

PACS numbers: 68.55.Nq, 68.65.Ac, 73.61.At, 81.15.Ef, 81.15.Jj, 81.40.Rs

Вплив температурної обробки на електрофізичні властивості та фазовий склад двошарових плівок на основі титану і алюмінію або нікелю

А. О. Степаненко, Т. М. Гричановська, А. М. Чорноус

Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна

Досліджено вплив температурної обробки на питомий електричний опір, температурний коефіцієнт опору і фазовий склад двошарових плівкових систем на основі Ti й Al та Ti й Ni, загальна товщина яких не перевищує 100 нм. Показано, що відпалювання зразків при $T_a = 800$ К призводить до твердофазних реакцій між Al і оксидом Ti (плівки Ti/Al) та Ti й Ni (плівки Ni/Ti), продуктами яких є $TiAl_3$ і Ni_3Ti (у зразках, відпалених до 900–1000 К, фіксуються фази NiTi і $NiTi_2$). Виявлено кореляцію між фазовим складом і електрофізичними властивостями двошарових плівкових систем.

Исследовано влияние температурной обработки на удельное электрическое сопротивление, температурный коэффициент сопротивления и фазовый состав двухслойных пленочных систем на основе Ti и Al или Ti и Ni, общая толщина которых не превышала 100 нм. Показано, что отжиг пленок при $T_a = 800$ К приводит к твердофазным реакциям между Al и оксидом Ti (пленки Ti/Al) или Ti и Ni (пленки Ni/Ti), продуктами которых являются $TiAl_3$ и Ni_3Ti (в отожженных до 900–1000 К образцах фиксируются фазы NiTi и $NiTi_2$). Установлена корреляция между фазовым составом и электрофизическими свойствами двухслойных пленочных систем.

Influence of temperature processing on resistivity, temperature coefficient of resistance and phase composition of two-layer films on the base of Ti and Al or Ti and Ni, whose total thickness did not exceed 100 nm, is investigated. As shown, the annealing at $T_a = 800$ K leads to solid-phase reactions between Al and TiO (Ti/Al films) or between Ti and Ni (Ni/Ti films), whose yields are $TiAl_3$ and Ni_3Ti (in the films, which were annealed at 900–1000 K, NiTi and $NiTi_2$ phases are observed). Correlation between the phase composition and electrophysical properties of two-layer film systems is revealed.

Ключові слова: плівкові системи, електрофізичні властивості, фазовий склад, інтерметаліди, алюмініди титану, нікеліди титану.

(Отримано 23 березня 2007 р.)

1. ВСТУП

Масивні стопи на основі Ti та Al знайшли широке використання в різних галузях металургії, інструментального устаткування, космічній промисловості тощо. Це обумовлено їх унікальними властивостями, а саме високою механічною міцністю та легкістю, що робить Al основним леґувальним елементом для Ti [1, 2]. Згідно з діаграмою станів для системи Ti–Al [3] вміст алюмінію до 6% підвищує температуру фазового перетворення ($\alpha \rightarrow \beta$) у титані. У зв'язку з цим система Ti–Al є базисною при створенні багатьох титанових стопів промислового застосування великої міцності і відносно низької пластичності [4, 5]. Багато властивостей індустріальних штучних стопів Ti–Al визначаються дифузійними процесами та фазоутворенням, що викликає постійний інтерес до дослідження цих явищ у масивних стопах Ti–Al (див., наприклад, [6]).

Останнім часом зацікавленість науковців викликають плівкові системи на основі вказаних металів, оскільки в них, при певних умовах термообробки, можливе утворення нанокристалічних інтерметалідів [7] з унікальними властивостями. Слід вказати, що дослідження ведуться як з метою визначення умов, за яких відбувається синтез плівкових інтерметалідів TiAl, Ti₃Al і TiAl₃ (визначення параметрів конденсації компонентів і режимів термообробки [8–10], синтез методом високотемпературного вибуху [11, 12]), так і з метою вивчення електрофізичних властивостей вказаних плівкових систем [13, 14]. Наприклад, в роботі [10] вивчали комплекс властивостей тонких плівок Ti(37)Al(63) та Ti(53)Al(47) (у дужках вказано концентрації компонентів в ат.%), нанесених на кремнієві пластини з аморфним оксидним шаром на поверхні. Аналізуючи результати досліджень, автори роблять висновок, що плівки мають фазовий склад α_2 -Ti₃Al + γ -TiAl, який відповідає умові масової рівноваги [3]. Узагальнюючи результати робіт [7–15], слід вказати, що основними інтерметалідними фазами, які в результаті твердофазних реакцій утворюються у плівкових системах на основі Al і Ti, є Ti₃Al, TiAl і TiAl₃, причому формування цих фаз не залежить від послідовності нанесення шарів та їх дисперсності [11]. Формування TiAl та TiAl₃ спостерігається також при взаємодії атомів металів з оксидами. Наприклад, дослідження, виконані авторами роботи [15], вказують на утворення проміжних шарів TiAl і TiAl₃ між титаном та керамікою Al₂O₃, що використовувалася як підкладка.

Інтерес до вивчення плівкових систем на основі Ti і Ni [16, 17], пов'язаний з тією обставиною, що система Ti/Ni може виступати [17] як фрагмент функціонального елемента мікроприладів та інте-

гральних мікросхем. Згідно з діаграмою станів [3], у плівкових системах Ti/Ni/П (П — підкладка) при певних атомових концентраціях можуть утворюватися перехідні фази NiTi₂, NiTi та Ni₃Ti, що підтверджується експериментально [16, 17].

Виходячи з сказаного вище, метою нашої роботи є виявлення закономірностей в температурних залежностях питомого опору і температурного коефіцієнта опору (ТКО) та фазових перетворень у двошарових плівках на основі Ti і Al або Ni.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівкові системи одержано методом пошарового осадження Ti і Al або Ni у вакуумі 10^{-3} – 10^{-4} Па. Шари Al і Ni одержували методом термічного випаровування, а Ti — електронно-променевим методом зі швидкістю $\omega \sim 1$ нм/с за температури підкладки $T_{\text{п}} \approx 300$ К. Як підкладки для дослідження електрофізичних властивостей використовували пластинки ситалу розміром 10×15 мм, а при дослідженні структурних характеристик — плівки вуглецю. При одержанні плівкових систем на основі Al і Ti на підкладці попередньо було виготовлено контактні майданчики зі структурою Al (200 нм)/Al (50 нм)/Cr (15 нм)/П. Підшар хрому забезпечував високу адгезію до підкладки, а шари алюмінію — низький опір контакту. Верхній шар алюмінію завтовшки 200 нм мав ширину меншу, ніж два попередні, і використовувався для приєднання зовнішніх виводів. При одержанні плівкових систем на основі Ni і Ti контактні майданчики виготовляли із плівки Cu. Конденсація плівок здійснювалась через маску (розмір вікна $10 \times 1,5$ мм) з нержавіючої немагнетної сталі, ізольовану від підкладки за допомогою кераміки.

Електричний опір вимірювали за двоточковою схемою з застосуванням срібних притискних зондів. Точність вимірювання опору цифровим вольтметром В7-38 складала $\pm 0,01$ Ом. Товщину зразків визначали за допомогою інтерферометра МП-4.

Термообробку плівкових зразків здійснювали протягом декількох циклів «нагрівання ↔ охолодження». Точність вимірювання температури цифровим мультиметром АРРА-109 з хромель-алюмельовою термопарою, яка безпосередньо контактувала з підкладкою, становила $\pm 0,1$ К. На першому і другому циклах плівки відпалювали до температури 670 К, а на кожному наступному циклі температуру підвищували на 50 К. Відпалювання здійснювали до максимальної температури 870 К, оскільки при більших температурах можливе топлення алюмінієвої плівки. Дослідження фазового складу і кристалічної структури плівок провадили методом електронографії і просвітлювальної електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125К).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Плівки Al/Ti/P. Рисунок 1 ілюструє типові електроннографічні картини від невідпалених одно- і двошарових плівок та мікроструктуру двошарових зразків у щойно сконденсованому стані і після термообробки до $T_b = 670$ К. Аналізуючи одержані результати, відмітимо наступне. Вихідні плівки Al і Ti мають ГЦК-структуру, характерну для масивного алюмінію та TiO, що утворюється внаслідок взаємодії титану з атомами залишкової атмосфери. Ці ж фази фіксуються у двошаровій системі. Після відпалювання до температури $T_b = 670$ К у зразках відбуваються лише рекристалізаційні процеси, а фазовий склад не змінюється. Температурну залежність питомого опору (ρ) протягом першого циклу термообробки проілюстровано на рис. 2, а. При нагріванні залежність має три характерні ділянки. В інтервалах температур 300–360 К і 590–670 К спостерігається незначне збільшення питомого опору з його зменшенням на проміжку 360–590 К, що свідчить про заліковування дефектів кристалічної будови у плівках [18]. При охолодженні питомий опір монотонно зменшується. Порівнюючи одержаний результат з даними для одношарових плівок, які є компонентами системи, відмітимо той факт, що у двошарових зразках відбувається шунтування електричного струму через шар Al [19].

При другому циклі термообробки плівки нагрівали до температури $T_b = 720$ К. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що фазовий склад двошарових плівок залишається незмінним. Відпалювання призводить лише до рекристалізації, зокрема має місце збільшення розмірів кристалітів обох компонентів на 8–12%. Криві залежності питомого опору від температури при нагріванні і при охолодженні накладаються одна на одну.

На третім циклі плівки нагрівали до 770 К. З рисунку 2, б видно,

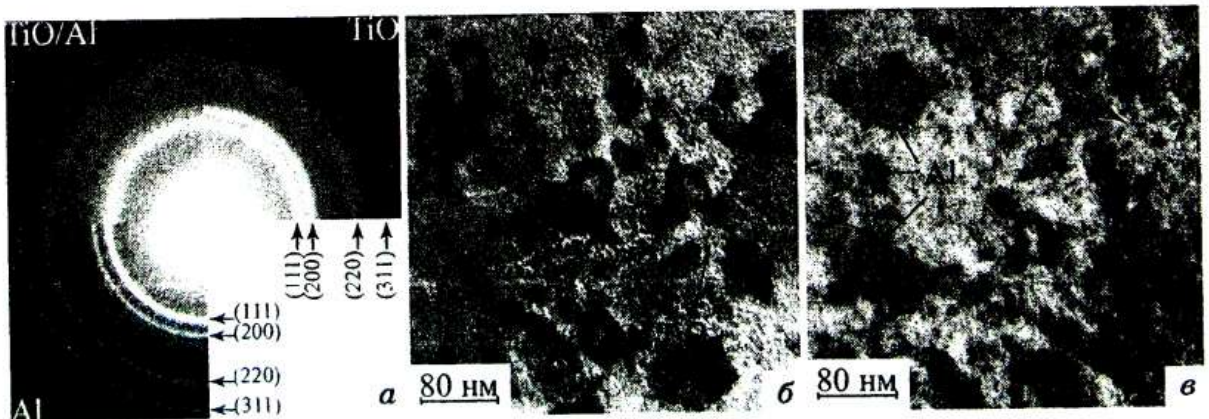


Рис. 1. Електроннограми (а) одно- і двошарових плівок та мікроструктура плівкової системи Ti (36 нм)/Al (43 нм)/P: а, б — щойно сконденсований стан; в — після термообробки до температури $T_b = 670$ К.

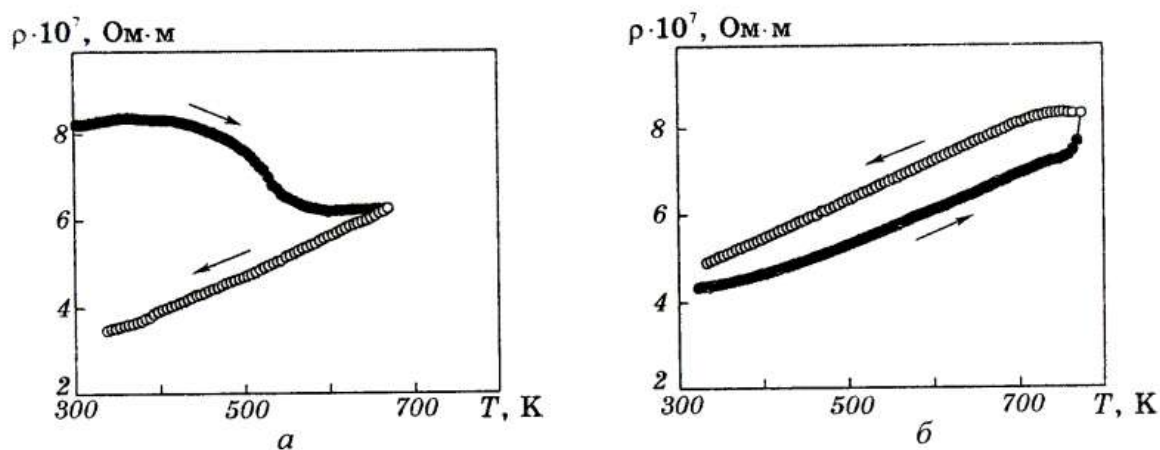


Рис. 2. Температурна залежність питомого опору плівкової системи Ti/Al протягом першого (а) та третього (б) циклів термообробки: ● — нагрівання, ○ — охолодження.

що вище від 740 К відбувається нелінійне зростання опору, а при охолодженні до $T \approx 740$ К питомий опір майже не залежить від температури. Це пояснюється тим, що відбуваються одночасно два конкуруючих процеси: зменшення опору, пов'язане з охолодженням металевої плівки, а також збільшення опору внаслідок фазових перетворень. Нижче від 740 К температурна залежність питомого опору приймає характер, близький до лінійного.

Результати електронно-мікроскопічних і дифракційних досліджень плівки Ti/Al після нагрівання до 770 К, проілюстровані на рис. 3, а, б і у табл. 1, вказують на початок зародження фази $TiAl_3$.

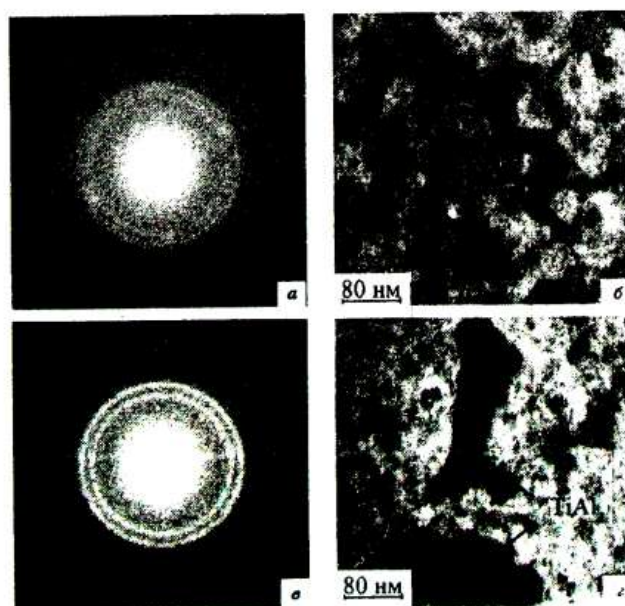


Рис. 3. Результати електронно-мікроскопічних досліджень плівкової системи на основі Ti і Al після її відпалювання до 770 К (а, б) та 870 К (в, г).

ТАБЛИЦЯ 1. Результати розшифровки електронogram від плівкової системи Ti/Al/П.

T_s , К	№	Інтенсивність	d_{hkl} , нм	hkl	Фаза	
770	1	С.	0,248	111	TiO	
	2	сер.	0,234	111	Al	
	3	сл.	0,230	103	TiAl ₃	
	4	Д.С.		0,215	200	TiO
					004	TiAl ₃
	5	сер.	0,202	200	Al	
	6	сер.	0,152	220	TiO	
	7	сер.	0,144	220	Al	
8	сл.	0,143	204	TiAl ₃		
870	1	С.	0,248	111	TiO	
	2	сл.	0,230	103	TiAl ₃	
	3	Д.С.	0,215	200	TiO	
	4	сер.	0,193	200	TiAl ₃	
	5	сер.	0,152	220	TiO	
	6	сл.	0,143	204	TiAl ₃	

Примітка: Д.С. — дуже сильна; С. — сильна; сер. — середня; сл. — слабка.

Зокрема від площин алюмінію на електронogram фіксуються точкові рефлекси, а на мікрознімках спостерігається суттєве збільшення розміру кристалітів. Поряд з цим на електронogram з'являються дві слабкі лінії, що відповідають площинам (103) і (204) TiAl₃. Лінія, що відповідає площині (200) TiO, є ширшою, ніж на дифрактограммах одношарових зразків TiO, хоча аналіз мікрознімків вказує на те, що рекристалізаційні процеси відбуваються й далі. Тому розширення вказаної лінії можна пов'язати з відбиттям від площини (004) TiAl₃.

Підвищення температури відпалювання до $T_s = 870$ К обумовлює наступні особливості температурної залежності питомого опору (рис. 4). Починаючи з температури $T^* = 820$ К, питомий опір швидко зростає, а при охолодженні зразка його температурна залежність носить неметалічний характер. Значення T^* фактично не залежить від товщини плівкових зразків. При цьому ТКО змінює свою величину з $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ (при нагріванні) до $-0,9 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ (при охолодженні). Таке зростання опору ми пов'язуємо з фазовими перетвореннями у плівках, а саме — з утворенням TiAl₃, оскільки Al, який до цього виконував шунтувальну роль, електронogramфічно не фіксується. Про це свідчать дані, наведені на рис. 3, в, г, та результати розшифровки електронogram (табл. 1). На відміну від зразків, відпалених до 770 К, в яких фіксуємо три фази (в тому числі TiAl₃),

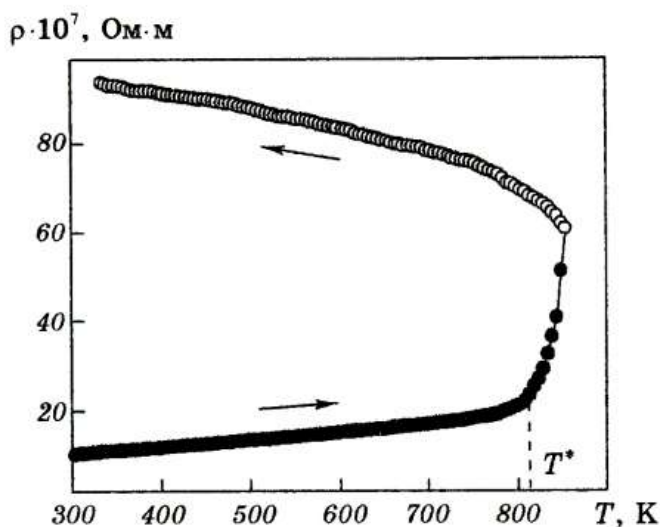


Рис. 4. Температурна залежність питомого опору плівкової системи Ti/Al протягом четвертого циклу термообробки: ● — нагрівання, ○ — охолодження.

плівки, що пройшли термообробку до 870 К, мають двофазний склад. Максимальний розмір зерен фази $TiAl_3$ становить 210 нм. Не виключено, що для збільшення долі фази $TiAl_3$ необхідно збільшити концентрацію атомів алюмінію. Це призведе до більш повної витрати на твердофазну реакцію титанового компонента.

Плівки Ni/Ti/П. У таблиці 2 наведено результати вивчення фазових перетворень у плівкових системах на основі Ni і Ti при термообробці, які добре узгоджуються з даними робіт [16, 17]. Ці дані дають можливість стверджувати, що плівки Ni/Ti/П, відпалені до $T_v < 800$ К, являють собою двошарову систему.

ТАБЛИЦЯ 2. Результати досліджень фазових перетворень у плівках Ni/Ti/П при відпалюванні.

№ п/п	Плівкова система (d_2/d_1 , нм)	T_v , К	c_{Ni}/c_{Ti}	Фазовий склад
1	Ni(20)/Ti(20)/П	300	0,72	ГЦК-Ni + ГЦП-Ti
		600		—''—
		850		ГЦК-Ni + ГЦП-Ti + Ni_3Ti
		300		ГЦК-Ni + ГЦП-Ti
2	Ni(40)/Ti(20)/П	700	0,94	—''—
		800		ГЦК-Ni + ГЦП-Ti + Ni_3Ti
		1000		NiTi + NiT_2
3	Ni(60)/Ti(20)/П	300	1,23	ГЦК-Ni + ГЦП-Ti
		800		ГЦК-Ni + ГЦП-Ti + Ni_3Ti
		900		NiTi + NiT_2

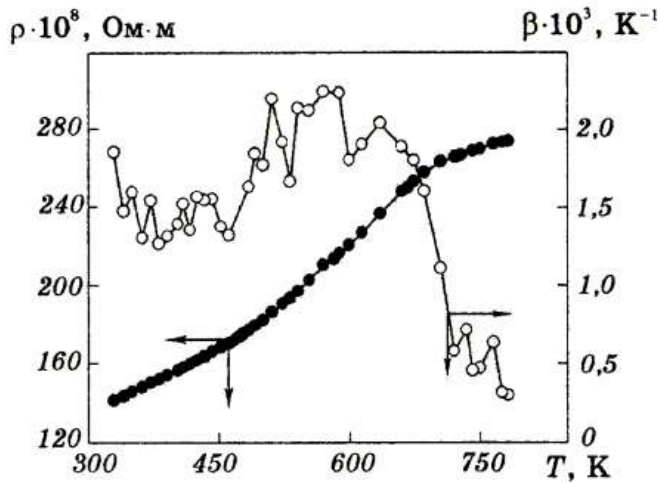


Рис. 5. Температурна залежність питомого опору (●) і ТКО (○) для плівкової системи Ni(40)/Ti(60)/П.

На рисунку 5 наведено залежності питомого опору і ТКО для плівкової системи Ni(40)/Ti(60)/П. Співставлення експериментальних і розрахованих даних на основі співвідношень, наведених в [20], для плівкових стопів або двошарових плівок підтверджують висновок, що плівки Ni/Ti/П повністю задовольняють умову двошаровості. Відзначимо, що різка зміна величини ТКО при $T \approx 600$ К пов'язана не з процесами фазоутворення, а зі зменшенням чутливості опору до температури ($\partial R/\partial T$) після точки Кюрі нікелю.

4. ВИСНОВКИ

У двокомпонентній плівковій системі на основі Ti і Al при однаковому співвідношенні їх концентрацій твердофазна реакція розпочинається за температури 740 К. Активні фазові перетворення, кінцевим продуктом яких є $TiAl_3$, відбуваються в інтервалі температур 820–870 К. Поряд з цим у плівковій системі на основі Ni і Ti твердофазна реакція починає активно протікати лише за $T_s > 800$ К. Подальші дослідження у даному напрямку вбачаються у синтезі суцільних плівок $TiAl_3$, Ni_3Ti , $NiTi$ і $NiTi_2$ та дослідженні їх електрофізичних властивостей.

Роботу виконано при частковій фінансуванні в рамках держбюджетної теми № 0106U001942 (2006-2008) Міністерства освіти і науки України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. У. Цвигер, *Титан и его сплавы* (Москва: Металлургия: 1979).
2. О. П. Солонина, С. Г. Глазунов, *Жаропрочные титановые сплавы* (Моск-

- ва: Металлургия: 1976).
3. М. П. Лякишев, *Диаграмма состояний двойных металлических систем* (Москва: Машиностроение: 1996).
 4. J. M. K. Wiezorek, M. J. Mills, and H. L. Fraser, *Mater. Sci. Eng. A*, **234**: 1106 (1997).
 5. И. В. Анциферова, *Вестн. ОГУ*, **2**: 198 (2004).
 6. Л. Е. Карыгина, А. Б. Хоткин, *ФММ*, **80**, No. 3: 139 (1995).
 7. B. Cantor, C. M. Allen, R. Dunin-Burkowski et al., *Scr. Mater.*, **44**, No. 8/9: 2055 (2001).
 8. K. D. D. Rathnayaka, B. D. Hennings, and D. G. Naugle, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 10: 6937 (1993).
 9. R. Banerjee, R. Ahuja, S. Swaminathan et al., *Thin Solid Films*, **269**, No. 1: 29 (1995).
 10. H. C. Kim, N. D. Theodore, K. S. Gadre et al., *Thin Solid Films*, **460**, No. 1: 17 (2004).
 11. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., *Ж. техн. физ.*, **72**, № 8: 122 (2002).
 12. А. С. Рогачев, А. Э. Григорян, Е. В. Илларионов и др., *Физ. горения и взрыва*, **40**, № 2: 45 (2004).
 13. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, А. А. Ткачук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 1: 53 (2002).
 14. I. Tomov, M. Adamik, P. B. Barna et al., *Vacuum*, **50**, No. 3: 497 (1998).
 15. L. A. Rocha, E. Ariza, A.M. Costa et al., *Mater. Res.*, **6**, No. 4: 439 (2003).
 16. І. Ю. Проценко, В. В. Токмань, А. М. Черноус та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 3: 319 (2003).
 17. Ю. Н. Макогон, Е. П. Павлов, Г. Беддис и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 7: 913 (2006).
 18. Л. В. Однорец, Ю. М. Овчаренко, Н. Н. Опанасюк и др., *Вісн. СумДУ*, **1**, № 5: 9 (1996).
 19. А. Г. Басов, А. О. Степаненко, А. М. Черноус, *Вісн. СумДУ*, **8**: 170 (2005).
 20. Т. М. Гричановська, І. Ю. Проценко, А. М. Черноус та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 2: 267 (2006).