014. V. 56. P. 1078 – 1113.
49. *Yoo J.H., Hong J.I., Cao W.* // *Sensors and Actuators*. 2000. V. 79. № 1. P. 8.
50. *Lapadatu A.C., Bruyker D.De., Jakobsen H.* // *Sensors and Actuators*. 2000. V. 82. P. 69.
51. *Sehr H., Evans A.G.R., Brunnschweiler A.* // *J. Micromech. Microeng.* 2001. V. 11. P. 306.
52. *Composeo A., Puccini N., Fuso F.* // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 208. P. 518.
53. *Zhao H., Chang M., Liu X., Gabayno J.L., Chen H.T.* // *J. Micromech. Microeng.* – 2014. V. 24. P. 095012.

54. *B.A. Лухачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцева // Эффект памяти формы. Л.: ЛГУ. - 1987.*
55. *Rojo M. M., Calero O. C., Lopeandia A., Rodriguez-Viejo J. & Martin-Gonzalez M. // Nanoscale. 2013. V. 5 P. 11526.*
56. *Shi C. et al. // Microsystems & nanoengineering. 2016. V. 2 P. 1.*
57. *Esashi M., Kojima A., Ikegami N., Miyaguchi H. & Koshida N. // Microsystems & Nanoengineering. 2015. V. 1. P. 1.*
58. *Lee J.-S., Choi K.-W., Yoo J.-Y., Jo M.-S. & Yoon J.-B. // Small. 2020. V. 16. 1906845.*
59. *Janissen R. et al. // Nano letters 2017. V. 17. P. 5938.*
60. *Parviz B. A., Ryan D. & Whitesides G. M. // IEEE transactions on advanced packaging. 2003. V. 26. P. 233.*
61. *Martinez-Duarte R. // Electrophoresis. 2012. V. 33. P. 3110.*
62. *Xu D., Subramanian A., Dong L. & Nelson B. J. // IEEE Transactions on Nanotechnology. 2009. V. 8. P. 449.*
63. *Singh S. K. et al. // RSC Advances. 2020. V. 10. P. 39763.*
64. *Marago O. M., Jones P. H., Gucciardi P. G., Volpe G. & Ferrari A. C. // Nature nanotechnology. 2013. V. 8. P. 807.*
65. *Zhang P. et al. // Nature Communications. 2021. V. 12. P. 1–10.*
66. *Peng X. et al. // Advanced Optical Materials. 2021. 2100050.*
67. *Shapiro S. // Physical Review Letters. 1963. V. 11. P. 80.*
68. *Bartels L., Meyer G. & Rieder K.-H. // Physical Review Letters. 1997. V. 79. P. 697.*
69. *Mazerolle S. et al. // Journal of Materials Processing Technology. 2005. V. 167. P. 371.*
70. *Peng Y., Cullis T. & Inkson B. // Nano Letters. 2009. V. 9. P. 91.*
71. *Zybtsev S. et al. // Physical Review B. 2017. V. 95. 035110.*
72. *Zybtsev S., Pokrovskii V. Y., Nasretdinova V. & Zaitsev-Zotov S. // Physica B: Condensed Matter. 2012. V. 407. P. 1696.*
73. *Andersen K. N. et al. // Microelectronic Engineering. 2008. V. 85. P. 1128.*

74. Peng L. –M., Chen Q., Liang X. L., Gao S., Wang J, Y., Kleindeck S., Tai S. W. // *Micron*. – 2004. V. 35, P. 495.
75. Gorji S. et al. // *Ultramicroscopy*. 2020. V. 219. 113075.
76. de Jonge N., Lamy Y. & Kaiser M. // *Nano Letters*. 2003. V. 3. P. 1621.
77. Dochshanov A., Verotti M. & Belfiore N. P. // *Journal of Mechanical Design* 2017. V. 139. 070801.
78. Yang S. & Xu Q. // *Journal of Micro-Bio Robotics*. 2017. V. 13. P. 1.
79. Kim P. & Lieber C. M. // *Science*. 1999. V. 286. P. 2148.
80. Dai W., Lian K. & Wang W. // *Microsystem technologies*. 2007. V. 13. P. 271.
81. Cl'evy C., Hubert A., Agnus J. & Chaillet N. // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2005. V. 15. S292.
82. Fu Y. Q. et al. // *Smart materials and structures*. 2007. V. 16. P. 2651.
83. Potekhina A. & Wang C. // *In Actuators*. 2019. V. 8. P. 69.
84. Nikoobin A. & Niaki M. H. // *Scientia Iranica*. 2012. 19, 1554–1563 (2012).
85. Sahu B., Taylor C. R. & Leang K. K. // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2010. V. 132. 030917.
86. Tsai Y.-C., Lei S. H. & Sudin H. // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2004. V. 15. P. 143.
87. Ouyang P., Tjiptoprodjo R., Zhang W. & Yang G. // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2008. V. 38. P. 463.
88. Mølhav K., Wich T., Kortschack A. & Bøggild P. // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. 2434
89. Canavan M., Daly D., Rummel A., McCathy E.K., McAuley C., Nicolosi V. // *Ultramicroscopy*. 2018. V. 190. P. 21.
90. Fu Y.Q., Luo J.K., Ong S.E., Zhang S., Flewitt A.J., Milne W.I. // *Journal of micromechanics and microengineering*. - 2008. V. 18. P. 035026.
91. Fu Y.Q., Zhang S., Wu M.J., Huang W.M., Du H.J., Luo J.K., Flewitt A.J., Milne W.I. // *Thin Solid Films*. – 2006. V. 515, P. 80.
92. Grummon D.S., Zhang J. // *Phys. Status Solidi*. – 2001. V. 186, P. 17.
93. Fu Y., Du H. // *Materials Science and Engineering* – 2003. V. 342 P. 236.

94. *Fu Y.Q., Du H.J., Zhang S.* // Surf. Coat. Technol. – 2003. V. 167, P. 120.
95. *Hua P., Chu K., Ren F., Sun Q.* // Acta Materialia. – 2020. V. 185, P. 507.
96. *Clark B.G., Gianola D.S., Kraft O., Frick C.* // Advanced Engineering Materials. – 2010. V. 12. P. 808.
97. *Sehitoglu H., Karaman I., Anderson R., Zhang X., Gall K., Maier H. J., Chumlyakov Y.* // Acta Mater. – 2001. V. 49. P. 747.
98. *Zeng X.M., Lai A., Gan C.L., Schuh C.A.* // Acta Materialia. – 2016. V. 116 P. 124.
99. *Zeng X., Du Z., Schuh C.A., Gan C.L.* // MRS Communications. – 2017. P.1.
100. *Auge A., Teichert N., Meinert M et al.* // Physical Review B. – 2012. V. 85. P. 214118.
101. *Teichert T.* // Shape memory Heusler alloys for thin film applications. Doctoral Thesis in Physics. – 2016.
102. *Yang Y., Wei Y., Lou J., Tian G., Zhao X. and Fu L.* // Smart Materials and Structures. – 2015. V. 24.
103. *Yamahata C., Collard D., Legrand B., Takekawa T., Kumemura M., Hashiguchi G. and Fujita H.* // Journal of microelectromechanical systems. - 2008. V. 17.
104. *Chang J., Min B-K, Kim J., Lee S-J, Lin L.* // Smart Materials and Structures 2009. V. 18. 065017
105. *Cagliani A., Wierzbicki R., Occhipinti L., Petersen D.H., Dyvelkov K.N., Sukas O.S., Herstrom B.G., Booth T. and Boggild P.* // J.Micromech. Microeng 2010. V. 20. 035009.
106. *Кащенко М.П., Чащина В.Г.* Физика металлов и металловедение. Т. 114. № 10. 2013. С. 894.
107. *Кащенко М.П., Чащина В.Г.* Физика металлов и металловедение. Т. 118. № 4. 2017.
108. *Кащенко М.П.* Волновая модель роста мартенсита при гамма-альфа превращении в сплавах на основе железа. Монография. 2010.

109. *Кащенко М.П., Чащина В.Г.* Динамическая модель формирования двойникованных мартенситных кристаллов при гамма – альфа превращении в сплавах железа. Монография. Екатеринбург, 2009.
110. *Kashchenko M.P. and Chashchina V.G.* Physical Mesomechanics. V. 10. 2010. P. 195.
111. *Kashchenko M.P. and Chashchina V.G.* Physical Mesomechanics. V. 13. 2010. P. 189
112. *Kashchenko M.P. and Chashchina V.G.* The Physics of Metals and Metallography. V. 114. №3. 2013. P. 266.
113. *Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М.* // Физика металлов и металловедение. – 1997. Т. 83 №3, С. 68-77.
114. *Матвеева Н.М., Ковнеристый Н.М. и др.* // – Металлы. – 1987. № 4, С. 97-100.
115. *Tong Y., Liu Y., Xie Z.* // Journal of Alloys and Compounds. - 2007, P. 1-8.
116. *Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М.* // Физика металлов и металловедение. – 1997. Т. 83 №4, С. 156-166.
117. *Матвеева Н.М., Пушин В.Г. и др.* // Физика металлов и металловедение. – 1997. Т. 83 № 6, С. 82-92.
118. *Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М.* // Физика металлов и металловедение. – 1997. Т. 83 №3, С. 78-85.
119. *Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. и др.* // Физика металлов и металловедение. – 1997. Т. 83 №6, С. 157-162.
120. *Альбертини Ф., Бессегини С., Бугаев А.С. и др.* // РЭ. 2005. Т. 50. № 6. С. 697.
121. *Belyaev S.P., Resnina N.N., Shelyakov A.V.* // Functional Materials. 2007. V. 1. P. 151.
122. *Андреева Л.Е.* // Упругие элементы приборов. – 1962. М.: Машгиз, С. 213.

123. *Тихонов А.Н., Самарский А.А. // Уравнения математической физики.*
– 2004. М.: Изд-во МГУ.
124. *Мартинсон Л.К., Малов Ю.И. // Дифференциальные уравнения*
математической физики. – 2002. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана.
125. *Rubanov S., Munroe P.R. // J. Microscopy.* 2004. V. 214. P. 213.
126. *Kresse G., Furthmüller J. // 1996. Phys. Rev. B. V. 54. P. 11169.*
127. *Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251.*
128. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1998 V. 80. P.*
891.
129. *Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953*
130. *Малыгин Г.А. Физика твердого тела.* - 2008, том 50, вып. 8.
131. *Малыгин Г.А. УФН.* – 2001, Т. 171, С. 187.
132. *Малыгин Г.А. ФТТ.* – 2001. Т. 42, С. 1469.
133. *Малыгин Г.А. ФТТ.* – 2001. Т. 43, С. 1911.
134. *Ko W.-S., Grabowski B., Neugebauer J. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92.*
135. *Plimpton S. // J. Comput. Phys.* 1995 V. 117. P. 1-19.
136. *Nose S. // J. Chem. Phys.* 1984. V. 81 P. 511.
137. *Hoover W.G. // Phys. Rev.* 1985. A 31 P. 1695-1697.
138. *Parrinello M. // J. Appl. Phys.* 1981. V. 52 P. 7182.
139. *Frøseth A.G., Van Swygenhoven H., Derlet P.M. // Acta Mater.* 2005.
V. 53. P. 4847.
140. *Stukowski A., // Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18 P. 015012.
141. *Malygin G. // Phys. Solid State.* 2008. V. 50, № 1538.
142. *Malygin G. // Phys. Solid State.* 2000. V. 42 № 1512
143. *Lee B. et al // Phys Rev B.* 2000 V 62. P. 8564

Благодарности

Я выражаю искреннюю благодарность за помощь, ценные советы, наставления и консультации, прежде всего, своего научного руководителя – Коледова В.В. и заведующего Лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им.В.А.Котельникова РАН, Шаврова В.Г., с которыми я имел честь трудиться в течение 15 лет, с тех пор, как будучи студентом 4-го курса МГТУ им. Н. Э. Баумана, попал в коллектив Лаборатории.

Я хочу сказать огромное спасибо всему нашему большому коллективу, в особенности Карцеву А.И., Иржаку А.В., Орлову А.П., Фролову А.В., Кучину Д.С., Шемякову А.В., Морозову Е.В., Лебедеву Г.А., Калашникову В.С. – без их помощи не появилась бы эта диссертационная работа.

Я хотел бы выразить искреннюю благодарность коллективу физиков Санкт-Петербургского государственного университета: Беляеву С.П. и Ресниной Н.Н., в дискуссиях с которыми рождались новые идеи, озарения, подходы к решению проблем.

Я очень благодарен своим родителям Леге В.П. и Леге П.П. и жене Леге О.Е. за терпение и поддержку на протяжении создания данной работы.