

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 68.37.Lp, 68.55.Nq, 73.50.Lw, 73.61.At, 73.63.Bd, 81.15.Ef, 81.40.Rs

**Твердофазний синтез в плівках Al/Ni при співвідношенні концентрацій компонентів Al:Ni = 35:65% ат.**

А. Г. Басов, А. М. Чорноус, І. О. Шпетний

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

Досліджено фазовий склад у двошарових плівкових системах на основі Al і Ni із співвідношенням концентрацій компонентів 35:65% ат. Показано, що після відпалювання плівкових зразків в інтервалі температур 300–850 К спостерігається утворення інтерметалічних фаз AlNi та AlNi<sub>3</sub> в усьому інтервалі товщин.

Исследован фазовый состав в двухслойных пленочных системах на основе Al и Ni с соотношением концентраций компонентов 35:65% ат. Показано, что после отжига пленочных образцов в интервале температур 300–850 К наблюдается образование интерметаллических фаз AlNi и AlNi<sub>3</sub> во всем интервале толщин.

The phase composition in the systems of two-layer films based on Al and Ni with 35:65 at.% ratio of components is investigated. As shown, the formation of intermetallic AlNi and AlNi<sub>3</sub> phases in a whole interval of thicknesses of film samples after annealing within the temperature interval of 300–850 K is observed.

**Ключові слова:** плівкові системи, концентрація, електрофізичні властивості, фазовий склад, інтерметаліди.

*(Отримано 21 травня 2008 р.)*

### 1. ВСТУП

Стопи на основі нікелю та алюмінію мають широку область застосування, а вивченню їх властивостей приділяється велика увага (див., наприклад, [1–7]). Так, значну кількість робіт присвячено вивченню механічних [3, 4], термодинамічних [5] та структурних [6, 7]

властивостей стопів на основі цих металів. Зацікавлення викликають як масивні, так і тонкоплівкові матеріали, оскільки у них можливе утворення інтерметалічних фаз зі специфічними властивостями. Зокрема, в роботах [8, 9] експериментально і теоретично досліджено фононні спектри кристалічних ґратниць сполук NiAl і Ni<sub>3</sub>Al. Авторами [10] показано можливість трансформації насичених твердих розчинів в інтерметалічну фазу Al<sub>3</sub>Ni за відповідних умов термообробки. В роботі [11] зроблено висновок, що твердофазні реакції в плівковій системі на основі Al і Ni можуть відбуватись в режимі самопоширювального високотемпературного синтезу. Однак маловивченим залишається питання про взаємозв'язок процесів фазоутворення та електрофізичних властивостей тонкоплівкових систем на основі Al і Ni, що і визначило мету даної роботи.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Двошарові плівки на основі Al і Ni одержано в вакуумі  $\sim 10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па шляхом пошарової конденсації з використанням методу термічного випаровування. Швидкість осадження компонентів складала  $\omega \approx 5$ – $7$  нм/с при температурі підкладки  $T_{\text{п}} = 300$  К. Для дослідження температурної залежності електрофізичних властивостей як підкладки використовувались ситалові пластини, на які попередньо було нанесено контактні майданчики з двошарових плівок Cu/Cr/P (шар хрому забезпечував кращу адгезію з підкладкою, а міді — низькоомність контакту). Контактні майданчики після їх одержання відпалювали у вакуумній камері при  $T_{\text{в}} = 500$  К протягом 40 хв. для термостабілізації їх електрофізичних властивостей.

Плівкові зразки на основі Al і Ni відпалювали в інтервалі температур 300–870 К протягом трьох циклів за схемою «нагрівання ↔ охолодження» з постійною швидкістю 2–3 К/хв. Опір зразків вимірювали двозондовим методом за допомогою універсальних цифрових приладів ЦЦ-300 і В7-32 з точністю  $\pm 0,01$  Ом. Температуру зразків при відпалюванні контролювали комбінованим приладом М-838 за допомогою хромель-алюмелевої термопари.

Фазовий склад і кристалічну структуру плівкових зразків вивчали методами електроннографії і просвітлювальної електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125 К). Для цього зразки наносили на свіжі сколи NaCl, препарували на мідну опорну сітку та відпалювали на предметному столику у вказаному вище інтервалі температур.

Товщина плівок ( $d$ ) визначалась інтерферометричною методою (прилад МП-4) з точністю  $\pm 10\%$  при  $d > 50$  нм.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Перед тим, як розглянути експериментальні результати вивчення

структурно-фазового стану зразків, відмітимо, що всі досліджені плівкові системи у вихідному стані мали різну товщину шарів, однак при цьому витримувалось приблизно однакове співвідношення кількості компонентів плівки (Al:Ni = 35:65% ат.). Концентрацію алюмінійового і нікелевого компонентів плівки визначали за співвідношеннями

$$c_{Al} = \frac{\rho_{Al} d_{Al} \mu_{Al}^{-1}}{\rho_{Al} d_{Al} \mu_{Al}^{-1} + \rho_{Ni} d_{Ni} \mu_{Ni}^{-1}}, \quad c_{Ni} = \frac{\rho_{Ni} d_{Ni} \mu_{Ni}^{-1}}{\rho_{Al} d_{Al} \mu_{Al}^{-1} + \rho_{Ni} d_{Ni} \mu_{Ni}^{-1}},$$

де  $\rho_{Al, Ni}$ ,  $\mu_{Al, Ni}$ ,  $d_{Al, Ni}$  — відповідно густина, молярна маса і товщина.

У невідпаленім стані у всіх зразках Al/Ni/II фазовий склад відповідає ГЦК-Al + ГЦК-Ni з високодисперсною структурою (рис. 1, табл. 1). Параметри ґратниць мають величини  $a = 0,406$  нм (Al) та  $a = 0,353$  нм (Ni), тобто на 0,2% більші, ніж у масивних зразках [12], та співпадають у межах точності експерименту з даними для одношарових плівок Al і Ni.

На електронно-мікроскопічних знімках від зразків, що пройшли термообробку до температури  $T_b = 550$  К (рис. 2, а), спостерігаються світлі (I) і темні (II) ділянки. На електроннограмах (рис. 2, б, в) має місце зменшення ширини кілець і фіксуються окремі точкові рефлекси.

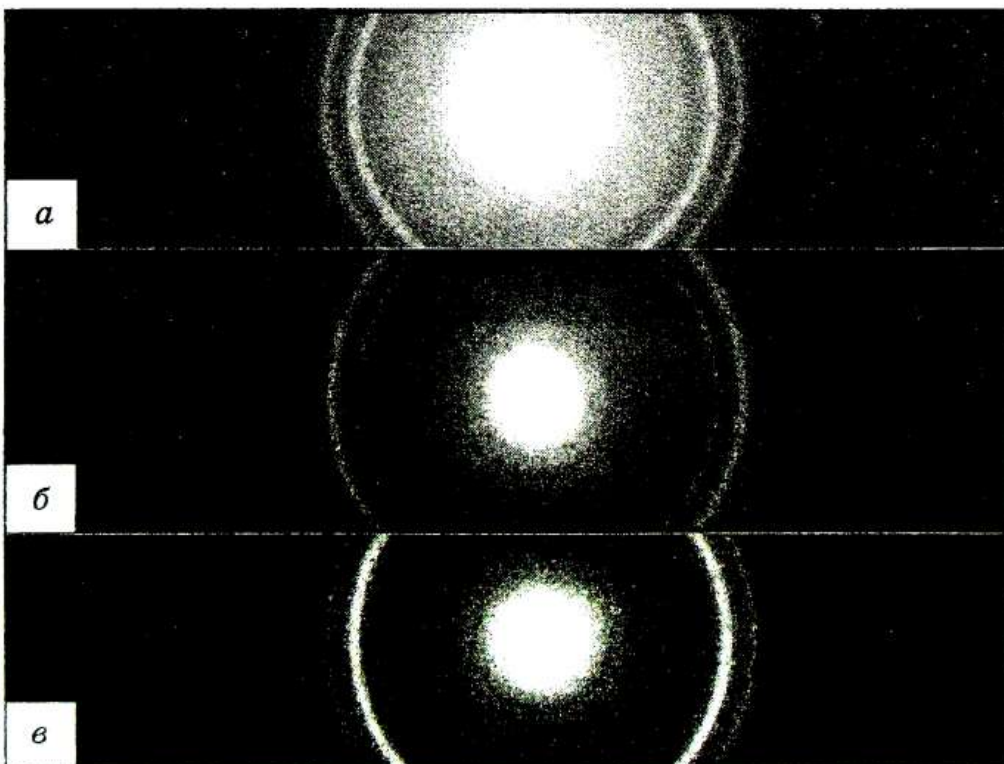


Рис. 1. Типові електроннограми від плівкових зразків Al(30) (а), Al(30)/Ni(38) (б), Ni(40) (в) у невідпаленім стані. У дужках вказано товщини в нм.

ТАБЛИЦЯ 1. Результати розшифровки електронограми від плівкової системи Al(22)/Ni(27) в невідпаленому стані.

№ п/п	$I$ , відн. од.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	Фаза	$d_{hkl}^{\text{табл}}$ , нм [13]
1	с.	0,232	111	Al	0,2338
2	д.с.	0,201	200	Al	0,2025
			111	Ni	0,2034
3	с.	0,175	200	Ni	0,1762
4	с.	0,141	220	Al	0,1432
5	ср.	0,120	311	Al	0,1221
			220	Ni	0,1225
6	сл.	0,105	311	Ni	0,1062

$a(\text{Al}) = 0,406$  нм;  
 $a(\text{Ni}) = 0,353$  нм

Примітка: д.с. — дуже сильна; с. — сильна; ср. — середня; сл. — слабка.

Аналіз результатів електронографічних досліджень зразків, відпалених при  $T_v = 550$  К (табл. 2), свідчить про те, що світлі ділянки відповідають фазовому складу  $\text{AlNi}_3$  з простою кубічною (ПК) ґратницею та слідам  $\text{AlNi}$ . На дифрактограмах від темних ділянок лінії, що відповідають фазі  $\text{AlNi}$ , більш інтенсивні, ніж у попередньому випадку (на світлих ділянках).

Ці темні ділянки відповідають інтерметалідам  $\text{AlNi}$  і  $\text{AlNi}_3$ , можливо, зі слідами ГЦК-твердого розчину (Ni, Al). У плівках Al/Ni, де концентрація Ni переважає концентрацію Al, у дифузійній зоні між шарами спочатку формується фаза  $\text{AlNi}$ , яка в міру поширення

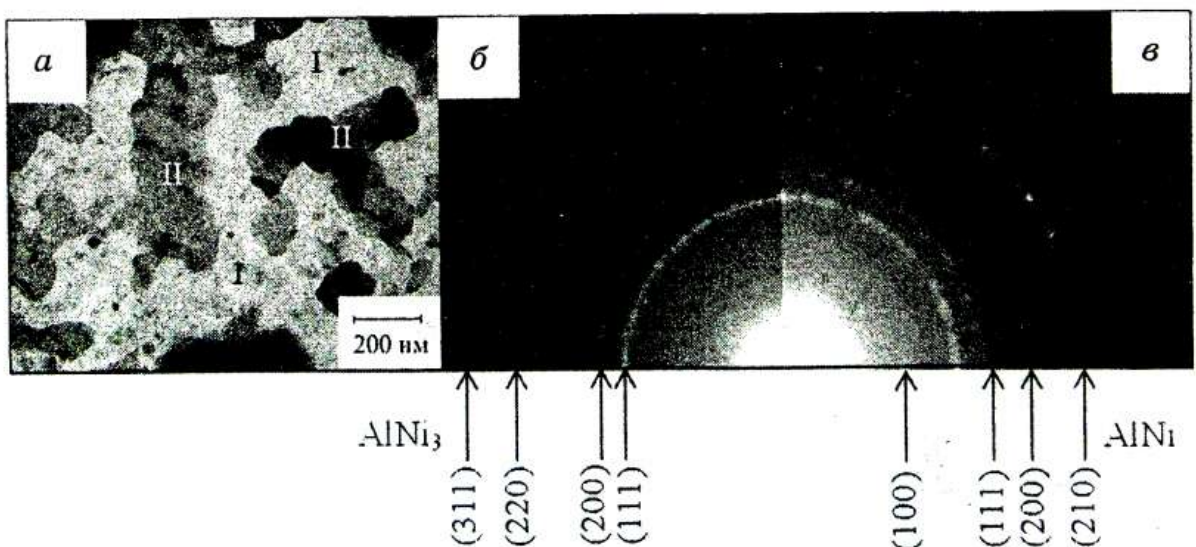


Рис. 2. Мікроструктура (а) і електронограми (б, в) від плівки Al(22)/Ni(27). Ділянка I — (б), ділянка II — (в). Температура відпалювання  $T_v = 550$  К.

ТАБЛИЦЯ 2. Результати розшифровки електроннограми від плівки Al(22)/Ni(27), яка пройшла термообробку до  $T_v = 550$  К.

№ п/п	Ділянка I					Ділянка II				
	I, відн. од.	$d_{hkl}$ , нм	$d_{hkl}^{табл}$ , нм [13]	$hkl$	Фаза	I, відн. од.	$d_{hkl}$ , нм	$d_{hkl}^{табл}$ , нм [13]	$hkl$	Фаза
1	д.сл.	0,290	0,289	100	AlNi	ср.	0,290	0,289	100	AlNi
2	д.с.	0,206	0,2074	111	AlNi <sub>3</sub>	д.с.	0,206	0,2074	111	AlNi <sub>3</sub>
3	с.	0,180	0,1799	200	AlNi <sub>3</sub>	ср.	0,180	0,1799	200	AlNi <sub>3</sub>
4	д.сл.	0,166	0,1667	111	AlNi	сл.	0,167	0,1667	111	AlNi
5	д.сл.	0,144	0,1444	200	AlNi	сл.	0,145	0,1444	200	AlNi
6	—	—	—	—	—	сл.	0,128	0,1291	210	AlNi
7	с.	0,126	0,1265	220	AlNi <sub>3</sub>	ср.	0,126	0,1265	220	AlNi <sub>3</sub>
8	ср.	0,118	0,1179	211	AlNi	с.	0,118	0,1179	211	AlNi
9	с.	0,108	0,1078	311	AlNi <sub>3</sub>	сл.	0,108	0,1078	311	AlNi <sub>3</sub>
10	д.сл.	0,103	0,1032	222	AlNi <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	д.сл.	0,102	0,1021	220	AlNi
12	—	—	—	—	—	д.сл.	0,097	0,0962	300	AlNi
13	сл.	0,091	0,0913 0,0893	310 400	AlNi AlNi <sub>3</sub>	ср.	0,091	0,0913	310	AlNi
14	сл.	0,082	0,0819	331	AlNi <sub>3</sub>	сл.	0,082	0,0819	331	AlNi <sub>3</sub>
15	сл.	0,08	0,0798	420	AlNi <sub>3</sub>	сл.	0,077	0,0798	420	AlNi <sub>3</sub>

Примітка: д.сл. — дуже слабка.

реакції трансформується у фазу AlNi<sub>3</sub>.

У роботі [14] обговорюється питання про послідовність утворення фаз при твердофазним синтезі у плівках Al/Ni, в яких концентрація Al переважає концентрацію Ni. Автори [14] відмічають той факт, що в бінарній системі Al-Ni першою повинна формуватись фаза з найбільшим вмістом Al. Це підтверджено результатами їх власних досліджень, де було зафіксовано утворення спочатку фази Al<sub>3</sub>Ni. У роботі [14] також зроблено припущення, що при відпалюванні системи Al/Ni при  $T_v > 590$  К, у якій концентрація Ni переважатиме концентрацію Al, послідовно будуть формуватись фази AlNi, Al<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub> та AlNi<sub>3</sub>.

Розглянемо типову залежність питомого опору ( $\rho$ ) від температури протягом першого циклу термообробки (рис. 3). При нагріванні зразка до температури 360 К опір спочатку збільшується, а при підвищенні температури до 520 К спостерігається його зменшення, яке можна пояснити заліковуванням дефектів кристалічної будови в щойно сконденсованих плівках в процесі відпалювання.

В температурному інтервалі 520–600 К залежність виходить на

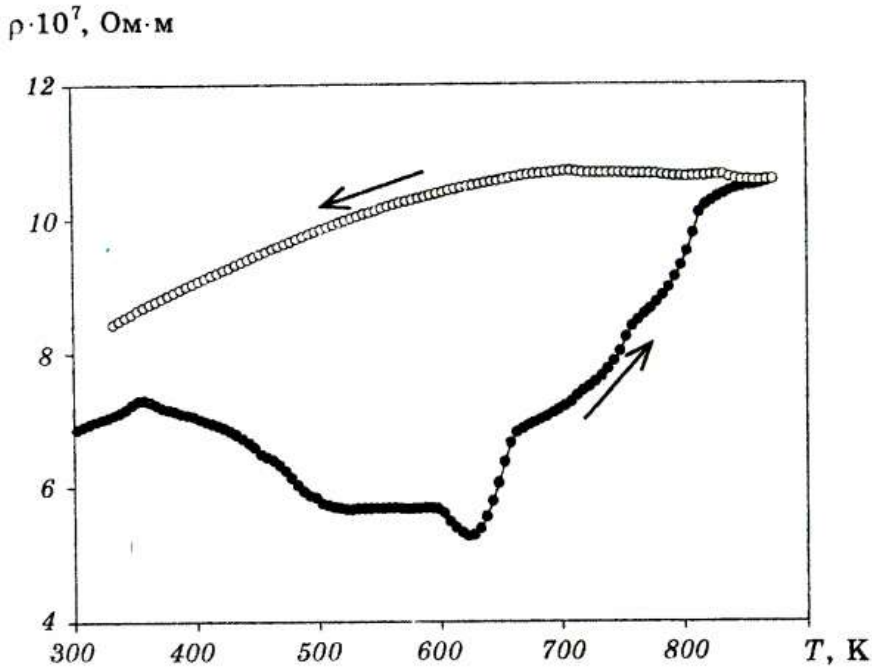


Рис. 3. Температурна залежність питомого опору плівки Al(15)/Ni(25) на першому циклі термообробки: ● — нагрівання, ○ — охолодження.

горизонтальну ділянку, появу якої можна розглядати як суперпозицію двох процесів: продовження вдосконалення кристалічної структури, що супроводжується зменшенням опору, та початок фазоутворення в плівці, при якому в об'ємі зразка формується високоомний інтерметалід. Наступна особливість на кривій відпалювання проявляється при температурі  $T_v = 620$  К і являє собою яскраво виражений мінімум, характерний як для одношарових плівок нікелю [15], так і для двошарових систем на його основі. Це підтверджує факт наявності у плівці, крім кристалів інтерметалічних фаз, ще зерен ГЦК-Ni або ГЦК-твердого розчину (Ni, Al).

За подальшого збільшення температури до 820 К на залежності  $\rho(T)$  можемо виділити три ділянки з різною монотонністю. Після температури  $T_v = 820$  К інтенсивність зростання питомого опору уповільнюється у всіх випадках для плівок різної товщини. Такий результат відображає процеси фазової трансформації в бінарних системах, оскільки в одношарових плівках Al і Ni спостерігається інший характер температурної залежності питомого опору. Так, у плівках Ni залежність  $\rho(T)$  лінійна в усьому інтервалі температур. Для зразків Al завтовшки 30–60 нм має місце збільшення величини питомого опору, починаючи з  $T = 820$  К на 20–30%, що пов'язано з окислювальними процесами [16].

Крива охолодження першого циклу (рис. 3) розташована вище від кривої нагрівання. На неї накладаються залежності  $\rho(T)$  при наступних циклах нагрівання↔охолодження. Останнє свідчить про те, що в дослідженому інтервалі температур процеси фазоутворення

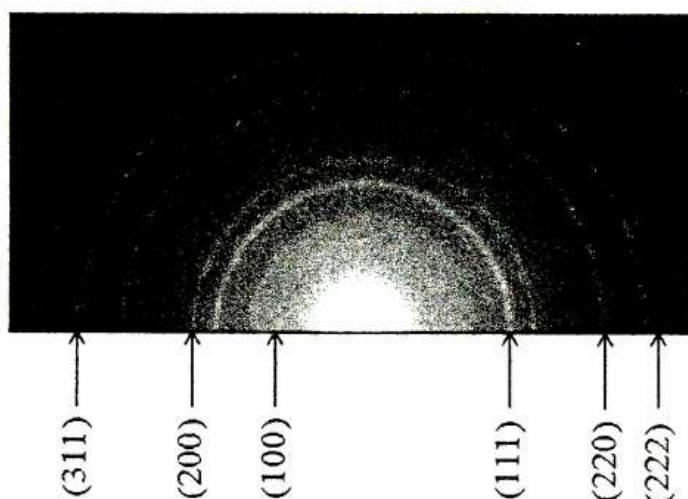


Рис. 4. Електронограма від плівки Al(15)/Ni(21). Температура відпалювання  $T_b = 850$  К.

закінчуються на першому циклі термообробки.

Розглянемо результати дослідження фазового складу зразків, відпалених до температури  $T_b = 850$  К (рис. 4). Якщо концентрації Al та Ni співвідносяться як 35:65% ат., то плівки з товщинами, меншими за 45 нм, являють собою гомогенну систему і складаються з інтерметаліду  $AlNi_3$ , який має ПК-ґратницю (табл. 3). Параметр кристалічної ґратниці даної фази становить величину  $a = 0,356$  нм, що в межах визначення співпадає з параметром для масивного зразка  $AlNi_3$  ( $a_0 = 0,3572$  нм [13]).

Слід відзначити, що зі збільшенням товщини плівкові зразки, крім фази  $AlNi_3$ , мають включення інтерметаліду  $Al_4Ni_3$  з ОЦК-ґратницею. Дана фаза високодисперсна і на електронограмах фік-

ТАБЛИЦЯ 3. Результати розшифровки електронограми від плівки Al(15)/Ni(21), яка пройшла термообробку до температури  $T_b = 850$  К.

№ п/п	$I$ , відн. од.	$d_{hkl}$ , нм	$d_{hkl}^{табл}$ , нм [13]	$hkl$
1	ср.	0,356	0,360	100
2	д.с.	0,207	0,2074	111
3	с.	0,179	0,1799	200
4	с.	0,127	0,1265	220
5	с.	0,108	0,1078	311
6	д.сл.	0,103	0,1032	222
7	д.сл.	0,089	0,0893	400
8	сл.	0,082	0,0819	331
9	сл.	0,080	0,0798	420

$a(AlNi_3) = 0,356$  нм

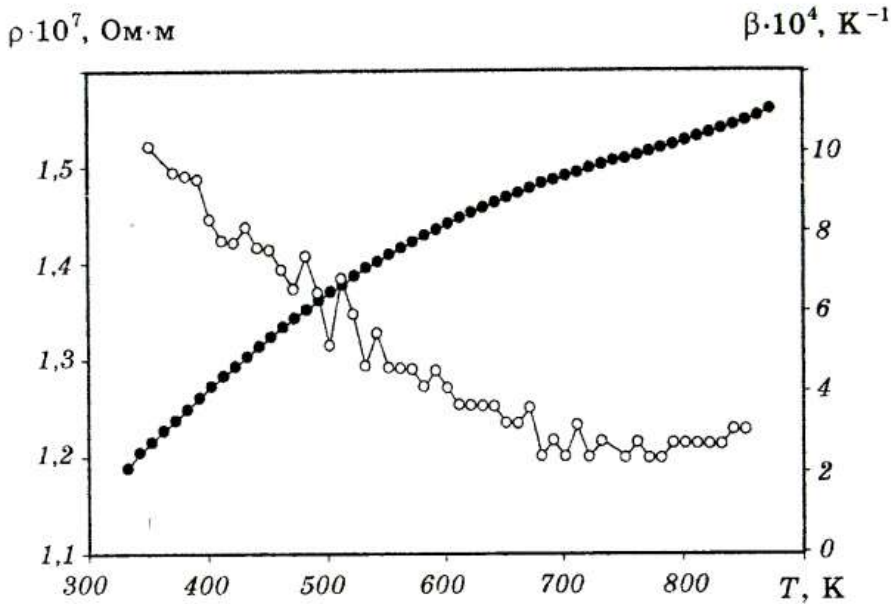


Рис. 5. Температурна залежність питомого опору і ТКО інтерметаліду  $\text{AlNi}_3$ .

сується відбиття відносно низької інтенсивності від кристалографічних площин (321), (332), (521), (440) та (532).

Наявність цієї фази, де концентрація Al переважає концентрацію Ni, слід було очікувати, і це узгоджується з висновками роботи [14].

На рисунку 5 наведено температурні залежності питомого опору і ТКО для плівки з інтерметаліду  $\text{AlNi}_3$ . Залежність носить монотонний нелінійний характер, причому її кутовий коефіцієнт зменшується зі збільшенням температури. Останнє виражається в тому, що величина ТКО стає слабо залежною від температури, починаючи з  $T_b = 600$  К. Крім того, слід відмітити відсутність на залежності  $\rho(T)$  зломів, типових для одношарових плівок компонентів за характерних температур Дебая і Кюрі для Al і Ni. Такий результат підтверджує той факт, що у бінарній системі відбулась гомогенізація.

#### 4. ВИСНОВКИ

Висновки до даної роботи можна сформулювати наступним чином. У бінарній плівковій системі на основі Al і Ni при співвідношенні концентрацій компонентів  $c_{\text{Al}}/c_{\text{Ni}} = 35/65\%$  ат. у процесі відпалювання до  $T_b = 850$  К відбуваються наступні фазові перетворення:  $\text{ГЦК-Al} + \text{ГЦК-Ni}$  ( $T = 300$  К)  $\rightarrow$   $\text{ПК-AlNi} + \text{ПК-AlNi}_3 + \text{ГЦК-твердий розчин (Ni, Al)}$  ( $T_b = 550$  К)  $\rightarrow$   $\text{ПК-AlNi}_3$  ( $T_b = 850$  К). Процеси фазової трансформації впливають на характер температурної залежності електрофізичних властивостей.

Роботу виконано за часткового фінансування в рамках держбюджетної теми № 0106U001942 (2006–2008) Міністерства освіти і науки України.



## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. В. Казанцева, Б. А. Гринберг, Н. П. Гуляева и др., *Вопр. материаловедения*, № 1 (29): 235 (2002).
2. Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, И. И. Зверькова, Ю. В. Кирьянов, *ФММ*, **94**, № 1: 128 (2002).
3. Н. Kenji, М. Toshio, Т. Shinji, I. Akihisa et al., *Met. Abstr. Light Metals and Alloys*, **26** (1992–1993) (Osaka: 1993), p. 27.
4. R. Behr, J. Mayer, and E. Arzt, *Intermetallics*, **7**, Nos. 3–4: 423 (1999).
5. I. A. Abrikosov, Yu. N. Vekilov, A. V. Ruban, and D. Ya. Kats, *Solid State Comm.*, **80**: 177 (1991).
6. В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах* (Москва: Наука: 1977).
7. А. Ф. Эднерал, О. А. Скачков, К. Б. Поварова, *Металлы*, № 2: 101 (1995).
8. V. Fultz, L. Anthony, L. J. Nagel et al., *Phys. Rev. B*, **52**, No. 5: 3315 (1995).
9. Э. И. Исаев, А. И. Лихтенштейн, Ю. Х. Векилов, Е. А. Смирнова, *ФТТ*, **46**: 1158 (2004).
10. X. Sauvage, G. P. Dinda, and G. Wilde, *Scr. Mater.*, **56**: 181 (2007).
11. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., *Ж. техн. физ.*, **71**, № 6: 104 (2001).
12. Г. В. Самсонов, *Физико-химические свойства элементов* (Киев: Наукова думка: 1965).
13. А. Н. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (Москва: Физматгиз: 1961).
14. С. М. Жарков, К. Ю. Малышонок, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **71**, № 5: 634 (2007).
15. V. Vand, *Proc. Phys. Soc.*, No. 55: 222 (1943).
16. А. Г. Басов, А. О. Степаненко, А. М. Черноус, *Вісн. СумДУ*, **8**: 170 (2005).