

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД
БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Тi ТА Al,
ОТРИМАНИХ МАГНЕТРОННИМ МЕТОДОМ**

А.О. Степаненко, Л.В. Дехтярук*, А.М. Черноус

Сумський державний університет, вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

e-mail: protsenko@aph.sumdu.edu.ua

**Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури,
вул. Сумська, 40, м. Харків, 61002*

Досліджено вплив температурної обробки на фазовий склад багатошарових плівкових систем $[Ti/Al]_n$ загальною товщиною до 100 нм і з ефективною товщиною моношарів 2 нм, що отримані магнетронним методом. Показано, що у свіжосконденсованому стані плівки аморфні, а їх термообробка при 870 К призводить до зародження оксидної фази Al_2O_3 . Відпалювання при 933 К викликає формування фази TiAl.

ВСТУП

Багатошарові наноструктури являють собою чергування нанорозмірних шарів різних матеріалів і поєднують як властивості шаруватих структур, так і властивості наноб'єктів. Унаслідок такої подвійної природи у багатошарових наноструктурах проявляються унікальні магнітоелектричні, механічні, теплофізичні та ін. властивості, що зумовлює значний науковий інтерес до вивчення явищ, які проходять у таких об'єктах [1 – 5]. Багатошарові плівкові системи знайшли застосування у сучасній сенсорикі і мікроелектроніці, як захисні покриття, дифракційні елементи в рентгенівській оптиці, пружні плівкові елементи у мікромеханіці тощо.

Дослідження багатошарових метастабільних наноструктур, які складаються із компонентів, що можуть вступати у взаємодію під впливом температури, проводяться з метою розв'язання задач синтезу тонкоплівкових з'єднань. у результаті взаємодії вихідна шарувата структура зникає і система являє собою однорідну структуру нової фази [6]. Отримані в результаті плівкові з'єднання можуть мати високу хімічну стійкість, стабільні при високих температурах механічні та електрофізичні властивості. До таких систем можна віднести і багатошарові наноструктури на основі титану і алюмінію, у яких при певних умовах можливі твердофазні реакції з утворенням Ti_3Al , $TiAl$ та $TiAl_3$ [7 – 9]. Прискорити фазові перетворення у системі із синтезом стабільних та метастабільних фаз можна завдяки термообробці. У роботі [10] показано, що більшість твердофазних реакцій у плівкових системах проходить в інтервалі температур 400 – 800 К. Основним механізмом є дифузія по межах зерен, вміст яких у плівкових зразках на кілька порядків більше, ніж у масивних [11 – 14].

У роботах [15, 16] нами наведено результати досліджень впливу температурної обробки на структурно-фазові та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем на основі титану і алюмінію. Було показано, що відпалювання зразків при 820 К призводить до твердофазних реакцій, продуктами яких є $TiAl_3$. Процес фазових перетворень супроводжується істотним збільшенням питомого опору. Мікроструктурні дослідження показали, що після температурної обробки початкова індивідуальність шарів зникає і система представляє острівцеву структуру $TiAl_3$ в матриці TiO. З метою визначення впливу температурної обробки на структурно-фазові характеристики плівкових систем на основі Ti та Al в умовах збільшення площі дифузійної зони як

об'єкт дослідження нами обрані багатошарові наноструктури з концентрацією компонент та загальною товщиною, аналогічними до двошарових плівок, розглянутих у роботах [15, 16].

1 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Багатошарові плівкові системи $[Ti/Al]_n$ (де n – кількість біметалевих шарів, що складала 10, 15, 20, 25) отримували з використанням магнетронної приставки вакуумної установки ВУП-5М в атмосфері аргону. Для проведення електронографічних і мікроструктурних досліджень як підкладки використовували кристали NaCl та плівки вуглецю. Підкладки розміщували на столику з немагнітної нержавіючої сталі, що мав можливість переміщуватись відносно двох магнетронних джерел. Температура підкладки становила $T_D=300$ К. Мішені являли собою диски Al та Ti діаметрами 40 мм і товщиною 3 мм. Робочий тиск газів становив $\sim 10^{-2}$ Па. Режим роботи джерел був підібраний таким, що забезпечував однакову швидкість осадження для обох металів, яка становила 0,1 нм/хв. Така швидкість дозволяла з високою точністю контролювати товщину плівкових шарів за часом осадження. Ефективна товщина окремих плівкових шарів Ti і Al становила ~ 2 нм. Загальну товщину зразків визначали за допомогою інтерферометра МП-4.

Плівкові системи проходили температурну обробку протягом декількох циклів «нагрівання—ізотермічне відпалювання протягом 30 хв.—охладження». При першому нагріванні максимальна температура становила 470 К. На кожному наступному циклі температура відпалювання збільшувалася на 100 К. Останнім етапом було відпалювання при температурі плавлення масивного алюмінію $T_s=933$ К. Точність вимірювання температури хромель-алюмелевою термопарою, з використанням цифрового мультиметра АРРА-109 становила $\pm 0,1$ К. Дослідження фазового складу і кристалічної структури плівок проводили з використанням дифракції електронів і просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125К).

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження впливу температурної обробки на фазовий склад і мікроструктуру багатошарових плівкових систем на основі Ti і Al наведені на рисунку 1 і в таблиці 1.

Дослідження показали, що після осадження при кімнатній температурі підкладки плівкова система аморфоподібна; цей стан також можна трактувати як дрібнодисперсну суміш з розмірами кристалітів порядку ефективної товщини моношару. Така аморфізація в свіжосконденсованому стані є характерною для даних плівкових систем при магнетронному методі розпилення, і наші результати не суперечать даним роботи [9]. У цій роботі вивчався вплив температурної обробки на фазовий склад, електричні та мікроструктурні характеристики плівкових сплавів, що отримували магнетронним розпиленням мішені-компаунду Ti-Al.

Наноструктура зберігається і після ізотермічного відпалювання протягом 30 хв. при температурі $T_s \cong 470$ К. Відпалювання при 570 К призводить до початку формування оксидної фази алюмінію Al_2O_3 . Фіксуються лінії (220), (311) і (400) слабкої інтенсивності, але найбільш інтенсивні для даної фази. Подальша циклічна термообробка при 670, 770 та 870 К істотно не впливає на фазовий склад зразків. Спостерігається лише збільшення розміру кристалітів Al_2O_3 та об'єднання їх в конгломерати. Відносна концентрація оксиду на площі зразка змінюється від 17% після 570 К до 74% після 870 К.

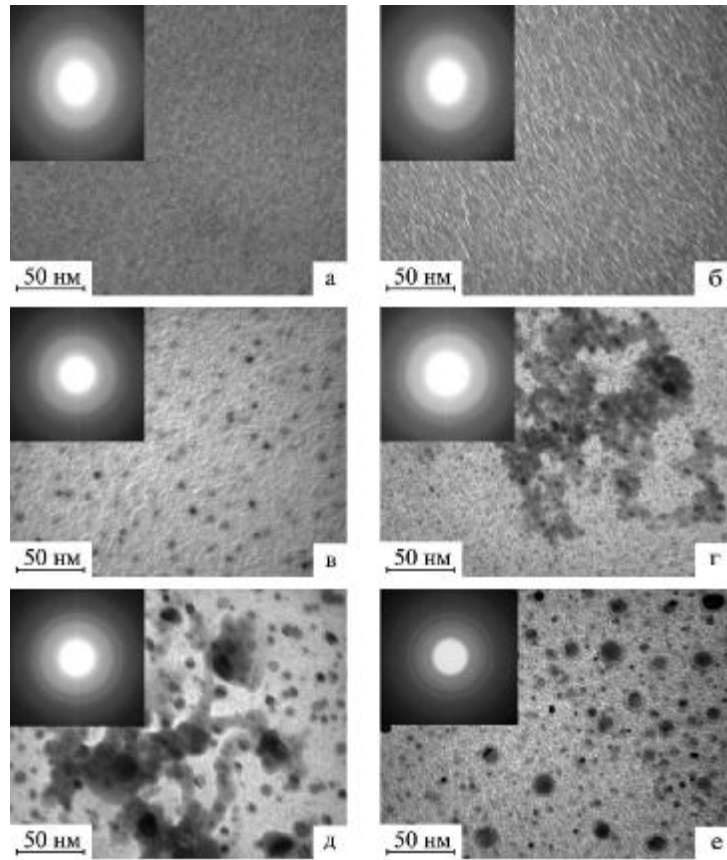


Рисунок 1 – Мікроструктура та відповідна їй дифракційна картина від системи $[Ti/Al]_{20}$ у невідпаленому (а) та відпаленому при температурах 470 К (б), 570 К (в), 670 К (г), 870 К(д) і 933 К (е) станах

Таблиця 1 – Вплив температури відпалювання на фазовий склад і середній розмір кристалітів \bar{L} багатшарових наноструктур $[Ti/Al]_n$

T_a , К	Фазовий склад	\bar{L} , нм
невідпалені	аморфоподібні	–
470	аморфоподібні	–
570	аморф.+ Al_2O_3	7
670	аморф.+ Al_2O_3	10
770	аморф.+ Al_2O_3	18
870	аморф.+ Al_2O_3	20
933	аморф.+ TiAl	13

Ізотермічне відпалювання при температурі плавлення масивного алюмінію $T_m=933$ К викликає твердофазні перетворення, продуктом яких є інтерметалідна фаза TiAl. Утворення зазначеної фази слід було очікувати, оскільки концентрації компонент були однакові, а згідно з

діаграмою стану для масивної системи Ti-Al [7] при співвідношенні концентрацій титану і алюмінію 50:50 повинна формуватися фаза TiAl.

У роботі [8] проведено дослідження динаміки фазових перетворень при нагріванні багатошарових $[\text{Ti}/\text{Al}]_n$ -фольг і показано, що температура зародження фази TiAl зменшується при зменшенні товщини окремих шарів. Так, при товщинах шарів 4 нм температура ініціації твердофазної реакції становила 700 К. Таке протиріччя результатів ми пояснюємо утворенням у процесі термообробки у наших зразках оксидної фази Al_2O_3 . Процес окислення алюмінію в результаті взаємодії з атомами залишкової атмосфери в тонких плівках проходить досить інтенсивно на відміну від фольг. Слід відмітити той факт, що після твердофазних реакцій з утворенням TiAl оксид алюмінію у плівковій системі зникає. Про це свідчать відсутність відповідних ліній на електроннограммах і суттєва зміна мікроструктури плівкової системи. Ймовірно, надлишок енергії, необхідний для руйнування оксидної фази, і обумовлює збільшення температури фазоутворення TiAl. Формування фази TiAl відбувається в результаті взаємодії Al_2O_3 і алюмінію, що перебуває в нанодисперсному стані, з нанокристалічним титаном. Ці результати не суперечать даним роботи [17], де показано утворення шару TiAl в результаті твердофазних реакцій на межі поділу Ti та Al_2O_3 . Як свідчать результати електронно-мікроскопічних досліджень, реакція, що проходить у плівкових системах, не руйнує аморфну структуру і після термообробки плівка являє собою острівцеву структуру TiAl (відносна концентрація зерен TiAl по площині 30 %) в аморфній матриці.

ВИСНОВКИ

Висновки до даної роботи можна сформулювати таким чином:

- багатошарові плівкові системи $[\text{Ti}/\text{Al}]_n$ (де $n = 10, 15, 20, 25$), отримані магнетронним осадженням в атмосфері аргону з ефективною товщиною моношару 2 нм, у вихідному стані аморфоподібні, а їх термообробка до $T_e = 870$ К призводить до утворення оксидної фази з відносною концентрацією зерен Al_2O_3 на площі зразка до 74%;
- відпалювання при температурі $T_e = 933$ К викликає твердофазні перетворення, в результаті яких формується острівцева структура TiAl з простою тетрагональною решіткою у аморфній матриці.

SUMMARY

INFLUENCE OF TEMPERATURE TREATMENT ON PHASE COMPOSITION OF MULTILAYERED THIN FILMS ON THE BASE OF Ti AND Al, DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

A.O. Stepanenko, L.V. Dekhtyaruk, A.M. Chornous
Sumy State University, Sumy, R.-Korsakov street, 2, 40007

Influence of temperature treatment on phase composition of multilayered thin films $[\text{Ti}/\text{Al}]_n$, whose total thickness did not exceed 100 nm and with effective monolayer thickness is 2 nm, deposited by magnetron sputtering, is investigated. As shown, the as-deposited thin film shows amorphous structure, the temperature processing at 870 K leads to Al_2O_3 formation. The annealing at 933 K leads to TiAl phase formation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бібик В.В., Однорець Л.В., Шумакова Н.І. та ін. Магнітотранспортні і терморезистивні властивості багатошарових плівкових матеріалів на основі Fe і Cr (огляд) // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2006. – №6(90). – С.47 – 56.
2. Береснев В.М. Влияние многокомпонентных и многослойных покрытий на процессы трения и износа // ФП. – 2004. – Т. 2, №4. – С. 214 – 219.
3. Josell D., D. van Heerden, Read D. et al. Tensile testing low density multilayers: Aluminum/Titanium // Mater. Res. – 1998. – Vol. 13, №10. – P. 2902 – 2909.

4. Banerjee R., Ahujab R., Swaminathana S. et al. Resistivity of titanium-aluminum multilayered thin films // Thin Solid Films. – 1995. – № 269. – P. 29 – 35.
5. Tomov I., Adamik M., Barna P.B. et al. Texture and secondary extinction measurements in Al/Ti stratified films by X-ray diffraction // Vacuum. – 1998. – №50 (3 -4). – P. 497-502.
6. Chen T., Wu Z.L., Cao B.S. et al. Solid state reaction of Fe/Ti nanometer-scale multilayers // Sur. Coat. Tech. – 2007. – № 201. – P. 5059 – 5062.
7. Диаграмма состояний двойных металлических систем: В 3 т./ Под ред. И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. –Т.1. – 638 с.
8. Ягубова И.Ю., Григорян А.Э., Рогачев А.С. и др. Динамика фазообразования при нагреве многослойных нанопленок системы Ti-Al // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – №3 (71). – С. 278 – 279.
9. Kim H.C., Theodore N.D., Gadre K.S. et al. Investigation of thermal stability, phase formation, electrical, and microstructural properties of sputter-deposited titanium aluminide thin films // Thin Solid Films. – 2004.– № 460. – P. 17-24.
10. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н. и др. Твердофазные реакции и фазовый переход порядок – беспорядок в тонких пленках // ЖТФ. – 2001.– №6 (76). – С. 104 – 109.
11. Рогачев А.С., Григорян А.Э., Илларионов Е.В. и др. Безгазовое горение многослойных биметаллических нанопленок Ti/Al // Физика горения и взрыва. – 2004. – №2 (40). – С. 45 – 51.
12. Васильев М.А., Прокопенко Г.И., Ткачук А.А. Определение параметров диффузии Ti в Al: тонкопленочная система Ti/Al // Металлофиз. новейшие технол. – 2002. – №1 (24). – С. 53 – 60.
13. Дивинський С.В. Закономірності дифузії в інтерметалідах та сплавах на основі перехідних металів: Автореф. дис.... д-ра. фіз.-мат. наук: 01.04.13 – фізика металів / Ін-т. металофізики ім. Г.В. Курдюмова. – Київ, 2006. – 32 с.
14. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н. и др. Особенности твердофазной реакции алюминия с гексагональной и кубической фазами кобальта в пленочных системах // ЖТФ. – 2002. – Т. 72. – №8. – С. 122 – 125.
15. Степаненко А.О., Гричановська Т.М., Черноус А.М. Вплив температурної обробки на електрофізичні властивості та фазовий склад двошарових плівок на основі титану і алюмінію або нікелю // Металлофиз. новейшие технол. – 2007. – № 9 (29). – С. 1221–1229.
16. Степаненко А.А., Черноус А.Н. Фазообразование и электрофизические свойства тонкопленочных систем на основе Ti и Al в условиях изотермического отжига // Тонкие пленки в оптике, нанопотонике и наноэлектронике. – 2007. – С. 120 – 123.
17. Rocha L.A., Ariza E., Costa A.M. et al., Electrochemical Behavior of Ti/Al₂O₃ interfaces Produced by Diffusion Bonding// Mater. Res. – 2003. – Vol. 6, № 4. – P. 439-444.

Степаненко А.О., аспірант кафедри прикладної фізики;
Дехтярук Л.В., доктор фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики;
Черноус А.М., доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри прикладної фізики

Надійшла до редакції 21 липня 2008 р.