

2051481/1

P O L I T E C H N I K A W R O C Ł A W S K A

INSTYTUT TECHNOLOGII ELEKTRONOWEJ

Anna Górecka-Drzazga

OTRZYMYWANIE I BADANIE CIENKICH

WARSTW TYTAN-ALUMINIUM

P r a c a d o k t o r s k a

Promotor:

doc.dr Stanisława Dembińska-Jellonkova

Wrocław 1978

78090503001

Pani Docent Dr STANISŁAWIE DEMBICKIEJ-JELLONKOWEJ
pragnę serdecznie podziękować za duży wkład pracy oraz
za bardzo wnikliwe uwagi, jakie przekazała mi w czasie
trwania studiów doktoranckich i przy opracowywaniu
rozprawy doktorskiej.

Serdecznie dziękuję doc.dr hab.St.Osadnikowi,
dr inż.T.Berlickiemu, dr inż.G.Beensh-Marchwickiej,
dr inż.L.Król-Stępniewskiej i mgr inż.E.Prociłowowi za
wiele cennych wniosków, które były bardzo przydatne przy
wykonywaniu pomiarów i opracowywaniu wyników.

S P I S T R E Ś C I

W S T Ę P	1
1. ANALIZA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z TECHNOLOGIĄ CIENKOWARSTWO- WĄ REZYSTORÓW STOPOWYCH	3
1.1. Wybór materiału	3
1.2. Właściwości stopu tytan-aluminium	5
1.3. Wpływ mikrostruktury cienkich warstw rezystywnych na parametry elektryczne	10
1.4. Metody otrzymywania cienkich warstw wieloskładnikowych.	12
2. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI NAPAROWYWANYCH WARSTW STOPU TYTAN-ALUMINIUM	15
2.1. Ustalenie wpływu składu materiału odparowywanego na właściwości elektryczne warstw	15
2.1.1. Założenia technologiczne przygotowywania próbek tes- towych stopu o różnym składzie	15
2.1.2. Właściwości elektryczne warstw Ti-Al w zależności od składu materiału wyjściowego	16
2.2. Optymalizacja warunków technologicznych naparowywania materiału wyjściowego o składzie Ti-16,6 wt%Al.	19
2.3. Właściwości elektryczne warstw Ti-13 wt%Al i Ti-16,6 wt%Al.....	26
2.4. Badanie składu chemicznego i mikrostruktury warstw tytan-aluminium.....	34
2.4.1. Rentgenospektralna metoda oznaczania składu warstw...	34
2.4.2. Badanie mikrostruktury warstw tytan-aluminium.....	35
2.5. Próba ustalenia korelacji między właściwościami elek- trycznymi a mikrostrukturą warstw tytan-aluminium.....	42
3. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW TYTAN-ALUMINIUM. OTRZY- MYWANYCH METODĄ ROZPYLANIA TRÓJELEKTRODOWEGO	45
3.1. Technologia nanoszenia warstw tytan-aluminium.....	45
3.2. Właściwości elektryczne napyłanych warstw Ti-Al.....	46
3.3. Analiza wyników badań.....	52

4. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW Ti-Al UZYSKIWANYCH METODĄ WYGRZEWANIA DWUWARSTWY METALICZNEJ W PODWYŻSZO- NYCH TEMPERATURACH	56
4.1. Zjawiska występujące podczas wygrzewania dwuwarstwy metalicznej	56
4.2. Technologia nanoszenia dwuwarstwy Ti-Al.....	61
4.3. Wyniki badań	64
4.4. Oszacowanie parametrów materiałowych związanych z pro- cesami dyfuzji w składzie Ti-Al.....	72
4.4.1. Obliczenie energii aktywacji procesów starzeniowych w dwuwarstwie Ti-Al.....	72
4.4.2. Obliczanie współczynników dyfuzji	75
4.5. Podsumowanie	81
5. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW ANODOWYCH FORMOWANYCH NA STOPIE TYTAN-ALUMINIUM	84
5.1. Wpływ składu naparowywanych warstw Ti-Al na przebieg procesu anodyzacji	89
5.2. Badanie mikrostruktury warstw anodowych	93
5.3. Analiza wyników	96
6. WNIOSKI KOŃCOWE	102
DODATEK 1	105
DODATEK 2	106
SPIS LITERATURY	107

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ:

TWR	- temperaturowy współczynnik rezystancji [ppm/K], (ppm oznacza 10^{-6})
R	- rezystancja [Ω]
ρ	- rezystywność [$\times 10^{-8} \Omega \cdot m$]
R_{kw}	- rezystancja na kwadrat [Ω / kw]
δ	- grubość cienkiej warstwy [nm]
at %	- atomowe procenty
wt %	- wagowe procenty
T_{st}	- temperatura starzenia [K]
t_{st}	- czas starzenia [h]
bcc	- wewnątrznie centrowana komórka regularna
fcc	- ściennie centrowana komórka regularna
a, c	- stałe sieciowe [nm]
hcp	- sieć heksagonalna gęsto upakowana
D_{GB}	- współczynnik dyfuzji wzdłuż granic ziaren [cm^2/s]
D_G	- współczynnik dyfuzji wewnątrz ziarna [cm^2/s]
D	- wypadkowy współczynnik dyfuzji uśredniony po czasie i objętości [cm^2/s]
y	- kierunek prostopadły do płaszczyzny kontaktu dwóch metali
x	- kierunek równoległy do płaszczyzny warstwy
w	- szerokość granicy ziaren [nm]
$\bar{c}$	- uśredniona koncentracja w kierunku x [$1/cm^3$]
C	- koncentracja dyfundującego składnika [$1/cm^3$]
L	- średnica ziarna [nm]
C_o	- koncentracja nasycenia
ρ_d	- gęstość dyslokacji [$\frac{1}{m^2}$]
AES	- spektroskopia elektronów Auger
SIMS	- spektroskopia masowa wtórnych jonów
IB-S	- metoda wstecznego rozpraszania jonów
E	- pole elektryczne [V/m]
U_{an}	- napięcie anodyzacji [V]
E_a	- energia aktywacji [eV]

W S T Ę P

W układach hybrydowych jako elementy rezystywne stosowane są cienkie warstwy, otrzymywane przez nanoszenie wybranych materiałów różnymi technikami próżniowymi na podłoża izolacyjne. Cienkowarstwowy rezystor powinien spełniać trzy podstawowe wymagania: musi odznaczać się dobrą stabilnością rezystancji podczas długotrwałej eksploatacji, małą wartością TWR - temperaturowy współczynnik rezystancji oraz określoną rezystywnością. Warunki te spełniano dotychczas stosując różne materiały dla różnych zakresów rezystywności. Obecnie dąży się do osiągnięcia tego zadania przez zastosowanie jednego wyjściowego materiału, którego parametry są kształtowane drogą szerokich modyfikacji technologii. Znamiennym przykładem realizacji tej tendencji są prace nad zastosowaniem tantalu, prowadzone przez Bell Telephone Laboratory [9,34]. Dotychczas przebadano wiele materiałów stosując różne techniki nanoszenia próżniowego, jednak osiągnięte wyniki nie są w pełni zadowalające. Wiąże się to z faktem, że trudno jest otrzymać materiał rezystywny spełniający jednocześnie wszystkie wymagania. Głębsza analiza dorobku technologicznego w omawianej dziedzinie sugeruje możliwość dalszego postępu przez poszukiwanie nowych materiałów i doskonalenie technik badawczych.

W tym kontekście autorka podjęła pracę badawczą nad nowym materiałem rezystywnym opartym na tytanie i aluminium. W wyniku analizy właściwości stopu Ti-Al, jak też i problemów związanych z otrzymywaniem rezystorów cienkowarstwowych, ustalono następujące zadania badawczo-technologiczne:

- porównanie właściwości cienkich warstw tytan-aluminium otrzymywanych techniką naparowywania próżniowego, rozpylania oraz wygrzewania dwuwarstwy metalicznej Ti-Al w podwyższonych temperaturach,
- określenie korelacji między właściwościami elektrycznymi i strukturalnymi cienkich warstw tytan-aluminium,
- określenie warunków stosowania dwuwarstwy tytan-aluminium jako materiału na kontakty oraz jako materiału wyjściowego do otrzymywania struktur pojemnościowych metodą anodyzacji,

- zbadanie czynników decydujących o właściwościach ochronnych tlenków anodowych, wytworzonych na strukturach rezystywnych tytan-aluminium.

Wykonanie zaplanowanych zadań stanowi podstawę do odpowiedzi na pytanie, w jakim stopniu poprzez odpowiednie metody postępowania można kształtować właściwości cienkowarstwowego stopu Ti-Al.

1. ANALIZA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z TECHNOLOGIĄ CIENKOWARSTWOWYCH REZYSTORÓW STOPOWYCH.

1.1. Wybór materiałów

W początkowym etapie rozwoju mikroelektroniki cienkowarstwowej kierowano się doświadczeniem zdobytym w zakresie technologii rezystorów litych. Zarówno materiały lite przeznaczone do wyrobu dokładnych wzorców, jak i stosowane w urządzeniach elektronicznych i energetycznych, oparte są zasadniczo na stopach metali [69]. Prace nad materiałami dla układów cienkowarstwowych rozpoczęto od próby zastosowania niektórych z tych stopów. Pozytywne wyniki otrzymano jedynie w przypadku nichromu (tab. 1-1). Nie spotyka się w literaturze doniesień o zastosowaniu innych stopów, w tym również opartych na miedzi, chociaż wykazują one najlepsze właściwości wśród materiałów litych [69]. Jest to prawdopodobnie związane z trudnościami w odtworzeniu składu i struktury, które mają decydujący wpływ na stabilność i powtarzalność parametrów rezystorów cienkowarstwowych.

W miarę rozwoju badań nad cienkimi warstwami powstała nowa tendencja, poszukiwania materiałów oraz opracowywania technologii z punktu widzenia uzyskiwania optymalnych właściwości rezystywnych elementu, a nie odtworzenia właściwości materiału litego. Przypuszczano, że wiele problemów rozwiąże zastosowanie w technologii cienkowarstwowej metali trudno topliwych, które nie są stosowane na rezystory lite z powodu trudności technologicznych. Ze względu na niedużą ruchliwość atomów w zakresie użytecznych temperatur, zastosowanie tych materiałów powinno mieć dodatni wpływ na stabilność parametrów elementów warstwowych. Podobnych skutków spodziewano się również w przypadku zastosowania warstw nie całkowicie metalicznych. Techniki nanoszenia cienkich warstw sprzyjają bowiem powstawaniu specyficznych wiązań fizycznych i chemicznych metalu z atmosferą gazową. Powstawanie tych połączeń może być korzystne w przypadku celowego podwyższania rezystywności materiału cienkowarstwowego, lub tworzenia zabezpieczających powłok tlenkowych. Realizacja tych celów odbywa się obecnie drogą reaktywnych technologii, a najpopularniejszą jest rozpylanie metali lub stopów w atmosferze azotu. Wśród metali domieszkowanych

Tabela 1-1. Parametry materiałów rezystywnych stosowanych w mikroelektronice.

materiał	metoda otrzymywania*	R_{kw} [Ω/kw]	TWR [ppm/K]	ρ [$\times 10^{-8} \Omega m$]	stabilność [%./1000h]	struktura warstwowa	TWR mat. litego [ppm/K]*	ρ mat. litego [$\times 10^{-8} \Omega m$]	dane zaczerpnięto z prac
Cr	N	200 ÷ 1000	± 200	60 ÷ 200	<1 ; 393K	b.c.c.	3000	13	9, 31, 59, 100
Ta	R	50 ÷ 600	-150 ÷ +1800	20 ÷ 1100	<1 ; 373K		3800	13,6	9, 34, 59, 75, 100
Ta-β	R		± 100	180 ÷ 200	<1 ; 373K	tetrag.			137, 38
Ta-bcc	R		- 50	350	<1 ; 373K	b.c.c.			
Ti	N, R	20 ÷ 200	-300 ÷ +1500	70 ÷ 200	<1 ; 338K	heksag.	4150	53 ÷ 120	6, 55, 59, 92, 100, 117
Rh	NWE	100 ÷ 25000	+150 ÷ +450	100 ÷ 500	<0,1 ; 373K			19	75, 109, 132, 141,
TaN	RR	10 ÷ 250	±100	250	<0,1 ; 373K	f.c.c.		128	10, 34, 59, 63, 39, 100,
TiN	RR, NR	30 ÷ 50	-100 ÷ +150	250 ÷ 350	<3 ; 393K	f.c.c.	2000	25 ÷ 60	6, 92, 134, 135
NiCr (80:20)	N	30 ÷ 300	± 180	100 ÷ 200	<0,1 ; 343K	amorf.	100	101	18, 26, 59, 100, 120
NiCr (60:40)	R	50 ÷ 100	+150	—	3 ; 343K				26
Kantal	N	20 ÷ 250	± 30	187			32		32
Cr-SiO	NE	200 ÷ 20000	-1500 ÷ +250	1000 ÷ 45000	<0,2 ; 398K				9, 59, 100, 131, 133,
CrSi ₂	R	1300	+250	2600	<0,2 ; 398K				133
CrSi (43:57)	R	2000	-200 ÷ -100	4000					133
Ta-Au	R	50	± 50		0,25 ; 423K				110
TaAl (50:50)	R	25 ÷ 100	-300 ÷ -100	260	<0,5 ; 393K				52
TaAl (15:85)	R		-125 ÷ 0	200	0,1 ; 393K	amorf.			111
TaAl (7:93)	R		0 ÷ +500		0,1 ; 393K	f.c.c.			111
TaAlN	RR	50 ÷ 500	-500 ÷ +250	200 ÷ 10 ⁵	<0,1 ; 423K	amorf.			59, 63, 113
TiAlN	RR		+20 ÷ +150	250 ÷ 520	<0,1 ; 353K				135,
TiAlZrN	RR		-200 ÷ 0	600 ÷ 10000	<0,1 ; 353K				65, 135,
TiAlZr	R		-200 ÷ -100	2000 ÷ 10000					65

* N - naparowywanie

R - rozpylanie

NWE - naparowywanie wiązką elektronową

NE - naparowywanie błyskawiczne „flash”

NR - naparowywanie w gazie aktywnym

RR - rozpylanie w gazie aktywnym

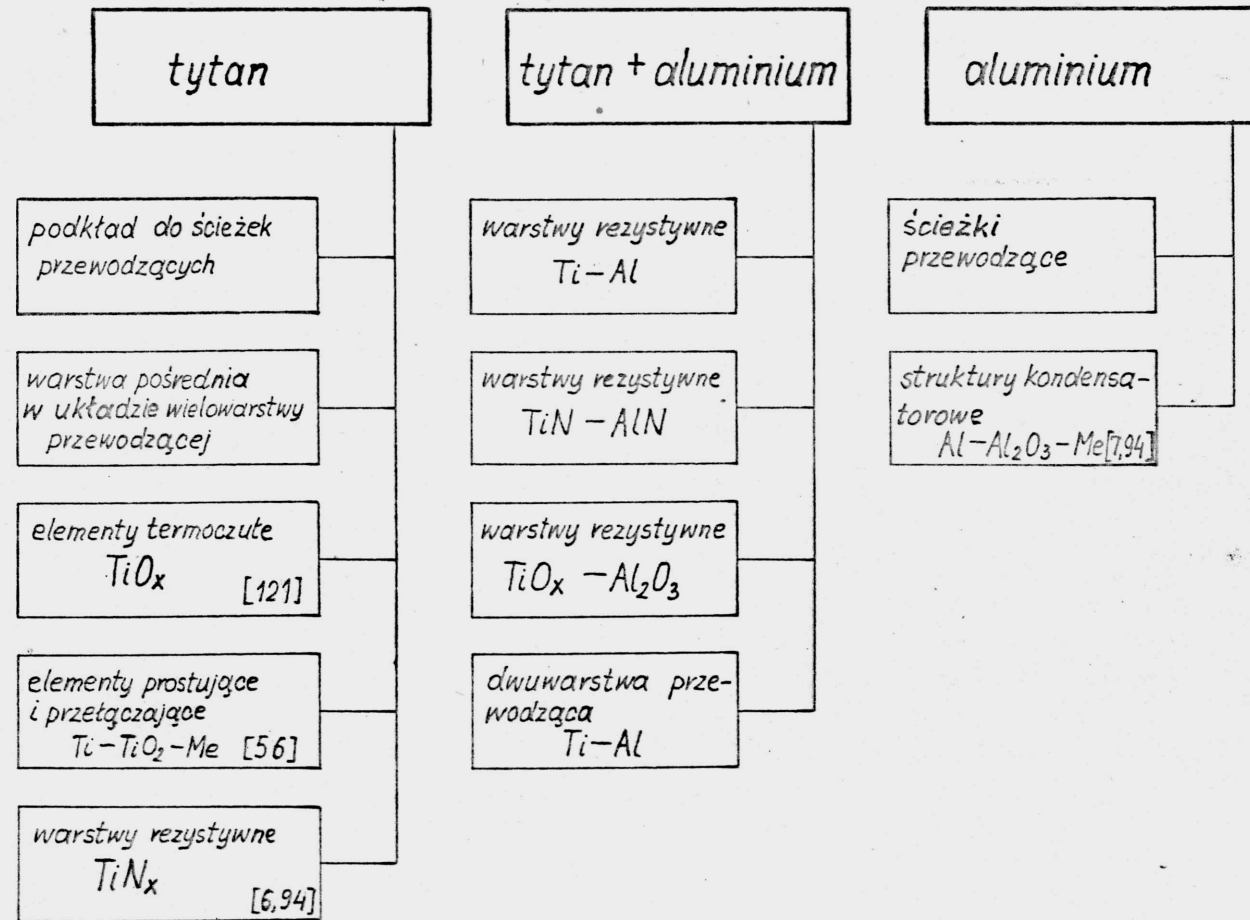
azotem najlepszymi okazał się tantal i tytan [34,6,134] , a wśród stopów Ta-Al [113] oraz Ti-Zr-Al [135] . W nawiązaniu do tych tendencji w ITE Politechniki Wrocławskiej prowadzone są od wielu lat prace, nad zastosowaniem tytanu i aluminium w mikroelektronice (tab.1-2) .Dotychczas opracowano technologię nanoszenia cienkich warstw aluminium, które stanowią dobre ścieżki przewodzące. Warstwy te po utlenieniu elektrochemicznym do odpowiedniej grubości, mogą być stosowane jako struktury kondensatorowe w układach hybrydowych [7]. Cienkie warstwy tytanu są dobrym materiałem podkładowym do ścieżek przewodzących oraz dobrym zabezpieczeniem w układach wielowarstw metalicznych przed penetracją atomów pod wpływem podwyższonych temperatur. Na bazie tego metalu opracowano technologię cienkich warstw rezystywnych TiN_x [6], oraz struktur Ti- TiO_2 -Me o właściwościach prostujących i przełączających [56] . Okazało się również, że warstwy niestechiometrycznego TiO_2 otrzymywane przez parowanie reaktywne lub w atmosferze podwyższonego ciśnienia, mogą być stosowane jako elementy termoczułe [121] . W następnym etapie prac postanowiono opracować technologie otrzymywania materiałów rezystywnych w oparciu o oba metale. Przewiduje się zastosowanie technologii reaktywnego rozpylania Ti + Al w atmosferze azotu lub tlenu, co powinno doprowadzić do uzyskania warstw wysokorezystywnych. Sposób otrzymywania materiału nisko- lub średniorezystywnego jest natomiast przedmiotem niniejszej pracy. Opracowanie założeń technologicznych nanoszenia stopu Ti-Al, oparto na analizie właściwości materiału w postaci litej.

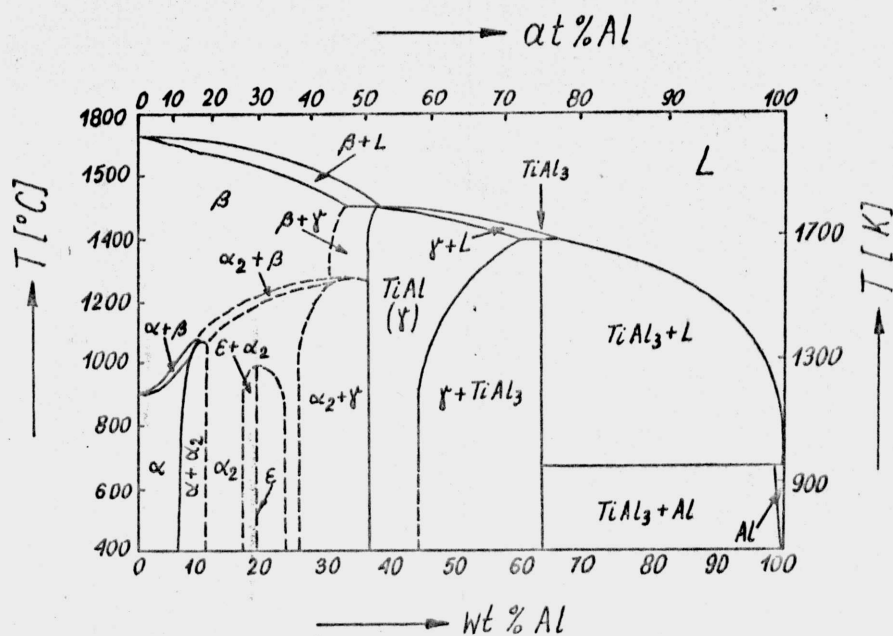
1.2. Właściwości stopu tytan-aluminium

Stopy oparte na tytanie i aluminium znalazły szerokie zastosowanie jako materiały konstrukcyjne, podczas gdy w elektronice praktycznie nie są stosowane. Produkuje się je jako materiały wieloskładnikowe, a aluminium stanowi tylko niskoprocentowy dodatek stopowy [24,46,58] .

Układ Ti-Al charakteryzuje się istnieniem dość szerokiego zakresu całkowitej rozpuszczalności w fazie stałej od strony składów bogatych w tytan (rys. 1.1) , natomiast rozpuszczalność tytanu w aluminium jest mniejsza niż 0,15 wt %. Podstawieniowy roztwór stały Ti- α jest fazą trwałą do temperatury 1155,5 K, roztwór Ti- β od 1155,5 K do 1993 K. Stop Ti-Al wykazuje dużą zależność

Tabela 1-2. Schemat badań prowadzonych w ITE Politechniki Wrocławskiej nad zastosowaniem tytanu i aluminium w mikroelektronice.





Rys. 1.1. Diagram fazowy układu Ti-Al

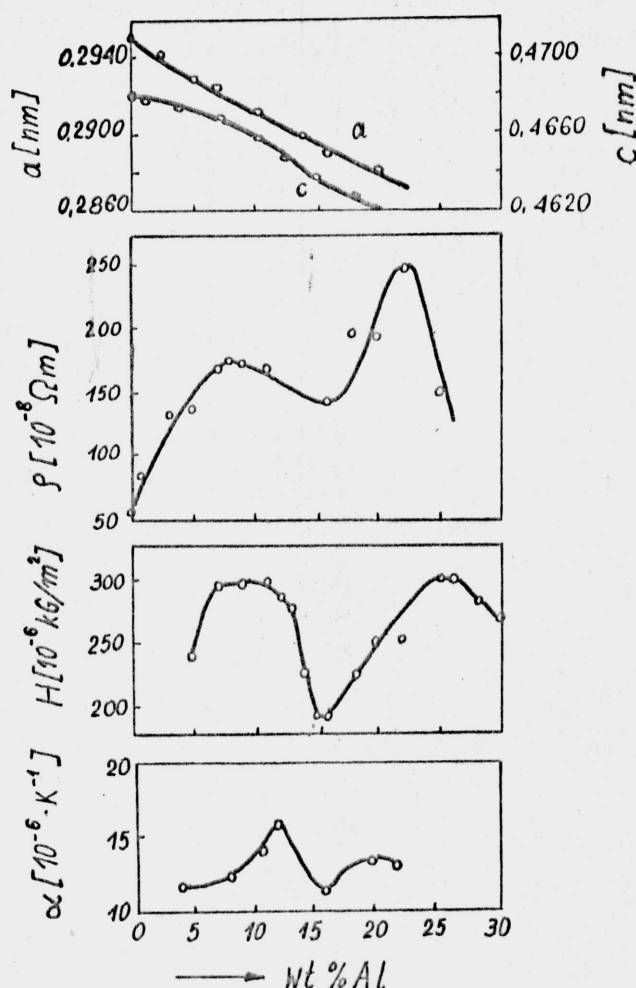
właściwości mechanicznych i strukturalnych od składu. Dodatek aluminium podwyższa temperaturę przemiany alotropowej $Ti-\alpha \rightleftharpoons Ti-\beta$, czyli stabilizuje $Ti-\alpha$ [61]. Poza tym, ze wzrostem zawartości aluminium zmienia się rezystywność, twardość, wytrzymałość mechaniczna, plastyczność oraz stałe sieciowe stopu (rys. 1.2.) [24, 46, 68, 108]. W układzie dwuskładnikowym Ti-Al występuje kilka związków międzymetalicznych, dla których określono dotychczas strukturę i stałe sieciowe (tab. 1-3). Spośród właściwości zbadanych dla tetragonalnej fazy $TiAl(\gamma)$ warto wymienić, że stałe sieciowe a i c mają zbliżone do siebie wartości i są porównywalne ze stałą a regularnej sieci aluminium [58]. Faza γ składa się z kolejno następujących po sobie warstw atomów tytanu i aluminium. Ilość atomów i ich rozmieszczenie decyduje o tym, czy struktura stopu jest tetragonalna czy regularna. Bardzo ważną właściwością stopu Ti-Al jest duża odporność na utlenianie, która rośnie ze wzrostem zawartości aluminium w tytanie [54].

Spośród stopów opartych na Ti-Al, które mogłyby znaleźć zastosowanie w elektrotechnice, literatura podaje tylko dwa przykłady. Pierwszy z nich to Ti-8Al-2Nb-1Ta, którego rezystywność wynosi $\rho = 200 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ a TWR = 300 ppm/K [127]. Drugi Ti-10+26% Al

Tabela 1-3

Właściwości strukturalne układu tytan-aluminium

Faza	Struktura	Stałe sieciowe nm	$\frac{c}{a}$	Litera- tura
Ti- α	h.c.p. $T < 1155,5K$	$a = 0,2950$ $c = 0,4683$	1,587	74,61
Ti- β	b.c.c. $T > 1155,5K$	$a = 0,3313$		74,61
Ti ₃ Al (α_2)	h.c.p. Mg ₃ Cd	$a = 0,5765$ $c = 0,4625$	0,802	74
ϵ	tetrag.	$a = 0,376$ $c = 0,494$	1,313	58
TiAl (μ)	tetrag.CuAu	$a = 0,3998$ $c = 0,4076$	1,019	58,74,96
TiAl ₂	tetrag.HfGa ₂	$a = 0,3976$ $c = 6 \times 0,4060$	6,126	74
TiAl ₃	tetrag. $T > 903K$	$a = 0,3849$ $c = 2 \times 0,4305$	2,236	74,96
	tetrag. $T < 903K$	$a = 0,3875$ $c = 8 \times 0,423$	8,732	
Al	f.c.c.	$a = 0,40494$		74



Rys. 1.2. Parametry elektryczne i mechaniczne litego stopu Ti-Al.

został opatentowany przez Japończyków bez podania danych o jego właściwościach elektrycznych [124]. Na temat cienkowarstwowego stopu Ti-Al nanoszonego metodami próżniowymi wiadomo niewiele. Literatura podaje, że dla rozpylanego Ti-Al /0+ 30 at % Al/ w atmosferze azotu otrzymano $\rho = 250 + 520 \times 10^{-8} \Omega m$ i TWR = $= 20 + 150 \text{ ppm/K}$ [135].

Omówione właściwości stopu Ti-Al wskazują na celowość prowadzenia prac nad tym materiałem, ze względu na dość szeroki zakres rozpuszczalności aluminium w tytanie, wysoką temperaturę przemian fazowych oraz dużą odporność na utlenianie.

1.3. Wpływ mikrostruktury cienkich warstw rezystywnych na parametry elektryczne.

Właściwości elektryczne cienkich warstw rezystywnych zależą przede wszystkim od mikrostruktury, która w pewnym stopniu może być kształtowana parametrami procesu technologicznego. Wpływ mikrostruktury na parametry elektryczne nie jest w pełni wyjaśniony i dlatego pytanie - jakie czynniki technologiczne i właściwości materiału wyjściowego a w szczególności stopień jego domieszkowania, decydują o właściwościach otrzymywanych warstw - jest ciągle aktualne. Próba określenia tej korelacji dla cienkich warstw stopu tytan-aluminium jest jednym z zadań niniejszej pracy.

Dla niektórych materiałów cienkowarstwowych wykonane badania pozwoliły na określenie wpływu mikrostruktury warstwy na jej właściwości elektryczne. Dla układu Ti-Zr-Al-N stwierdzono, że napyłane warstwy o dobrych parametrach elektrycznych są mieszaniną amorficznej fazy AlN i polikrystalicznego roztworu stałego pozostałych składników z azotem [135]. Bardzo stabilne cienkie warstwy azotków metali przejściowych TaN, TiN wykazują drobnokrystaliczną strukturę [6,9]. Wykonano również wiele badań dla innych materiałów, a przede wszystkim dla szeroko już stosowanych w mikroelektronice stopów Ta-Al i Ni-Cr. W przypadku Ta-Al o małej zawartości aluminium /do 20 at %/ stwierdzono, że warstwy cienkie wykazują strukturę roztworu stałego Al w tantalumie, chociaż rozpuszczalność Al w sieci litego Ta jest mniejsza niż 1 at% [111,35,118]. Badania te wykazały również, że dodatek Al do Ta wstrzymuje wzrost ziaren, co sprzyja tworzeniu się drobnokrystalicznej struktury warstwy. Dla stopu Ta-Al o dużej zawartości aluminium i optymalnych właściwościach elektrycznych, stwierdzono strukturę amorficzną /średnica ziaren mniejsza niż 3 nm/ [111,118,52]. Wnioski te są również słuszne dla stopu Ta-Al domieszkowanego azotem [113].

Warstwy rezystywne Ni-Cr o dobrych parametrach są amorficzne lub w dużym stopniu nieuporządkowane [120, 107].

Duży wpływ warunków technologicznych na właściwości cienkich warstw jest niekorzystny, ale jednocześnie pozwala na poszukiwanie nowych metod technologicznych, które dałyby poprawę

właściwości elektrycznych. Na przykład dla cienkich warstw opartych na tantalumie rezystywność i stabilność była kształtowana przez:

- tworzenie związku chemicznego w procesie osadzania, charakteryzującego się wysoką temperaturą przemiany fazowej i będącego przez to stabilnym w sensie rekryształizacji. Jednocześnie związek taki powinien się odznaczać minimalną zdolnością do reakcji z powietrzem, dzięki swojej warstwie pasywnej dla której współczynnik dyfuzji zarówno tlenu jak i metalu jest minimalny. Metodę realizowano przez reaktywne nanoszenie tantalum i tworzenie związków typu TaN [25] oraz TaO [70]. Kształtowanie właściwości elektrycznych cienkich warstw przez domieszkowanie tlenem lub azotem, wymaga ścisłej kontroli parametrów procesu technologicznego,
- dyfundowanie nie utleniającego się materiału do granic ziaren warstwy, w celu zabezpieczenia jej przed penetracją tlenu. Stosunkowo dawno wykazano, że cienkie warstwy metaliczne wygrzewane w powietrzu, utleniają się na granicach ziaren. Aby temu zapobiec próbowano wypełnić drogi szybkiej dyfuzji, czyli granice ziaren, metalem szlachetnym np. złotem [110],
- osadzanie stopu, który dzięki małym współczynnikom dyfuzji tlenu i metalu w warstwie tlenkowej /pasywnej/ charakteryzuje się dobrymi właściwościami zabezpieczającymi. Metoda ta okazała się bardzo przydatna w przypadku wysokostabilnego stopu Ta-Al [52].
- pokrycie rezystora warstwą tlenku, która niezależnie od warstwy pasywnej dodatkowo zabezpiecza go przed wpływem czynników zewnętrznych. Najczęściej stosuje się w tym celu SiO₂ /naparowywane/ lub tlenek anodowy [9, 52].

W przypadku litych materiałów rezystywnych nie mówi się o zależności właściwości elektrycznych od struktury prawdopodobnie dlatego, że w stosowanych procesach technologicznych jest ona kształtowana w sposób jednoznaczny i powtarzalny.

Podsumowując można powiedzieć, że cienkie warstwy wieloskładnikowe nie zawsze mają tę samą strukturę co materiał lity. Najlepsze właściwości elektryczne uzyskuje się dla amorficznej struktury warstw. Można sądzić, że w warstwach amorficznych

występuje pewna kompensacja mechanizmów przewodnictwa, w rezultacie której otrzymuje się modyfikację właściwości elektrycznych w kierunku zmniejszenia TWR. Tak więc, aby otrzymać cienkowarstwowe rezystory spełniające stawiane im wymagania, należy szukać takiej technologii i materiału, które umożliwiłyby uzyskanie drobnokrystalicznej struktury warstwy w zakresie rozpuszczalności w fazie stałej.

1.4. Metody otrzymywania cienkich warstw wieloskładnikowych.

Strukturę cienkiej warstwy można modelować w pewnym zakresie przez zastosowanie odpowiedniej technologii nanoszenia i dobór parametrów procesu. Najważniejszymi parametrami osadzania próżniowego są: szybkość nakładania warstwy, ciśnienie i skład gazu roboczego i tła w komorze próżniowej, geometria układu źródło-podłoże oraz temperatura podłoża. Tylko dokładna kontrola wszystkich czynników może zapewnić powtarzalność struktury, a tym samym właściwości elektrycznych otrzymywanych warstw. Praktycznie nie zawsze jest to możliwe i dlatego każda technologia charakteryzuje się pewnymi rozrzutami.

W zależności od komponentów wchodzących w skład stopu stosuje się różne metody otrzymywania wieloskładnikowych warstw cienkich:

- Metoda równoczesnego naparowywania z niezależnych źródeł [100, 59]. Znając dokładnie charakterystyki parowania źródeł takie jak: szybkość parowania, temperatura, prężność par, można regulować skład osadzanego stopu. Metoda ta sprawdziła się w wielu przypadkach z powodu trudności z opracowaniem stabilnych źródeł par.
- Metoda naparowywania błyskawicznego "flash" [100, 59]. Można ją stosować wtedy, gdy dysponuje się stopem odpowiednio sproszkowanym lub mieszaniną proszków poszczególnych składników o granulacji rzędu kilkuset mikrometrów. W najnowszych rozwiązaniach do odparowywania podawanego przez podajnik stopu w postaci drutu, stosuje się wiązkę elektronową lub laserową.
- Metoda naparowywania z jednego źródła [67] - jest skuteczna w

przypadku posiadania stopu o odpowiednim składzie i małej różnicy prężności par jego składników. W przeciwnym razie podczas naparowywania występuje segregacja, w wyniku której skład naniesionej warstwy może się znacznie różnić od składu materiału wyjściowego.

- Metoda rozpylania w układzie dwu- lub trójelektrodowym [81,52, 111,100] - jest najoczęściej stosowana zarówno w laboratoriach jak i w przemyśle. Poprzez odpowiednie przygotowanie targetu można uzyskać stop o żądanym składzie.

Metody bazujące na gotowym stopie o określonym składzie są niemożliwe do zastosowania w przypadku stopu tytan-aluminium, ponieważ stopy oparte na Ti są produkowane tylko jako wieloskładnikowe. Poza tym, pewną trudność w wyborze techniki nanoszenia stanowił fakt, że do wykonania zaplanowanych zadań potrzebny był stop o kilku składach, pokrywających cały zakres od 0 do 100% zawartości Al w tytanie. Otrzymanie stopu metodami laboratoryjnymi jest trudne z powodu dużych różnic w prężności par obu składników oraz ich dużego powinowactwa do tlenu, azotu i wodoru w podwyższonych temperaturach. Duża trwałość tlenku aluminium (tab. D-1) uniemożliwia zastosowanie metody próżniowego topienia metali wiązką elektronową.

Pewną możliwość otrzymania potrzebnego stopu stanowi proces prasowania mieszaniny proszków obu komponentów. Wymaga to jednak posiadania metali wyjściowych w postaci proszków o odpowiedniej granulacji oraz specjalnych matryc i stempli, aby otrzymana porcja materiału odpowiadała wymaganiom technologicznym co do składu, czystości i masy.

W tym kontekście postanowiono zastosować trzy techniki otrzymywania cienkich warstw tytan-aluminium. Pierwsza to naparowywanie z jednego źródła, która jest najprostszą metodą pozwalającą na uzyskanie warstw o różnym składzie. Druga technika to rozpylanie w układzie trójelektrodowym, w którym kompozycja targetu decyduje o składzie nanoszonego stopu. Trzecia technika polega na naparowaniu składników stopu w postaci dwuwarstwy, a następnie wygrzaniu jej w podwyższonej temperaturze. Spodziewano się, że metoda ta pozwoli także na dokładniejszą interpretację zjawisk starzeniowych, występujących w warstwach naparowywanego stopu oraz w dwuwarstwie przewodzącej Ti-Al.

W wyborze materiału i techniki nanoszenia, kierowano się możliwościami otrzymania cienkich warstw o dużej stabilności i małym temperaturowym współczynniku rezystancji.

2. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI NAPAROWYWANYCH WARSTW STOPU TYTAN-ALUMINIUM.

2.1. Ustalenie wpływu składu materiału odparowywanego na właściwości elektryczne warstw.

2.1.1. Założenia technologiczne przygotowania próbek testowych stopu o różnym składzie.

Do otrzymania cienkich warstw stopu Ti-Al o różnym składzie zastosowano metodę naparowywania z jednego źródła. Parowania wykonano w aparaturze próżniowej /ze szklanym kloszem/ typu Zeiss-Jena HBA1. Jako źródło par zastosowano łódkę tantalową o grubości 0,1 mm. Warstwy stopu nanoszono przez odparowanie w całości mieszaniny tytanu i aluminium o odpowiedniej proporcji wagowej. Jako materiały wyjściowe użyto drut aluminium / $\phi = 0,5$ mm/ o czystości 99,99% oraz tytan - gąbkę spektralnie czysty. Maksymalna moc grzejników /0,5 KW/ była ograniczona brakiem chłodzenia doprowadzeń prądowych. Powierzchnia grzejnika, z której parowano mieszaninę Ti+Al wynosiła 50 mm^2 . Ograniczało to objętość a tym samym masę materiału /do 60 mg/, jaką można było odparować bez uszkodzenia grzejnika. Ilość ta pozwalała na uzyskanie warstw stopu o grubości rzędu 100 nm. Największą dokładność ustalenia proporcji wagowej materiału wyjściowego, można było ustalić dla mieszaniny obu składników o równych masach. Dokładność ważenia wynosiła ok. 0,5 mg i dlatego zrezygnowano z nanoszenia warstw o małej zawartości jednego ze składników. Przenoszenie mieszaniny metali na źródło par, stwarzało możliwość nie zamierzonej zmiany składu wagowego materiału i dlatego niecelowe było zastosowanie dokładniejszej wagi. Ze względu na warunki technologiczne przygotowywano materiał wyjściowy o zawartości aluminium w tytanie równej 10 + 80 wt %.

Grubość warstw Ti-Al powinna zależeć od składu wagowego przy założeniu, że odparowuje się tę samą całkowitą masę materiału. Ponieważ przy ustalaniu składu nie zawsze można było zachować stałość całkowitej masy materiału wyjściowego, spowodowało to powstanie rozrzutów pomiędzy średnią grubością warstw o różnym składzie. Największy wpływ na niepowtarzalność grubości

warstw miała geometria stanowiska próżniowego /20 + 30%/.

Do badań wybrano 11 składów materiału wyjściowego o zawartości aluminium w tytanie od 0 do 100 wt %.

Najmniejsze ciśnienie jakie można było uzyskać po uprzednim wygrzaniu stanowiska wynosiło $p = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa / $1 \cdot 10^{-5}$ Tr /. Ciśnienie kontrolowano sondą jonizacyjną, umieszczoną pomiędzy pompą dyfuzyjną a wlotem do komory próżniowej. W celu zmniejszenia adsorpcji gazów reszkowych na podłożach, stosowano czyszczenie jarzeniowe prądem o gęstości optymalnej dla zastosowanego stanowiska oraz wygrzewanie podłoży do 500 K. Bezpośrednio przed parowaniem próbek testowych Ti-Al, ciśnienie w komorze próżniowej wynosiło $p = 4 \cdot 10^{-3}$ Pa / $3 \cdot 10^{-5}$ Tr/ a temperatura podłoży $T_p = 473$ K. Analiza przebiegu procesów na grzejniku wykazała, że aluminium po stopieniu nie odparowuje tylko wiąże się chemicznie z tytanem */. Dopiero po osiągnięciu temperatury ok. 2000 K odparowywał cały materiał. Parowanie mieszaniny Ti-Al trwało około 30 sek, co odpowiada szybkości nanoszenia 3 nm/s. Gwałtowne parowanie utrudniało kontrolę tego procesu. Z powodu dużej aktywności chemicznej, oba parowane metale geterowały. Efektu tego nie można było zmniejszyć metodą naparowania części materiału na przesłonę, ponieważ z założenia metody mieszanina Ti+Al była odparowywana w całości.

W jednym procesie próżniowym naparowywano stop Ti-Al na siedem podłoży, które obracały się na tarczy z szybkością ok. 1 obr/s. Po naniesieniu warstw i ostudzeniu podłoży do temperatury niższej niż 333K aparaturę zapowietrzano. Po zmianie masek mechanicznych naparowywano aluminiowe kontakty o grubości ok. 300 nm. Na jednym podłożu /Corning 7059/ wykonywano 5 + 12 elementów rezystywnych. W celu sprawdzenia powtarzalności parowań, stop o danym składzie naparowywano trzy razy.

2.1.2. Właściwości elektryczne warstw Ti-Al w zależności od składu materiału wyjściowego.

Dla warstw stopu Ti-Al o różnym składzie wyznaczono rezystyw-

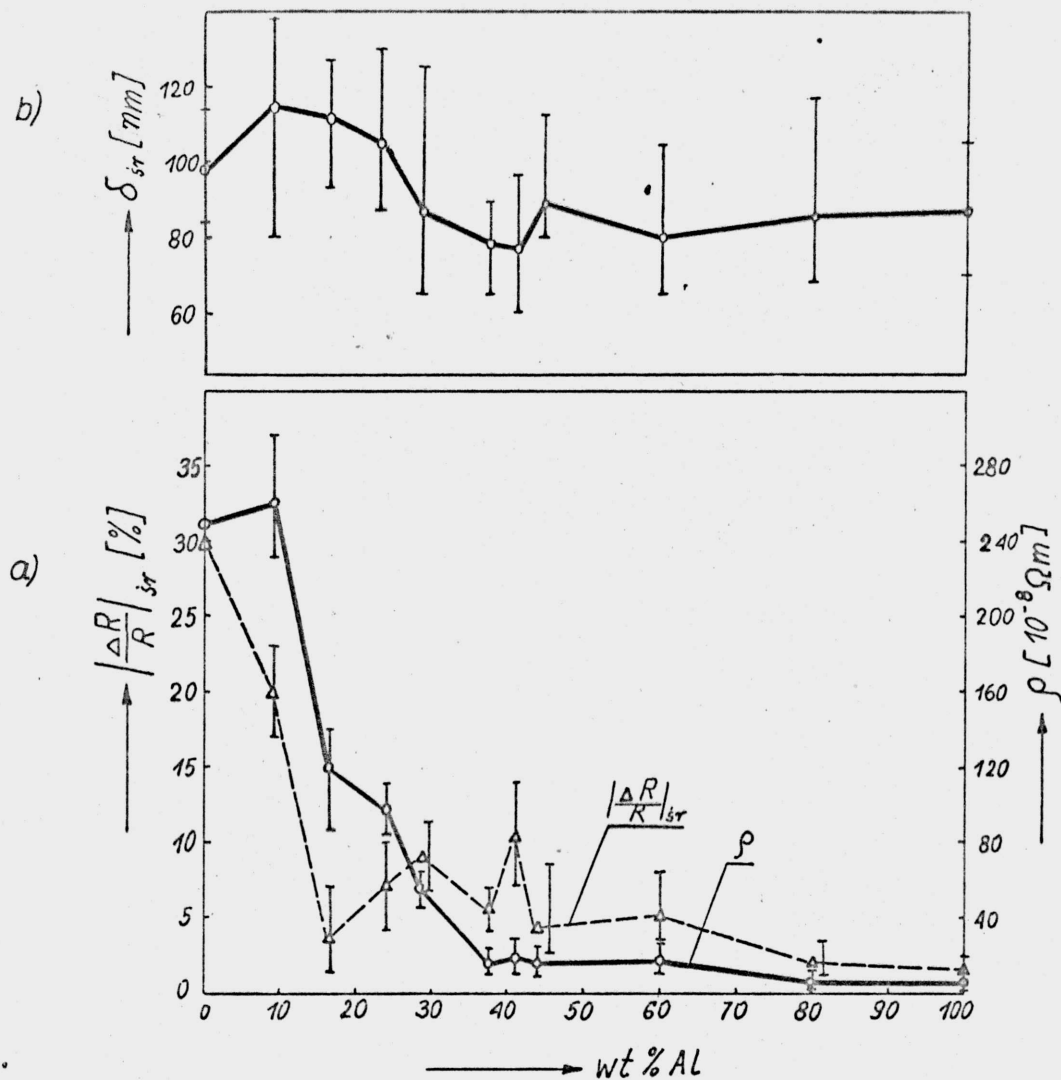
*/ Badania strukturalne przetopionej na grzejniku mieszaniny Ti-16,6wt%Al wykazały, że składa się ona z faz: Ti- α , TiAl, TiAl₃, TiN [142].

ność, temperaturowy współczynnik rezystancji oraz stabilność termiczną. Podstawą do określenia każdego z tych parametrów był pomiar rezystancji, który wykonywano czterostrzowym manipulatorem metodą techniczną. Dwa ostrza zasilano prądem stałym $I = 1 \text{ mA}$, natomiast dwa pozostałe służyły do pomiaru spadku napięcia na badanym rezystorze. Zastosowana metoda pomiarowa pozwalała na pomiar rezystancji z dokładnością ok. 0,15%. Rezystywność warstw Ti-Al obliczano zgodnie z zależnością

$\rho = R_{\text{kw}} \cdot \delta$, w której R_{kw} to rezystancja na kwadrat, a δ to grubość warstwy. Bezpośrednio po naparowaniu stopu mierzono rezystancję na kwadrat manipulatorem czterostrzowym. Następnie interferometrem optycznym wyznaczano grubość warstwy. Do pomiaru grubości stosowano aluminiową warstwę refleksyjną, która służyła również jako kontakt do pomiarów elektrycznych. Ze względu na małą dokładność pomiaru grubości $\pm 5 \text{ nm}$, rezystywność określono z dokładnością ok. 10%. Temperaturowy współczynnik rezystancji określano na podstawie pomiaru zmian rezystancji próbek w przedziale temperatur $T = 293 + 373 \text{ K}$ i obliczano w stosunku do temperatury otoczenia $T = 293 \text{ K}$. Zmiany rezystancji były mierzone na przystosowanym do tego celu grzanym stoliku manipulatora. Temperaturę kontrolowano cienkowarstwowym termorezystorem niklowym, umieszczonym w pobliżu mierzonej próbki. Dokładność pomiaru temperaturowego współczynnika rezystancji można oszacować jako $\pm 20 \text{ ppm/K}$.

Wyrzeczanie próbek testowych Ti-Al prowadzono w komorach ciepłych, utrzymujących stałą temperaturę z dokładnością $\pm 3 \text{ K}$.

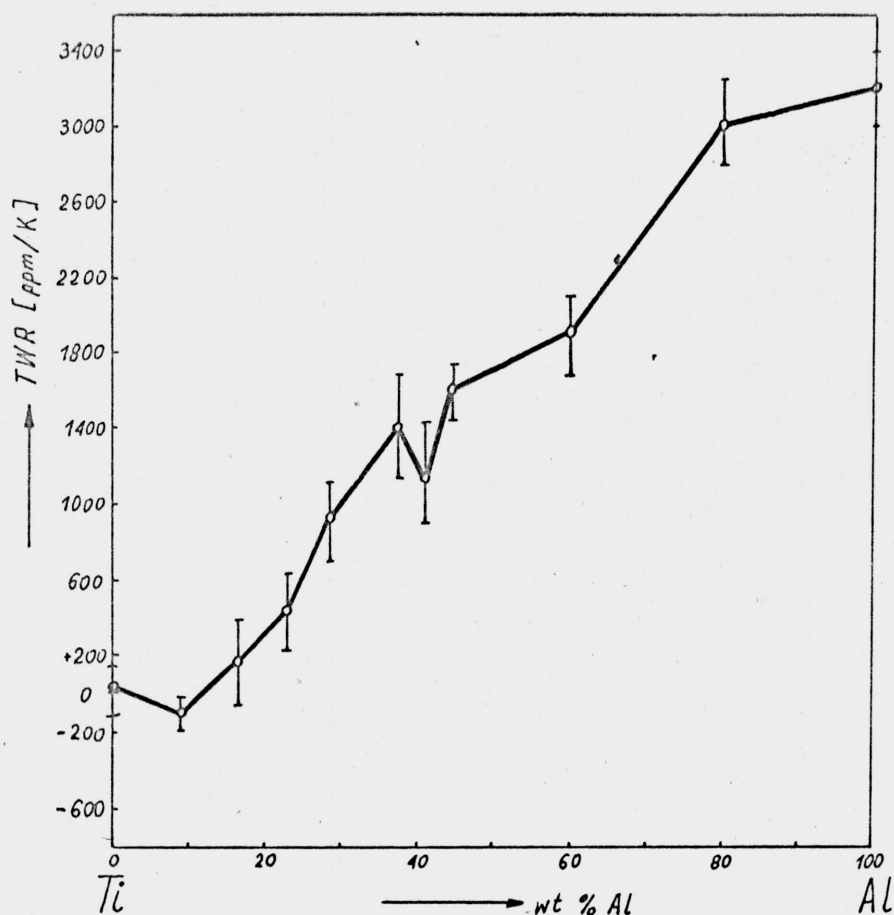
Pomiary parametrów elektrycznych warstw Ti-Al wykonano dla 9 składów stopu oraz dla aluminium i tytanu. Rezystywność warstw o danym składzie wagowym wyznaczono dla 12 próbek testowych. Dla cienkich warstw tytanu i aluminium uzyskano średnią rezystywność równą odpowiednio $\rho_{\text{Ti}} = 240 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, $\rho_{\text{Al}} = 4 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, podczas gdy dla litych metali literatura podaje $\rho_{\text{Ti}} = 53 + 120 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ /tab. D-2/. Ze wzrostem zawartości aluminium, rezystywność warstw maleje do wartości charakterystycznej dla cienkich warstw aluminium /rys. 2.1./. Stabilność termiczną rezystorów Ti-Al określono przez pomiar zmian rezystancji 81 próbek dla każdego składu, przed i po starzeniu termicznym 573 K/46h. Począwszy od Ti-16,6 wt % Al stabilność próbek testowych wynosi kilka procent /rys. 2.1/.



Rys. 2.1. Zależność rezystywności i zmian rezystancji próbek po wygrzewaniu 573 K/46 h /a/ oraz grubości /b/ od składu materiału wyjściowego.

Temperaturowy współczynnik rezystancji warstw o określonym składzie wyznaczono dla 81 próbek po wygrzewaniu w powietrzu w $T_{st} = 573$ K przez 46 godzin. TWR o wartości zbliżonej do zera uzyskano dla małych koncentracji aluminium w tytanie /rys. 2.2./.

Charakter uzyskanych zależności rezystywności, TWR i stabilności od składu warstw, nie wskazuje bezpośrednio na występowanie związków międzymetalicznych w cienkowarstwowym układzie Ti-Al. Zauważono natomiast pewien wpływ grubości warstw o różnych składach wagowych na parametry elektryczne. Dla odparowanej mieszaniny Ti-16,6 wt%/Al uzyskano jedno z najgrubszych i jed-



Rys. 2.2. Zależność temperaturowego współczynnika rezystancji od składu materiału wyjściowego.

nocześnie najstabilniejszych warstw /rys. 2.1/. Dla najcieńszych warstw Ti-41 wt % Al, w porównaniu z próbkami o niewiele różniących się składach, otrzymano mniejszy temperaturowy współczynnik rezystancji i większe zmiany rezystancji podczas starzenia. Rozrzuty te są jednak nieznaczne i nie zmieniają charakteru zmierzonych zależności.

2.2. Optymalizacja warunków technologicznych naparowywania materiału wyjściowego o składzie Ti-16,6 wt % Al.

Po uwzględnieniu wymagań stawianych cienkowarstwowym rezystorom do dalszych badań wybrano warstwy naparowywane z mieszaniny tytanu i aluminium o składzie Ti-16,6 wt % Al. Poprzez zmiany parametrów technologicznych próbowano poprawić właściwości

elektryczne warstw, a w szczególności zmniejszyć bezwzględną wartość temperaturowego współczynnika rezystancji. Technologię nanoszenia warstw korygowano kolejno w trzech seriach rezystorów /tab. 2-1/ poprzez:

Tabela 2-1

Zestawienie parametrów naparowywania warstw
Ti-16,6 wt % Al dla trzech serii próbek.

NR SERII	p	T _p [K]		T _{st} [K]
		PAROWANIE	ZAPOWIETRZENIE	
I	$4 \cdot 10^{-3}$ Pa ($3 \cdot 10^{-5}$ Tr)	473	333	-
II	$9,3 \cdot 10^{-3}$ Pa ($7 \cdot 10^{-5}$ Tr)	513	473	-
III	$9,3 \cdot 10^{-3}$ Pa ($7 \cdot 10^{-5}$ Tr)	513	473	473

- zmianę ciśnienia w komorze próżniowej /bezpośrednio przed naparowywaniem/,
- zmianę temperatury podłoża,
- zapowietrzenie aparatury po naparowaniu warstw w wysokiej temperaturze podłoża,
- zastosowanie starzenia wstępnego /w powietrzu/.

Ciśnienie podczas parowania ma duży wpływ na ilość gazów reszkowych wbudowujących się w warstwę. Poprzez zwiększenie ciśnienia w komorze próżniowej spodziewano się uzyskać warstwy o mniejszej wartości temperaturowego współczynnika rezystancji. Wzrost temperatury podłoża zwiększa szybkość migracji atomów po podłożu i tym samym wpływa na łatwiejsze tworzenie się jednorodnej struktury warstwy stopu. Zarówno zapowietrzenie aparatury w wysokiej temperaturze podłoża jak i starzenie wstępne miały wyeliminować początkowe, zwykle największe zmiany rezystancji.

Z powodu rozrzutów technologicznych i konieczności stosowania statystycznej obróbki wyników, w każdej serii wykonano 5

parowań. Liczność danej serii wynosiła 250 elementów pomiarowych. Rezystory każdej serii poddano obróbce termicznej w pięciu temperaturach, przy czym w danej temperaturze wygrzewano po 10 rezystorów z każdego parowania /razem 50 elementów pomiarowych/. W kolejnych etapach starzenia termicznego mierzono zmiany rezystancji /rys. 2.3./.

Cykl starzeniowy rezystorów I serii został skrócony z powodu słabej powtarzalności parowań i zmian rezystancji kontaktów aluminiowych w temperaturze wygrzewania $T_{st} = 623 \text{ K}$.

Pomiary temperaturowego współczynnika rezystancji wykonano dla 50 elementów z każdej serii /tab. 2-2/. Stwierdzono, że TWR jest dodatni i rośnie ze wzrostem temperatury otoczenia.

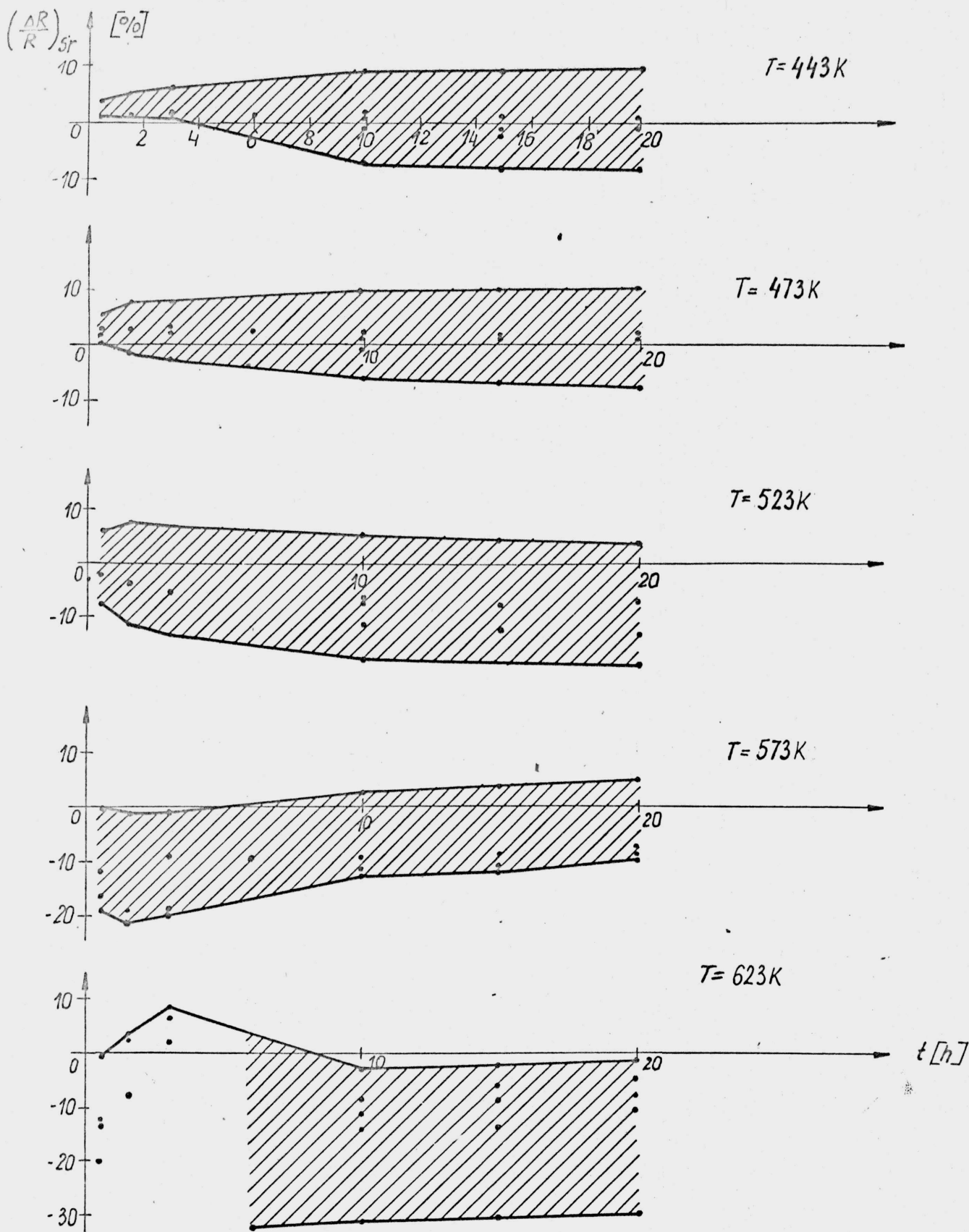
Tabela 2-2

Temperaturowy współczynnik rezystancji dla trzech serii rezystorów Ti-16,6 wt %Al wygrzanych w różnych temperaturach. W III serii próbki wygrzewano przez 20 godzin tylko w temperaturze $T_{st} = 473 \text{ K}$ /starzenie wstępne/.

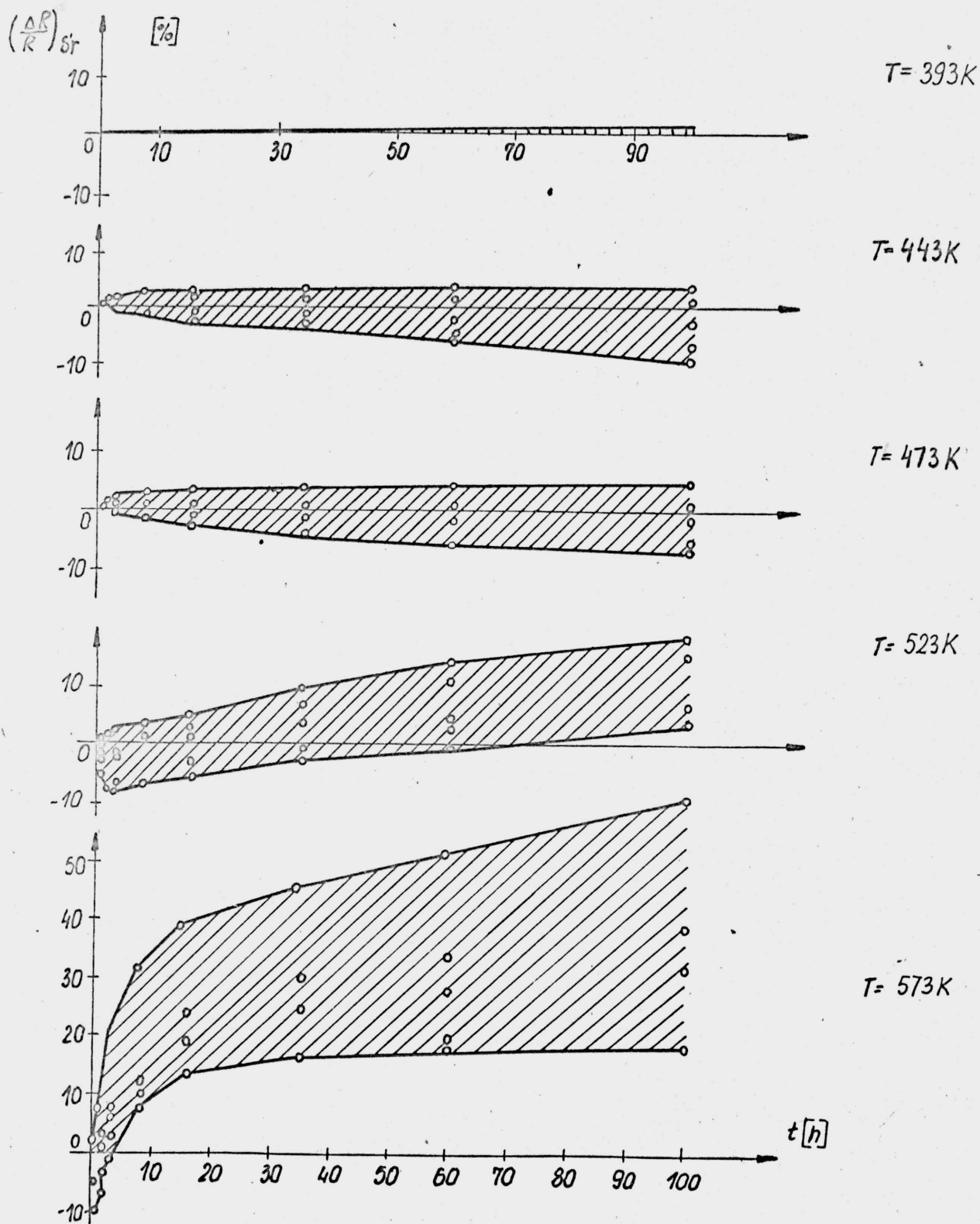
NR SERII	t_{st} [h]	TWR $\bar{s}_r$ [ppm/K]					
		T_{st} [K]					
		393	443	473	523	573	623
I	3	-	165	151	187	248	337
	20	-	162	149	243	310	748
II	8	68	86	83	207	300	-
	100	66	147	131	268	363	-
III	20	-	-	112	20	300	-
	100	115	156	155	262	570	-

Po starzeniu termicznym I serii przez 20 godzin a II i III przez 100 godzin, wszystkie rezystory wygrzano w $T_{st} = 373 \text{ K}$ przez 1000 godzin. Na podstawie uzyskanych zmian rezystancji określono stabilność /tab. 2-3/.

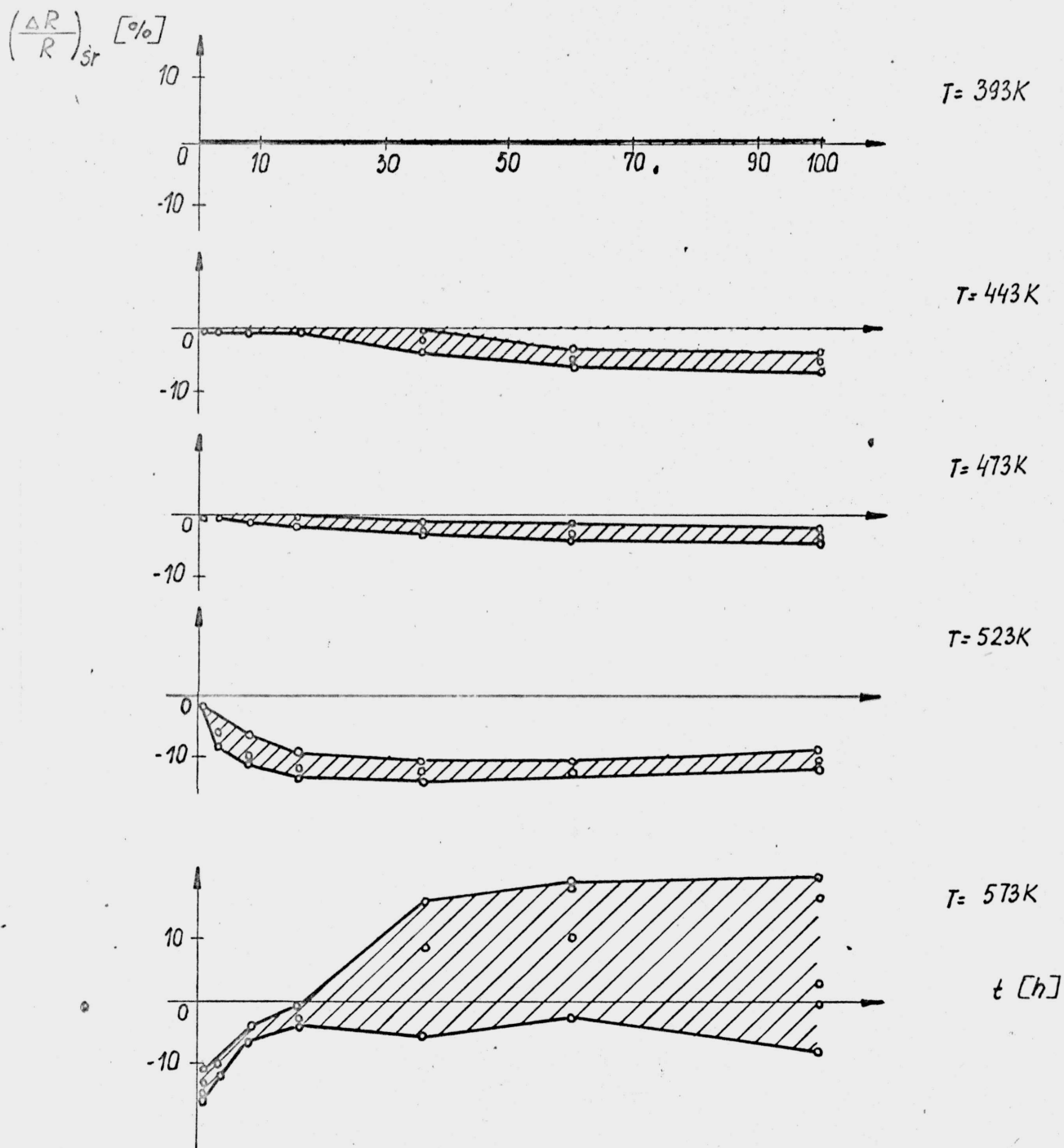
Na podstawie wykonanych pomiarów stwierdzono, że wprowadzone zmiany technologii poprawiły powtarzalność parowań stopu.



Rys. 2.3.a/. Zmiany rezystancji I serii próbek testowych Ti-16,6 wt % Al w czasie wygrzewania. Warunki naporowywania warstw: $T_p = 473\text{K}$, $p = 4 \cdot 10^{-3}\text{Pa}$.



Rys. 2.3.b/. Zmiany rezystancji II serii próbek testowych Ti-16,6 wt % Al w czasie wygrzewania. Warunki naparowywania warstw: $T_p = 513\text{K}$, $p = 9,3 \cdot 10^{-3}\text{Pa}$.



Rys. 2.3.c/. Zmiany rezystancji III serii próbek testowych Ti-16,6 wt % Al w czasie wygrzewania. Warunki naporowywania warstw: $T_p = 513\text{K}$, $p = 9,3 \cdot 10^{-3}\text{Pa}$; starzenie wstępne: $473\text{K}/20\text{h}$.

Tabela 2-3.

Stabilność rezystorów Ti-16,6 wt % Al /trzech serii/ po wygrzaniu ich w powietrzu w 373 K/1000 h. Rezystory I serii były wcześniej wygrzane w różnych temperaturach przez 20 godzin, serii II i III przez 100 godzin.

NR SERII	$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{śr}} [\%]$ 373/1000 h					
	$T_{\text{st}} [K]$					
	393	443	473	523	573	623
I	-	0,4	0,5	0,3	0,3	1,0
II	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-
III	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-

Zwiększenie ciśnienia, podwyższenie temperatury podłoża oraz zapowietrzenie aparatury w temperaturze podłoża $T_p = 473$ K, zmniejszyło temperaturowy współczynnik rezystancji i poprawiło stabilność warstw Ti-Al. Zastosowane starzenie wstępne zmniejszyło zmiany rezystancji próbek testowych w czasie wygrzewania, ale jednocześnie zwiększyło temperaturowy współczynnik rezystancji do średniej wartości 112 ppm/K.

Uzyskane wyniki były podstawą do ustalenia optymalnego procesu technologicznego nanoszenia warstw Ti-16,6 wt % Al. Kolejne etapy tego procesu są następujące:

- przygotowanie mieszaniny tytanu i aluminium, grzejnika oraz podłoża,
- przeprowadzenie procesu próżniowego w kolejności:
 - a/ odpompowanie stanowiska do ciśnienia $p < 13,3$ Pa /0,1 Tr/,
 - b/ czyszczenie jarzeniowe podłoża /40 mA/5 min/,
 - c/ grzanie podłoża do temperatury $T_p = 553$ K,
 - d/ odparowanie materiału przy $p = 9,3 \cdot 10^{-3}$ Pa / $7 \cdot 10^{-5}$ Tr/,
 $T_p = 513$ K, oraz obrotach podłoża,
 - e/ zapowietrzenie aparatury w $T_p = 473$ K,
 - f/ naparowanie kontaktów aluminiowych w $T_p = 373$ K / po zmianie masek mechanicznych/,

g/ zapowietrzenie aparatury

h/ starzenie wstępne w $T_{st} = 473 \text{ K}$ przez 20 godzin w powietrzu.

Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że zastosowane zmiany parametrów technologicznych podczas nanoszenia warstw o stałym składzie /Ti-16,6 wt % Al/ nie wystarczyły do uzyskania materiału rezystywnego o $TWR < \pm 100 \text{ ppm/K}$. Powstała więc koncepcja zmniejszenia temperaturowego współczynnika rezystancji poprzez zmniejszenie koncentracji aluminium w tytanie.

Na podstawie wcześniej zmierzonej zależności TWR-temp. wsp. rezystancji od składu warstw, do realizacji zamierzonego zadania wybrano Ti-13 wt % Al.

2.3. Właściwości elektryczne warstw Ti-13 i 16,6 wt % Al.

Zachowując parametry optymalnej technologii naparowywania warstw Ti-16,6 wt % Al wykonano próbki testowe do badań właściwości elektrycznych. Do obliczenia parametrów elektrycznych oraz zbadania zmian starzeniowych, naparowano odpowiednio po 50 i 240 rezystorów testowych dla dwóch składów materiału wyjściowego Ti-13; 16,6 wt%Al. Rezystywność, temperaturowy współczynnik rezystancji i stabilność termiczną określono tymi samymi metodami jak dla warstw Ti-Al o różnym składzie wagowym /p.2.1.2/. Otrzymane wyniki wykazały /tab.2-4/, że ze wzrostem zawartości tytanu w warstwie rośnie rezystancja na kwadrat i rezystywność a bezwzględna wartość temperaturowego współczynnika rezystancji maleje.

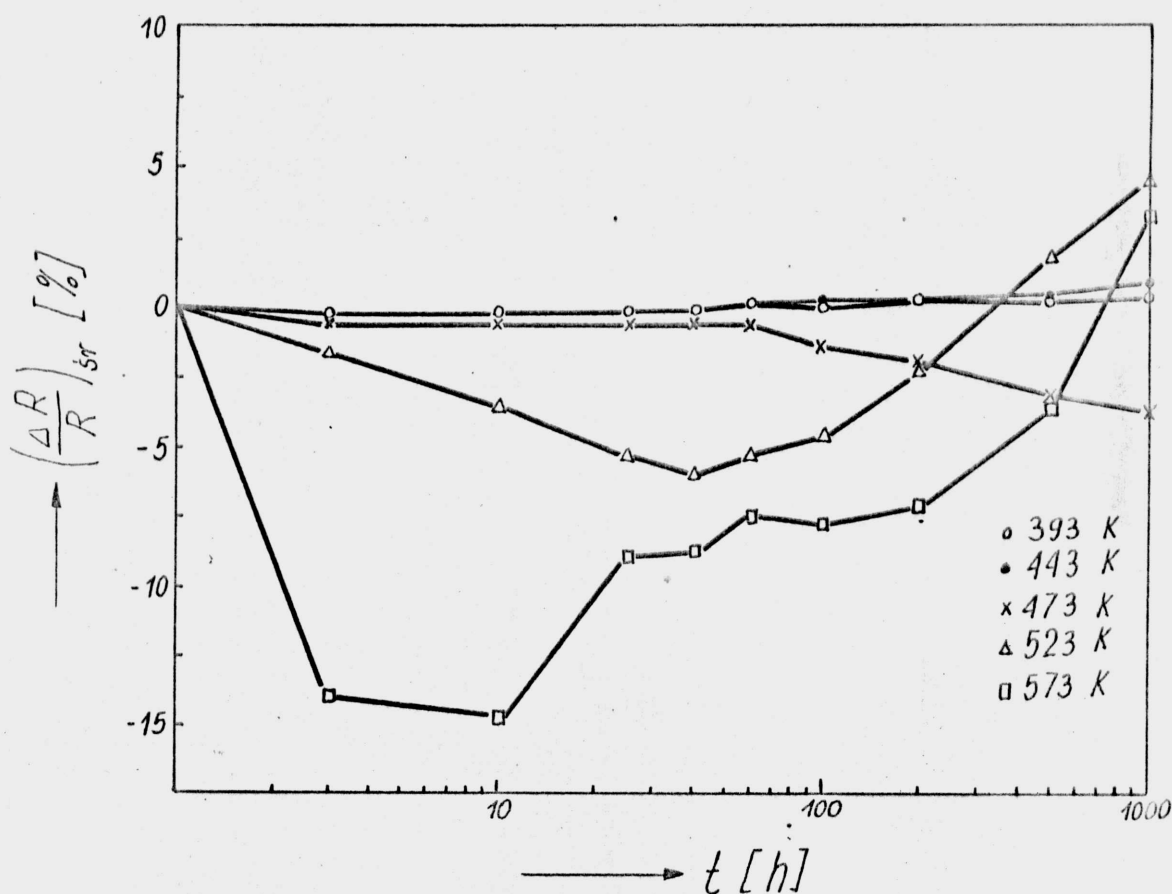
Tabela 2-4

Właściwości elektryczne cienkich warstw Ti-13;
16 wt % Al /średnia grubość warstw wynosi 100 nm /.

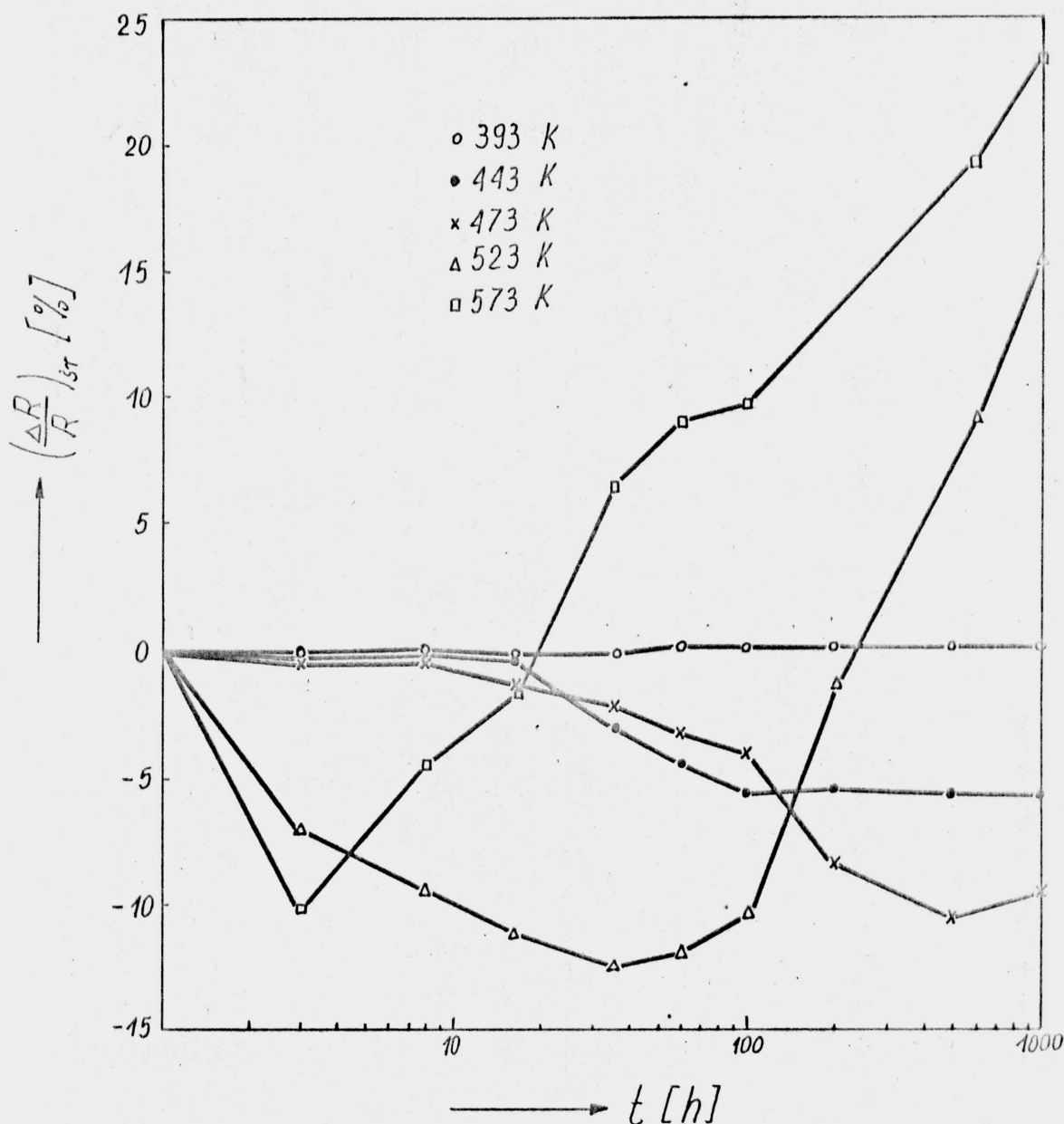
PARAMETR	SKŁAD WARSTWY	
	Ti-16,6wt%Al	Ti-13 wt % Al
$R_{kw\text{śr}} [\Omega / kw]$	10	18
$\rho_{\text{śr}} [x10^{-8} \Omega \cdot m]$	114	175
$TWR \left[\frac{ppm}{K} \right]$	+60 + +200	-80 + +30
$\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{śr}} [\%]$	- 0,1	+ 0,3
373 K/1000 h		

Dla Ti-13 wt % Al uzyskano temperaturowy współczynnik rezystancji mniejszy niż ± 100 ppm/K. Jednocześnie w porównaniu z rezystorami Ti-16,6 wt % Al, warstwy te mają gorszą stabilność po długotrwałym wygrzewaniu w temperaturze $T_{st} = 373$ K.

Rezystory przeznaczone do badań starzeniowych poddano obróbce termicznej w pięciu temperaturach. Podczas kolejnych etapów wygrzewania wykonywano pomiary rezystancji i temperaturowego współczynnika rezystancji. Zmiany rezystancji warstw o obu składach dla temperatur starzenia niższych niż 523 K są ujemne, natomiast dla $T_{st} \geq 523$ K po długim czasie wygrzewania z ujemnych stają się dodatnie /rys. 2.4, 2.5/.



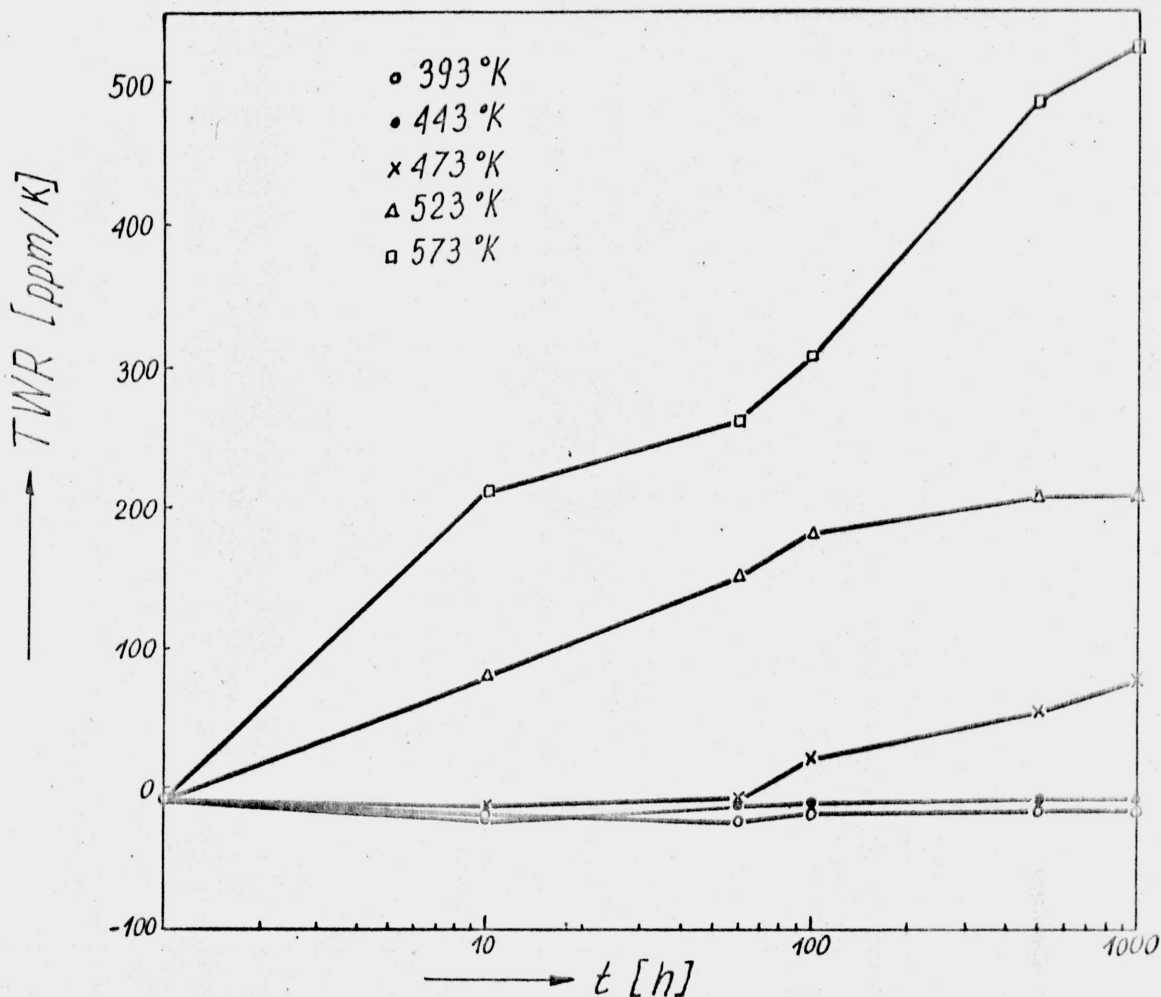
Rys. 2.4. Średnie zmiany rezystancji warstw Ti-13 wt % Al podczas wygrzewania.



Rys. 2.5. Średnie zmiany rezystancji warstw
Ti-16,6 wt % Al podczas wygrzewania.

Temperaturowy współczynnik rezystancji nieznacznie rośnie po wygrzewaniu w niższych temperaturach, podczas gdy wygrzewanie w $T_{st} = 573$ K powoduje szybki jego wzrost /rys. 2.6, 2.7/. Dla warstw Ti - 13 wt % Al po 1000 godzinach starzenia w temperaturze $T_{st} = 573$ K uzyskano $TWR_{sr} = + 530$ ppm/K, a dla warstw Ti-16,6 wt % Al parametr ten równa się: $TWR_{sr} = +875$ ppm/K.

Zastosowana technologia wprowadziła dość duże rozrzuty grubości rezystorów w danym parowaniu. Na przykładzie warstw

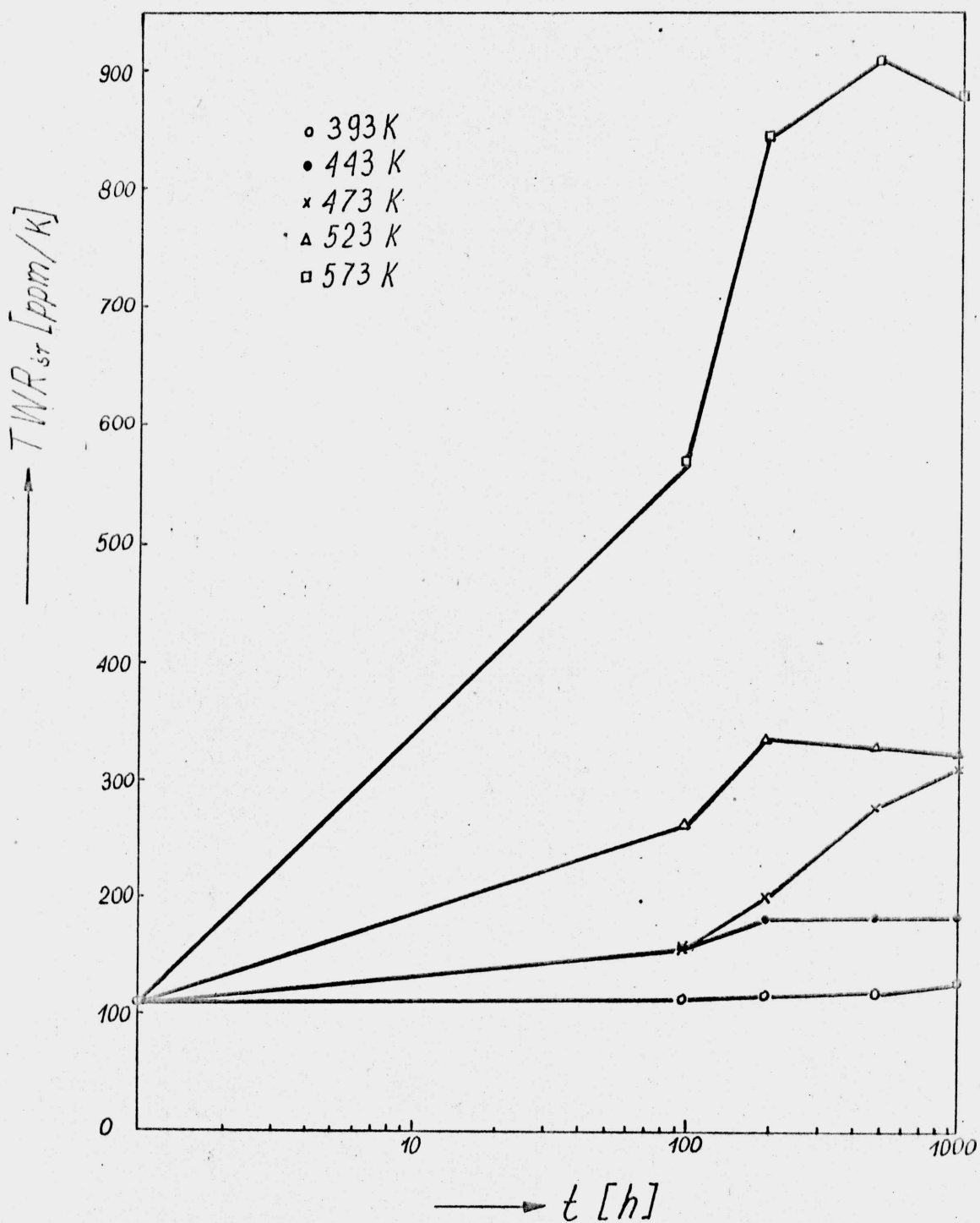


Rys. 2.6. Średnie zmiany TWR warstw Ti-13 wt % Al wygrzewanych w szerokim zakresie temperatur.

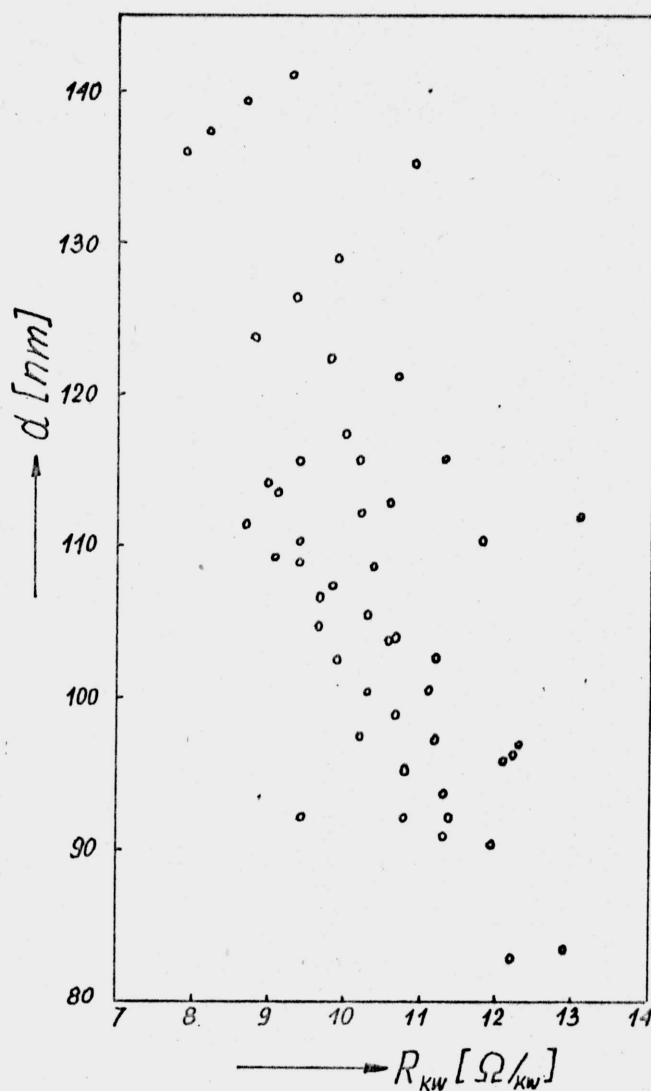
Ti-16,6 wt % Al określono wpływ grubości warstwy na rezystancję na kwadrat dla 50 elementów pomiarowych /rys. 2.8.a/. Na tych samych rezystorach sprawdzono możliwość zastosowania utleniania elektrochemicznego do doregulowywania oraz poprawiania stabilności termicznej warstw Ti-Al. Metodę tę z powodzeniem stosuje się dla materiałów rezystywnych opartych na tantalumie [9,52].

Utlenianie anodowe wykonano w nieaktywnym elektrolicie /17 % roztwór pięcioboranu amonu w glikolu etylenowym/, zachowując stałą gęstość prądu $J = 5 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$ podczas trwania procesu. Tlenkiem anodowym pokryto 40 rezystorów a 10 pozostawiono dla porównania.

Zgodnie z modelem utleniania elektrochemicznego przy $J = \text{const}$, grubość formowanego tlenku jest proporcjonalna dla napięcia anodyzacji [60]. Do badań wybrano kilka grubości tlenku anodowego, które realizowano przez przerywanie procesu utleniania przy różnych napięciach anodyzacji $U_{\text{an}} = 10, 15, 20, 25 \text{ V}$.



Rys. 2.7. Średnie zmiany TWR warstw Ti-16,6 wt % Al wygrzewanych w szerokim zakresie temperatur.

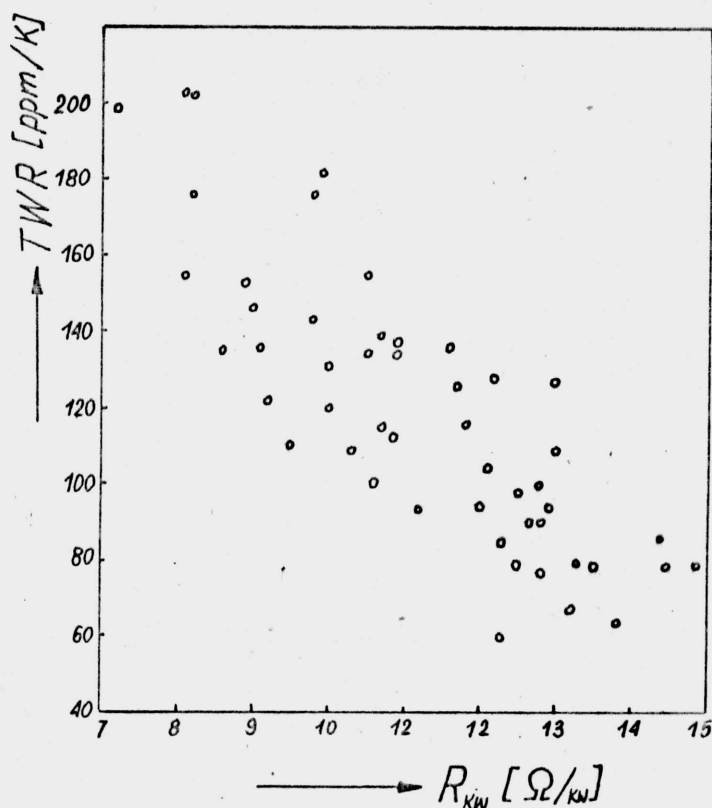


Rys. 2.8.a/ Wpływ grubości warstw Ti-16,6 wt % Al na rezystancję na kwadrat.

Zastosowanie większych napięć nie było możliwe z powodu spadku szybkości narostu tlenku /przy $J = \text{const}$ /, z czasem trwania procesu. Pomiarów wykonanych po anodyzacji wykazały, że ze wzrostem napięcia anodyzacji rośnie rezystancja próbek /tab. 2-5/. Uzyskane tą metodą zmiany rezystancji są rzędu kilku procent.

Dla rezystorów pokrytych tlenkiem anodowym zmierzono temperaturowy współczynnik rezystancji. Z pomiarów wynika, że w stosowanym zakresie napięć anodyzacji, proces utleniania elektrochemicznego nie wykazuje istotnego wpływu na wartość temperaturowego współczynnika rezystancji.

Zgodnie z teorią parametr ten nie powinien ulegać zmianie przy powierzchniowym narastaniu tlenku tak długo, jak mechanizm przewodnictwa w warstwie cienkiej pozostaje nie zmieniony.



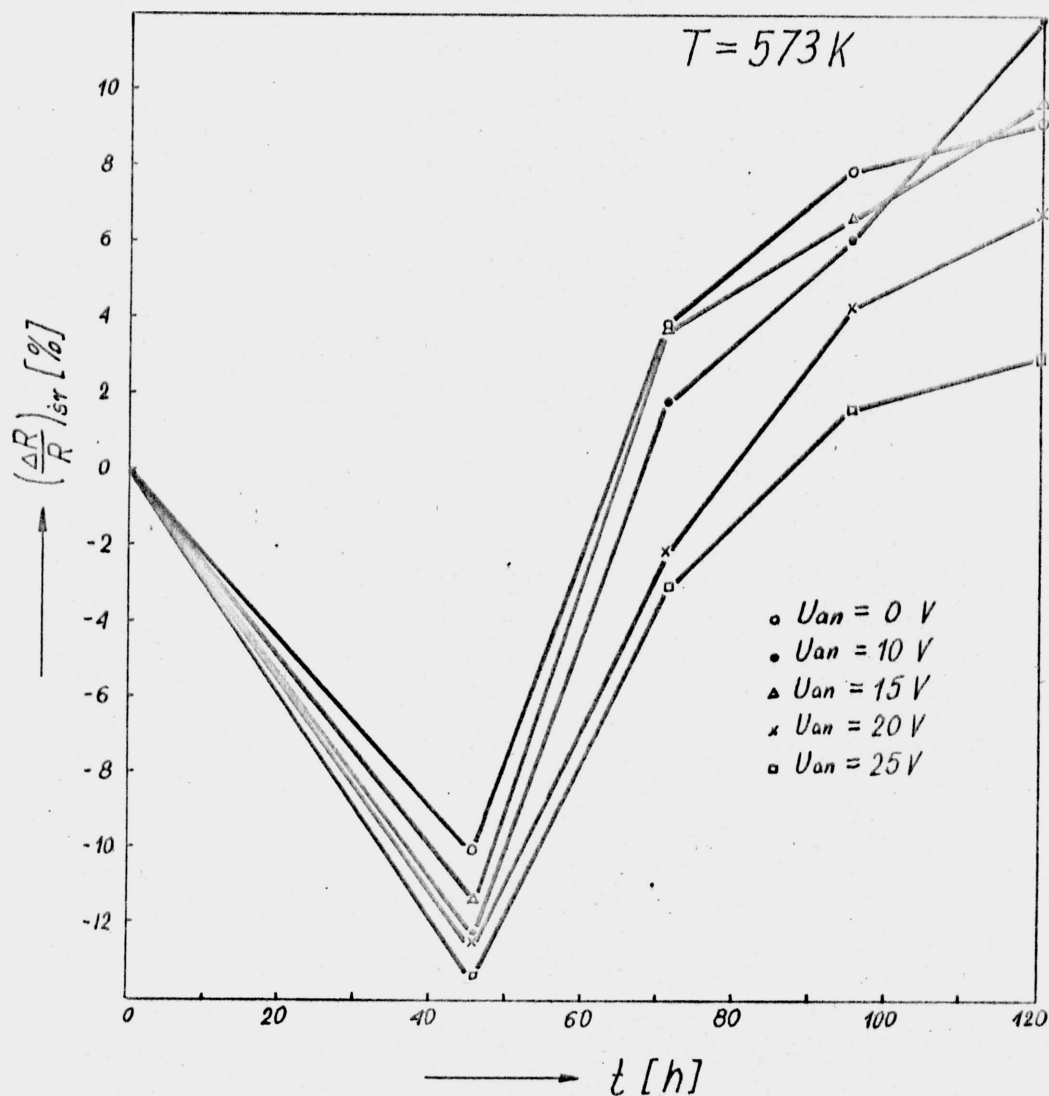
Rys. 2.8.b./ Zależność TWR warstw Ti-16,6 wt % Al od rezystancji na kwadrat.

Tabela 2-5.

Zmiany rezystancji warstw Ti-16,6 wt % Al w funkcji napięcia anodyzacji.

$U_{an} [V]$	10	15	20	25
$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr} [\%]$	+1,5	+3,6	+5,4	+7,1

Następnie wszystkie badane rezystory wygrzano w temperaturze 573 K. W kolejnych etapach wygrzewania mierzono rezystancję i stwierdzono, że proces anodyzacji nieznacznie poprawia stabilność warstw Ti-16,6 wt % Al /rys. 2.9/.



Rys. 2.9. Zmiany rezystancji warstw Ti-16,6 wt % Al pokrytych tlenkiem anodowym, $T_{st} = 573 K$.

Ze wzrostem grubości tlenku anodowego otrzymano: większe ujemne zmiany rezystancji, za które odpowiada rekryształizacja oraz mniejsze dodatnie zmiany, które wynikają z utleniania warstwy rezystywnej w czasie wygrzewania. Wobec tego pokrycie rezystorów tlenkiem anodowym zmniejszyło wpływ utleniania na rezystancję warstwy i jednocześnie wyeksponowało drugi mechanizm starzeniowy-rekryształizację.

2.4. Badanie składu chemicznego i mikrostruktury warstw Ti-Al.

2.4.1. Metoda rentgenospektralna oznaczania składu warstw [142, 143]

Skład chemiczny warstw Ti-Al określono na podstawie pomiaru intensywności linii TiK_{α} i AlK_{α} promieniowania fluorescencyjnego pierwiastków tworzących warstwę. Metoda ta bazuje na znajomości zależności natężenia linii K_{α} od ilości oznaczanego pierwiastka. Badania rozpoczęto od wyznaczenia przebiegu tej funkcji dla jednoskładnikowych warstw tytanu i aluminium o kilku grubościach w zakresie 50 + 200 nm. Warstwy te naparowywano na szklane podłoża /Corning 7059/ w identycznych warunkach próżniowych jak stop Ti-Al. Zależność ta jest liniowa, a nachylenie uzyskanych prostych zależy od rodzaju oznaczanego składnika.

Wyznaczenie składu chemicznego warstw stopu Ti-Al oparto na założeniu, że suma obu składników wynosi 100%. Oznacza to, że suma cząstkowych grubości tytanu i aluminium określona na podstawie intensywności odpowiedniej linii fluorescencyjnej, równa się całkowitej grubości warstwy stopu. Wyniki pomiarów intensywności linii K_{α} korygowano ze względu na obecność określanych pierwiastków w podłożach. Przyjęto również, że wpływ absorpcji analizowanego promieniowania przez atomy pierwiastka towarzyszącego oznaczanemu można pominąć. Słuszność tego założenia została potwierdzona przez pomiary, które wykazały, że wpływ tytanu można pomijać dla warstw stopu Ti-Al, w których udział cząstkowej grubości Ti jest mniejszy niż 60 nm. Natomiast udział cząstkowej grubości aluminium, nawet powyżej 300 nm, nie miał wpływu na intensywność linii TiK_{α} . Ponieważ warstwy stopu miały grubość ok. 100 nm, warunki te dla badanych warstw zostały spełnione.

Dokładność określenia składu wagowego cienkich warstw stopu Ti-Al wynosi ± 3 wt %. Błąd od zaabsorbowanych w warstwach gazów został zminimalizowany przez zdjęcie zależności intensywności piku od grubości pojedynczych warstw Ti oraz Al otrzymywanych w tym samym tle próżniowym. Do badań rentgenospektralnych przygotowano próbki stopów naparowywanych z mieszanin Ti-10;16,6; 60 wt % Al pod ciśnieniem $p = 9,3 \cdot 10^{-3}$ Pa ($7 \cdot 10^{-5}$ Tr) oraz próbki Ti-16,6 wt % Al przy $p = 4 \cdot 10^{-3}$ Pa ($3 \cdot 10^{-5}$ Tr).

Odparowanie w całości odważonego materiału o składzie Ti-10 wt % Al pozwoliło na otrzymanie warstw o średniej zawartości aluminium równej 25 wt %. Dla Ti-16,6 wt % Al uzyskano w cienkiej warstwie ok. 40 wt % aluminium, bez względu na warunki naparowywania próżniowego. Zawartość Al w warstwach Ti-60 wt % Al wyniosła aż 94 wt %. Rozrzuty między składami otrzymanymi dla różnych parowań tego samego składu wynoszą ± 4 wt %. Niepowtarzalność ta wynika z dużych różnic prężności par składników stopu, oraz trudności technologicznych związanych z niedokładnością odważania mieszaniny i nie całkowitym odparowaniem tytanu z powodu jego reakcji z materiałem grzejnika. Ponieważ w opisaniej technologii kontrolowano skład materiału na grzejniku, w następnych rozdziałach pracy do opisu warstw przyjęto skład wagowy odparowywanej mieszaniny tytanu i aluminium.

Podsumowanie:

1. Skład materiału wyjściowego /mieszaniny Ti-Al/ nie został odtworzony w naparowywanych cienkich warstwach. Nastąpiło ok. 2,5-krotne wzbogacenie warstw w aluminium, które wynika prawdopodobnie ze związania się części tytanu z grzejnikiem.
2. Otrzymane wyniki pozwalają na takie dobranie proporcji wagowej składników mieszaniny Ti-Al, że możliwe jest naparowanie cienkich warstw o danym składzie z dokładnością ± 4 wt % Al.

2.4.2. Badanie mikrostruktury warstw Ti-Al [142,143]

Badania składu fazowego i budowy strukturalnej naparowywanych warstw Ti-10; 16,6; 60 wt % Al wykonano w celu określenia korelacji między właściwościami elektrycznymi i strukturalnymi stopu. Skład fazowy warstw określono metodą dyfrakcji elektronów i dyfrakcji rentgenowskiej. Próbki do badań nanoszono na podłoża szklane Corning 7059, kryształy NaCl oraz folię triafolową /organiczną/. Analizę rentgenowską wykonano dla warstw na podłożach, natomiast elektronograficzną dla próbek zdjętych z podłoży. W przypadku szkła Corning 7059 oddziaływano na warstwę kwasem fluorowodorowym, a następnie kilkakrotnie płukano ją w

wodzie destylowanej. Bezpośrednio z wody preparat przenoszono na siatkę „dyfrakcyjną” mikroskopu transmisyjnego. Warstwy naporowane na krzysztály NaCl i folię triafolową przygotowywano do badań przez rozpuszczenie podłoża.

Analizę fazową warstw na podłożu wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Rigaku - Denki, typu Geiger-flex. Na podstawie położenia linii dyfrakcyjnych wyznaczano wartości kąta 2θ i obliczano odstęp płaszczyzn sieciowych d_{hkl} , korzystając ze wzoru Bragg'a-Wulfa:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

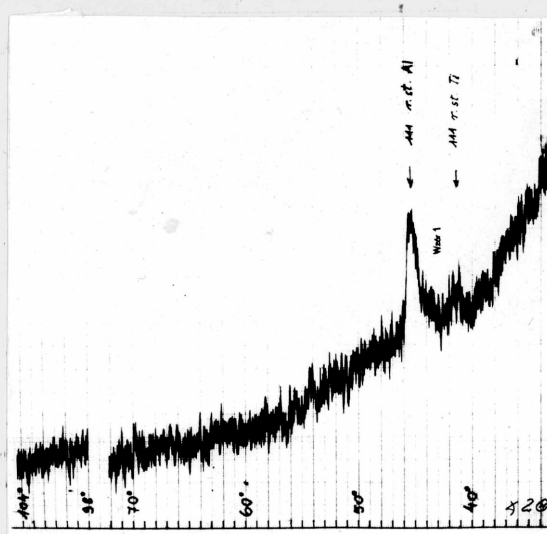
w którym:

- λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego,
- d_{hkl} - odległość między sąsiednimi płaszczyznami sieciowymi,
- θ - kąt między kierunkiem padania promieniowania a płaszczyzną odbijającą,
- n - liczba całkowita.

Składniki strukturalne warstw identyfikowano porównując obliczone odstęp d_{hkl} oraz intensywności linii dyfrakcyjnych z odpowiednimi parametrami faz litego Ti-Al, znanymi z literatury. Badania mikrostruktury warstw Ti-Al zdjętych z podłoża, wykonano w mikroskopie elektronowym firmy JEOL model JEM-7, wyposażonym w urządzenie do dyfrakcji elektronów /z chłodzeniem ciekłym azotem/. Wartość odstępów międzypłaszczyznowych określa się w tej metodzie na podstawie wzorów dyfrakcyjnych. Warstwy polikrystaliczne dają dyfraktogramy składające się z pewnej liczby koncentrycznych kół. Jeśli krystality warstwy mają wyróżnioną orientację w jednym lub kilku kierunkach krystalograficznych, intensywność koła zmienia się wzdłuż jego obwodu. Na podstawie obliczonych wartości d_{hkl} identyfikuje się fazy krystaliczne, podobnie jak w metodzie rentgenowskiej.

Na dyfraktogramie rentgenowskim próbki Ti-10 wt % Al /rys. 2.10/ występują dwie linie: silniejsza o odstepie międzypłaszczyznowym $d_{hkl} = 0,232$ nm oraz słabsza $d_{hkl} = 0,253$ nm na intensywnym tle materiału bezpostaciowego. Linia silniejsza $d_{hkl} = 0,232$ nm odpowiada odstepom płaszczyzn (111) w silnie zaburzonej strukturze roztworu ściennie centrowanego Al, natomiast słabsza $d_{hkl} = 0,253$ nm odpowiada płaszczyznom (100) w zaburzonej strukturze roztworu

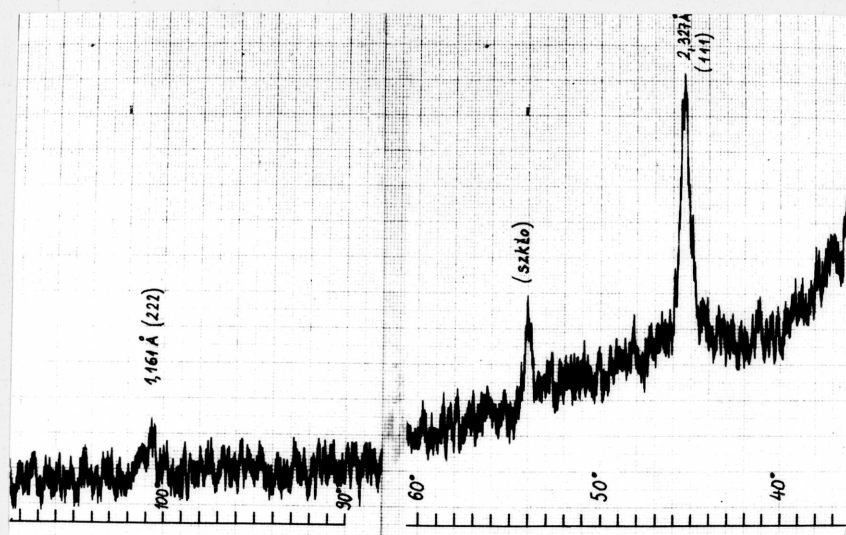
stałego aluminium w tytanie.



Rys. 2.10. Dyfraktogram rentgenowski nie starzonej warstwy Ti-10 wt % Al.

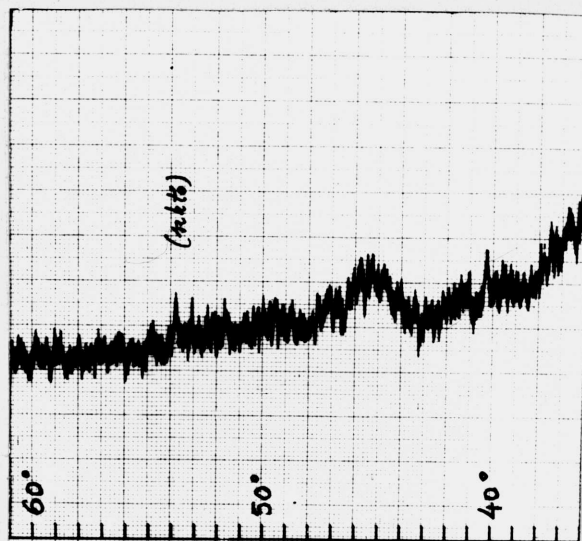
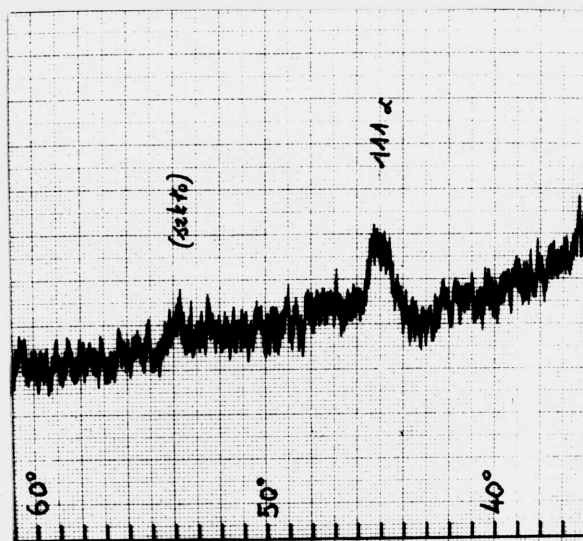
Na dyfraktogramach rentgenowskich próbek Ti-16,6 wt % Al /rys.2.11/ naparowywanych w $p = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ($3 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$) widocznych jest kilka linii. Pierwsze dwie linie dyfrakcyjne pod kątem $2\theta = 41^\circ$ i $45,2^\circ$ - słaba i bardzo silna, pochodzą od płaszczyzn sieciowych o wskaźnikach (111) struktury ściennie centrowanej roztworu stałego Ti w Al. Trzecia linia tej struktury /słaba/ pod kątem 101° o wskaźnikach (222) jest drugim rzędem odbicia od płaszczyzn (111).

Odstępy płaszczyzn sieciowych omawianych linii wynoszą odpowiednio : 0,2327 nm i 0,1161 nm. Wystąpiła również linia pod kątem 54° , która pochodzi od podłoża szklanego próbek. Obecność dwóch linii dyfrakcyjnych (111) i (222) przy równoczesnym zaniku refleksów od pozostałych linii tej fazy dowodzi, że krystalizacja roztworu stałego tytanu w aluminium nawarstwiały się w sposób uporządkowany, kierunkiem [111] prostopadle do podłoża. Istnienie roztworu stałego o regularnej sieci aluminium potwierdził biegunowy dyfraktogram rentgenowski, który wykonano dla obracającej się płytki z warstwą Ti-16,6 wt % Al. Dyfraktogram biegunowy stanowi również dowód na istnienie silnej tekstury w badanej warstwie [143].

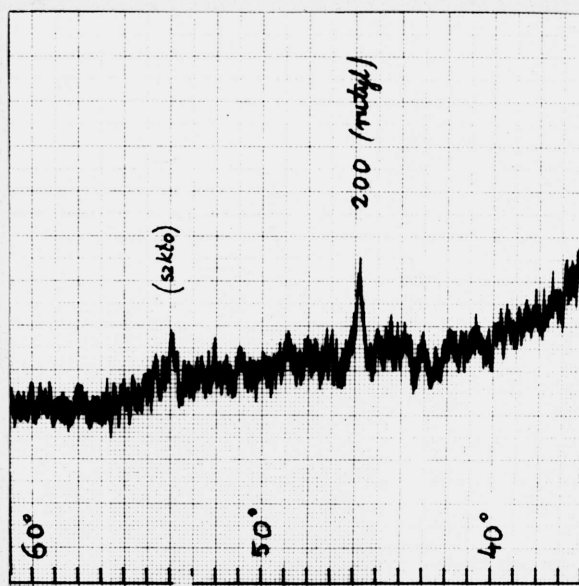
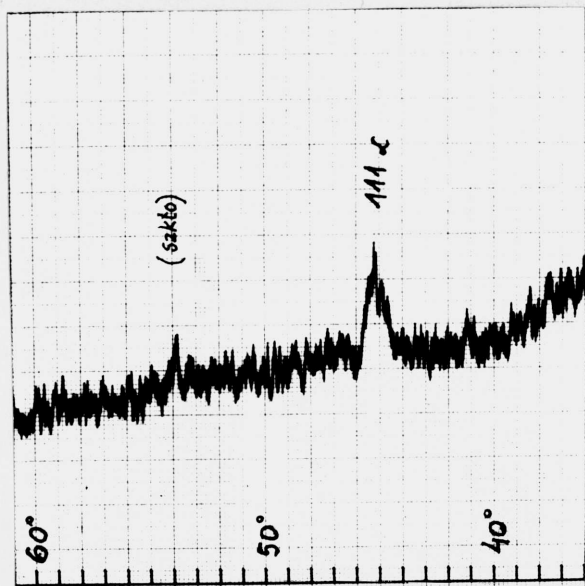


Rys. 2.11. Dyfraktogram rentgenowski nie starzonej warstwy Ti-16,6 wt % Al.

Warstwy stopowe wygrzewane w $T_{st} = 443, 473$ K przez 20 godzin wykazują kontrakcję komórki elementarnej roztworu stałego, która przejawiała się w zmniejszeniu wartości d_{111} . Jednocześnie wystąpiło pewne uporządkowanie struktury oraz wzrost ziaren. Warstwa Ti-16,6 wt % Al starzona w $T_{st} = 523$ K przez 20 godzin dała dyfraktogram o szerokiej rozmytej linii pod kątem $2\theta = 44^\circ + 46^\circ$, który sugeruje, że nastąpił rozpad struktury roztworu stałego tytanu w aluminium i zaczęły powstawać pośrednie produkty utleniania obu metali /rys. 2.12/. Warstwy wygrzewane w $T_{st} = 573$ i 623 K dały wyraźnie inny obraz dyfrakcyjny /rys. 2.13/. Na rentgenogramie widoczny jest tylko jeden refleks dyfrakcyjny o odstepie $d_{200} = 0,2298$ nm odpowiadający tetragonalnej fazie TiO_2 , rutylowi. Linia ta może być widoczna jako silna tylko w przypadku uprzywilejowanej orientacji kryształitów tlenku TiO_2 kierunkiem $[100]$ prostopadle do podłoża. Warstwa tlenku rutilu wykazuje więc teksturę tego rodzaju, że oś tetragonalna jest równoległa do podłoża. Rentgenogramy warstw Ti-16,6 wt % Al naparowywanych przy $p = 9,3 \cdot 10^{-3}$ Pa ($7 \cdot 10^{-5}$ Tr) nie wykazują jakościowych różnic w stosunku do warstw omawianych powyżej.

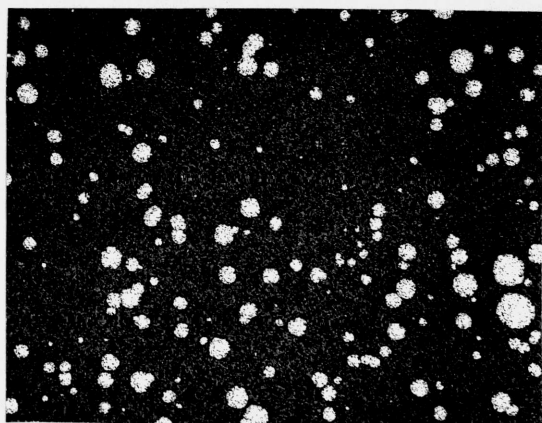


Rys. 2.12. Dyfraktogramy rentgenowskie warstw Ti-16,6 wt % Al a/ nie wygrzewanych, b/ wygrzewanych 523 K/20 h.



Rys. 2.13. Dyfraktogramy rentgenowskie warstw Ti-16,6 wt % Al a/ nie wygrzewanych, b/ wygrzewanych 573 i 623 K/20 h.

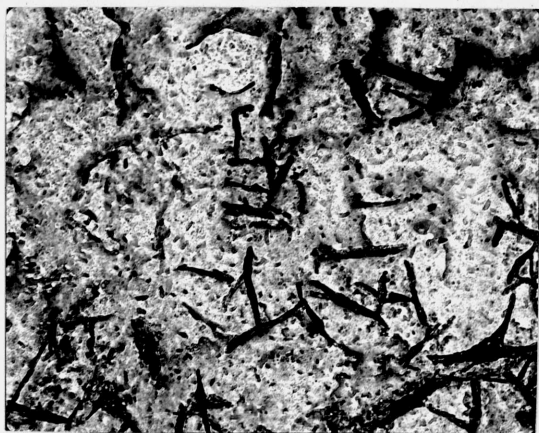
Na mikrografii elektronowej warstwy Ti-16,6 wt % Al naporowej przy $p = 4 \cdot 10^{-8}$ Pa ($3 \cdot 10^{-8}$ Torr) widoczna jest ziarnista budowa warstwy oraz białe skupienia nie wytrawionego szkła /rys. 2.14/.



Rys. 2.14. Mikrografia i dyfraktogram elektronowy nie starzonej termicznie warstwy Ti-16,6 wt % Al pow. 17000 x

Identyfikacja składu fazowego przeprowadzona na podstawie obrazu dyfrakcyjnego wykazała, że podstawowym składnikiem warstwy jest roztwór stały /podstawieniowy/ tytanu w aluminium o strukturze odpowiadającej ściennie centrowanej komórce Al. W warstwie wygrzanej w powietrzu w $T_{st} = 623$ K przez 20 godzin, stwierdzono obecność tetragonalnej odmiany polimorficznej tlenku tytanu - rutylu. Z wyjątkiem 2-ch linii wszystkie linie elektronogramu zgadzają się z wartościami d dla rutylu /rys. 2.15/.

Trudności z oddzielaniem warstw Ti-Al od podłoża szklanego skłoniły autorkę do podjęcia próby zbadania warstw naniesionych na łatwo rozpuszczalne podłoża: kryształy NaCl /łupane w powietrzu/ oraz folię organiczną - triafol. Obrazy mikrostruktury oraz dyfraktogramy elektronowe warstw Ti-16,6 wt % Al na triafolu wykazały ich ziarnistą budowę oraz występowanie dwóch faz krystalicznych $TiAl_3$ i $TiNO_x$.



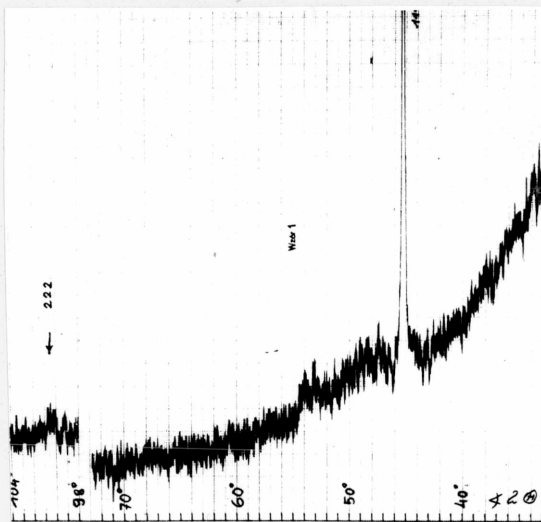
Rys. 2.15. Mikrografia i dyfraktogram elektronowy warstwy Ti-16,6 wt % Al wygrzewanej w 623 K/20 h. Pow. 23000x

Na dyfraktogramie warstw zdjętych z monokryształu NaCl stwierdzono linie roztworu stałego tytanu w aluminium o strukturze ściennie centrowanej oraz linie, których nie udało się zidentyfikować w sposób jednoznaczny [142].

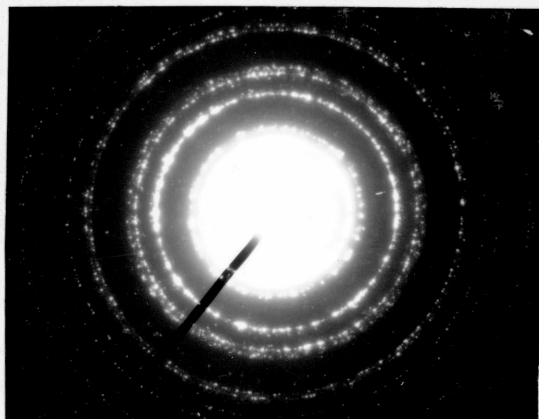
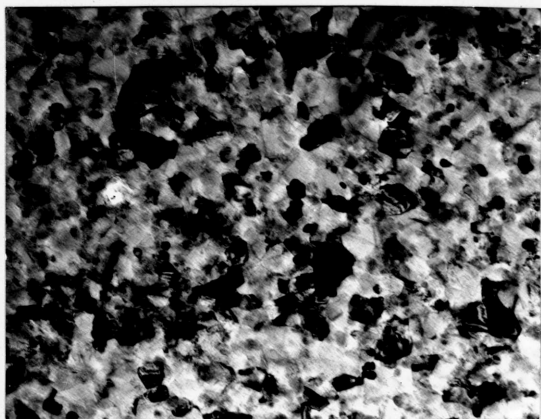
Podsumowanie:

- 1/ Podstawowymi składnikami krystalicznymi naparowywanych warstw Ti-10 wt % Al są roztwory stałe na bazie tytanu i aluminium, które w postaci drobnych krystalitów są przypadkowo rozmieszczone w warstwie.
- 2/ Parowane warstwy Ti-16,6 wt % Al wykazują strukturę roztworu stałego tytanu w aluminium o układzie linii dyfrakcyjnych zbliżonym do układu dla ściennie centrowanej regularnej komórki aluminium. Warstwy składają się z ziaren o średnicy $10 + 30$ nm i są silnie steksturowane. Oś tekstury jest prostopadła do płaszczyzny płytki podłożowej. Wygrzewanie warstw w powietrzu, w zależności od temperatury prowadzi do:

- wzrostu rozmiarów krystalitów roztworu stałego Ti w Al i porządkowania się struktury krystal-



Rys.2.16. Dyfraktogram rentgenowski warstwy Ti-60wt%Al. Widoczne są dwie linie roztworu stałego o strukturze regularnej Al, o odstępach płaszczyzn sieciowych $d_{111}=0,2324\text{nm}$ i $d_{222}=0,116\text{nm}$.



Rys.2.17. Mikrografia i dyfraktogram elektronowy warstwy Ti-60wt%Al. Pow.36400x

cznej, /warstwy wygrzewane w $T_{st} \leq 473 \text{ K}$ /,

- utleniania się warstw i powstawania tetragonalnej fazy rutylu /warstwy wygrzewane w $T_{st} \geq 573 \text{ K}$ /.

3/ Naparowywane warstwy Ti-60 wt % Al są gruboziarniste /średnica ziaren wynosi ok. 250 nm/ i składają się z roztworu stałego o strukturze regularnej aluminium oraz z drobnych krystalitów fazy TiAl_3 /rys.2.16,2.17/. Warstwy wykazują teksturę.

4/ Mikrostruktura naparowywanych warstw tytan - aluminium zależy od rodzaju zastosowanej płytki podłożowej.

2.5. Próba ustalania korelacji między właściwościami elektrycznymi a mikrostrukturą warstw Ti-Al.

Optymalne właściwości elektryczne warstw Ti-Al próbowano osiągnąć poprzez zmianę składu i parametrów procesu naparowywania. Najlepsze właściwości rezystywne uzyskano dla próbek testowych otrzymanych przez odparowanie mieszaniny tytanu i aluminium o składzie Ti-16,6 wt % Al. Odpowiada to składowi chemicznemu Ti-40 wt % Al w cienkiej warstwie. Według diagramu fazowego jest to zakres występowania związku międzymetalicznego TiAl / β /. Badania strukturalne warstw Ti-16,6 wt % Al wykazały istnienie drobnokrystalicznej, stekstrowanej fazy roztworu stałego tytanu w aluminium. Wynik ten został dodatkowo potwierdzony przez biegunowy dyfraktogram rentgenowski, który wykonano dla obracającej się próbki. Występowanie roztworu stałego Ti w Al przy tak dużej zawartości tytanu jest prawdopodobnie spowodowane specyficznymi warunkami kondensacji i narostu naparowywanej warstwy stopu. W czasie rozgrzewania grzejnika aluminium reaguje z tytanem i tworzy między innymi związki: TiAl / β /, Ti_3Al / α_2 /, TiN . Przypuszcza się, że podczas parowania związki te rozkładają się, co prowadzi do powstania na podłożu krystalitów o innej strukturze. Istnieje również możliwość, że faza TiAl / β /, która powstała na grzejniku, kondensuje z niedomiarem atomów tytanu i na podłożu otrzymujemy krystality o regularnej strukturze. Silne geterowanie podczas parowania może wpływać na tworzenie się, obok ziaren metalicznych, również drobnych krystalitów tlenków i azotków

obu metali [86]. Sądząc z dużego dodatniego temperaturowego współczynnika rezystancji warstw aluminium oraz zbliżonego do zera warstw tytanu, podczas parowania geteruje przede wszystkim tytan. Wobec tego przypuszcza się, że w warstwie Ti-Al istnieją dwa obszary: krystaliczny roztworu stałego Ti w Al i bezpostaciowy, który tworzą fazy tleno-azotku tytanu^{*/}. Ponieważ skład warstw oznaczono przy założeniu, że suma zawartości aluminium i tytanu wynosi 100 wt %, ilość tytanu w krystalitach roztworu stałego Ti w Al może być w rzeczywistości mniejsza niż 60 wt % /część tytanu może być związana przez tlen i azot/. Z drugiej strony można było spodziewać się dużej zawartości tytanu w sieci aluminium, ponieważ w cienkich warstwach stopu tantal-aluminium również stwierdzono większą rozpuszczalność Al w Ta, niż to wynika z diagramu fazowego [35,111,118] .

Charakter zmierzonych zależności rezystywności i temperaturowego współczynnika rezystancji od składu, nie wskazuje na istnienie związków międzymetalicznych w warstwach Ti-Al. Znalazło to potwierdzenie w wynikach badań strukturalnych, które wskazują na występowanie związku $TiAl_3$, tylko w warstwach o bardzo dużej zawartości aluminium. Powstawanie krystalitów $TiAl_3$ ma już wtedy niewielki wpływ na rezystywność.

Na zjawiska starzeniowe występujące w warstwach rezystywnych Ti-Al wpływa zarówno mikrostruktura jak i skład chemiczny. Zmiany rezystancji w czasie starzenia w temperaturach niższych niż $T_{st} = 473\text{ K}$ są ujemne, a temperaturowy współczynnik rezystancji nieznacznie rośnie. tłumaczy się to wzrostem stopnia uporządkowania warstw. Wniosek ten potwierdziły badania mikrostruktury, które wykazały w warstwach Ti-16,6 wt % Al wzrost ziaren roztworu stałego tytanu w aluminium dla tego zakresu temperatur. W podwyższonych temperaturach, tzn. $T_{st} > 523\text{ K}$ struktura regularna roztworu stałego Ti w Al rozpada się i tworzy się polikrystaliczny rutyl. Można przypuszczać, że w związku

^{*/}

Ponieważ fazy TiN i TiO mają strukturę regularną i takie same linie dyfrakcyjne, istnieją poważne trudności w rozróżnieniu ich [45] .

z tym procesem warstwa stopowa bogaci się w aluminium, co pozostaje w zgodzie ze wzrostem wartości dodatniego temperaturowego współczynnika rezystancji. Zjawisko utleniania zaczyna przeważać nad rekrytalizacją warstw Ti-16,6 wt % Al dopiero po długim wygrzewaniu / $t_{st} \approx 100$ h/. Efekt ten objawia się we wzroście rezystancji próbek.

Rozrzuty wartości temperaturowego współczynnika rezystancji i względnych zmian rezystancji, które stwierdzono eksperymentalnie, związane są z rozrzutami grubości i składu warstw. Przyczyn tego zjawiska nie można rozdzielić, ponieważ obie wynikają z technologicznych warunków naparowywania stopu Ti-Al. Przy długotrwałym starzeniu również rodzaj płytki podłożowej może wpływać na rozrzuty parametrów cienkiej warstwy. Zastosowane w pracy szkło Corning 7059 składa się z mieszaniny wielu tlenków, które /w podwyższonych temperaturach/ mogą być redukowane przez aktywne składniki stopu Ti-Al [41]. Uwolnione w ten sposób atomy metalu /np. krzemu/ mogą tworzyć dodatkowe ścieżki przewodzące lub wchodzić w reakcję z materiałem warstwy. Zjawisko to zostało stwierdzone w warstwach Ta-Al, nanoszonych na szkło Corning 7059 [34].

Analiza zależności między właściwościami elektrycznymi a strukturą naparowywanych warstw tytan-aluminium potwierdza tezę, że optymalne parametry rezystywne można uzyskać dla drobnokryształicznych warstw w zakresie roztworu stałego.

3. WŁAŚCIWOŚCI WARSTW TYTAN-ALUMINIUM OTRZYMYWANYCH METODĄ ROZPYLANIA TRÓJELEKTRODOWEGO.

3.1. Technologia nanoszenia warstw Ti-Al.

W celu określenia właściwości materiału rezystywnego tytan -aluminium otrzymywanego techniką rozpylania, wykonano serię próbek testowych. Do rozpylania wykorzystano aparaturę zaprojektowaną i wykonaną w ITE Politechniki Wrocławskiej [81]. W pracy zbadano materiał rozpylany z trzech targetów o różnym stosunku powierzchni tytanu i aluminium. Bazę targetu stanowił krążek o średnicy $7 \cdot 10^{-2}$ m, wykonany z blachy tytanowej o czystości 99,98 % i grubości $4 \cdot 10^{-3}$ m. W targecie nawiercono odpowiednią ilość otworów, które nitowano aluminiumowym drutem $\varnothing 2$ o czystości 99,99%. Obie płaszczyzny targetu zostały wyrównane mechanicznie, a w każdym procesie próżniowym zewnętrzna jego powierzchnia była czyszczona przez wstępne rozpylanie na przesłone. Warunki rozpylania ustalono na podstawie wcześniej wykonanych badań nad rozpylaniem tytanu i aluminium [101,119]. Przyjęto warunki optymalne:

ciśnienie tła:	$p = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} / 1 \cdot 10^{-6} \text{ Tr/}$
ciśnienie argonu:	$p_{\text{Ar}} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} / 5 \cdot 10^{-4} \text{ Tr/}$
napięcie targetu:	$U_T = 500 \text{ V}$
prąd targetu:	$I_T = 0,145 \text{ A}$
temp. podłoża:	$T_p = 513 \text{ K}$
prąd cewki:	$J_c = 7 \text{ A}$
prąd łuku:	$J_T = 6 \text{ A}$
napięcie łuku:	$U_T = 22 \text{ V.}$

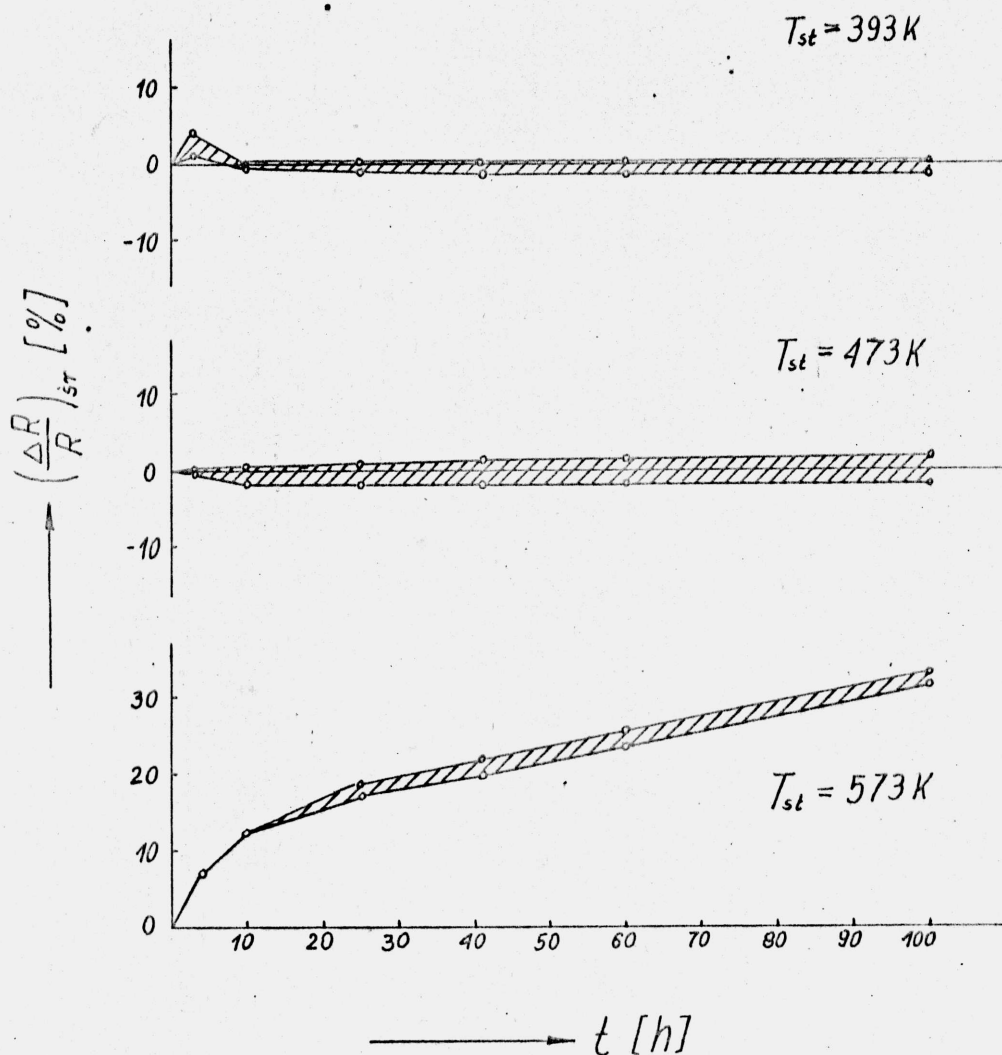
Całkowity czas czyszczenia targetu wynosił 0,25 h a czas rozpylania ustalono na $t = 480 \text{ s}$. W warunkach tych szybkość nanoszenia tytanu wynosiła ok. $0,2 \text{ nm/s}$ a aluminium ok. $0,33 \text{ nm/s}$. Jako podłoża dielektryczne zastosowano szkło Corning 7059. W jednym procesie rozpylania można było nanieść warstwę rezystywną na dwa podłoża. Rezystory pomiarowe wykonano w kształcie prostokątów o wymiarach $15 \times 1 \text{ mm}^2$. Kontakty aluminium $/2 \times 2 \text{ mm}^2/$ o grubości ok. 300 nm naparowywano w osobnym procesie próżniowym, w aparaturze typu NA-500. Zarówno do napyla-

nia rezystorów Ti-Al jak i do nanoszenia kontaktów aluminiowych stosowano maski mechaniczne. Podawany w pracy skład dotyczy nie warstw, ale kompozycji rozpylanego targetu. Określono go na podstawie obliczenia powierzchni zajmowanej przez aluminium i tytan z dokładnością ok. $\pm 2\%$, ze względu na precyzję wykonania targetu. Można przyjąć, że skład warstwy jest proporcjonalny do składu rozpylanego targetu. W celu określenia wpływu składu targetu na właściwości napyłanych warstw Ti-Al, wykonano po trzy rozpyłania dla każdego targetu /Ti-11 % Al, Ti-19 % Al, Ti-28 % Al/. W jednym rozpyłaniu otrzymywano 24 rezystory na dwóch podłożach.

Gotowe rezystory poddawano wstępnej obróbce termicznej w powietrzu, w temperaturze $T_{st} = 473\text{ K}$ przez 20 godzin. Do określenia parametrów elektrycznych napyłanych warstw zastosowano te same metody, co przy badaniu warstw naparowywanych. Rezystywność próbek o danym składzie, określono dla 10 elementów /na dwóch podłożach/ bezpośrednio po starzeniu wstępnym. Do badań starzeniowych wybrano trzy temperatury $T_{st} = 393, 473, 573\text{ K}$. W poszczególnych temperaturach, wygrzewano 24 struktury pomiarowe o danym składzie /z dwóch procesów rozpyłania/. W kolejnych etapach starzenia mierzono rezystancję i temperaturowy współczynnik rezystancji.

3.2. Właściwości elektryczne napyłanych warstw Ti-Al.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że powtarzalność rozpyłań jest najlepsza dla warstw napyłanych z targetu bogatego w aluminium, tzn. Ti-28 % Al /rys. 3.1./. Ponadto w czasie długotrwałego wygrzewania, warstwy te mają najmniejsze zmiany rezystancji i dla $T_{st} = 573\text{ K}$ i $t_{st} = 1000$ godzin wynoszą one 24 %, podczas gdy dla warstw Ti-11 % Al aż 58 % /rys. 3.2, 3.3, 3.4/. Stabilność próbek Ti-11; 19; 28 % Al określono po wygrzewaniu w $T_{st} = 393\text{ K}$ przez 1000 godzin i otrzymano odpowiednio $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr} = 1,15, -0,85, -0,12\%$. Najmniejszy temperaturowy współczynnik rezystancji uzyskano dla warstw Ti-11%Al. Wartość jego mieści się w zakresie $-70 + +70\text{ ppm/K}$.

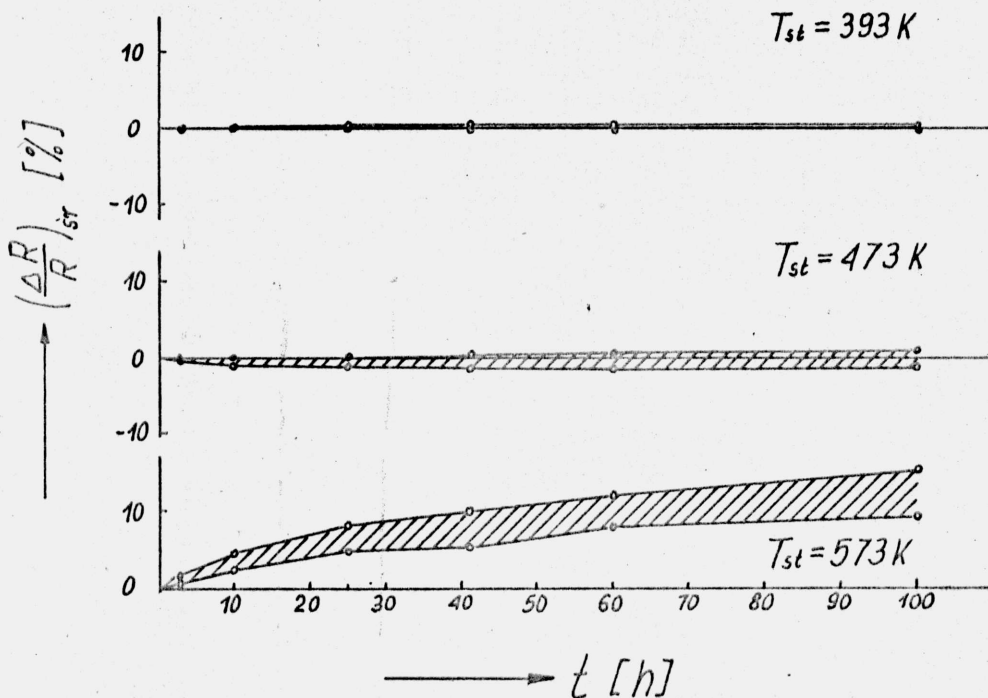


Rys.3.1.a/ Zmiany rezystancji warstw Ti-Al w czasie wygrzewania. Warunki nanoszenia: target Ti-11%Al, $p_{Ar} = 6.65 \cdot 10^{-2}$ Pa, $T_p = 513$ K.

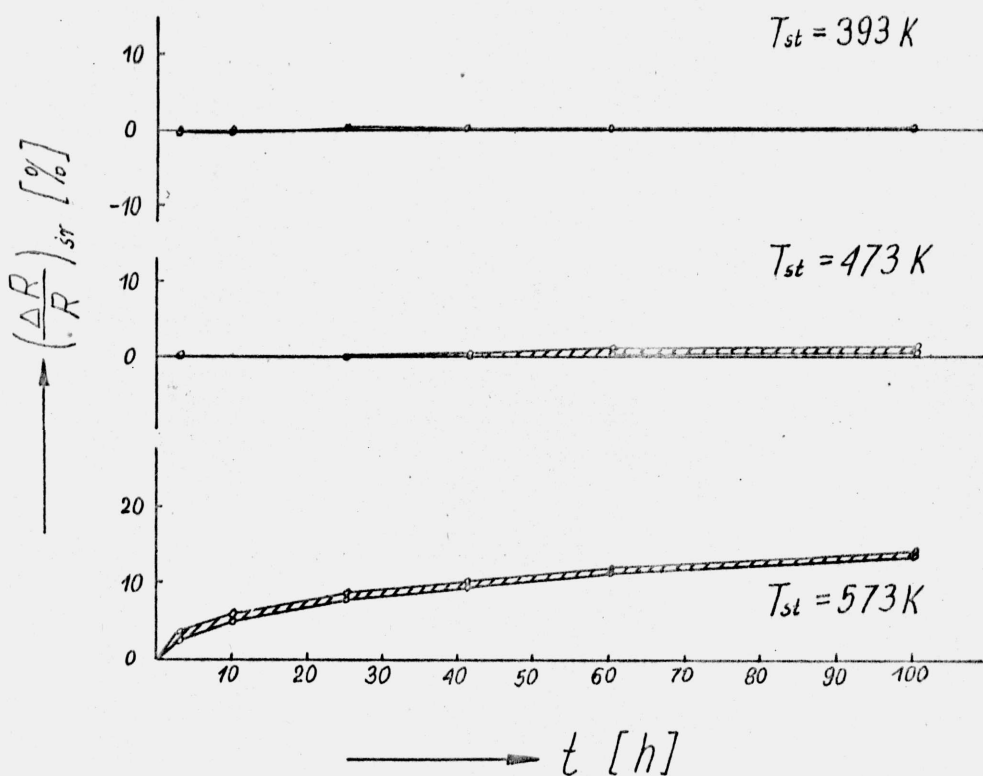
Temperaturowy współczynnik rezystancji dla dwóch pozostałych składników targetu jest ujemny i wynosi $TWR = -230 \pm 130$ ppm/K.

Zbadano wpływ temperatury i czasu starzenia na zmiany temperaturowego współczynnika rezystancji napyłanych rezystorów /rys.3.5,3.6,3.7/. Dla temperatury starzenia $T_{st} = 393 K$ i $473 K$ parametr ten praktycznie nie zmieniał się do 1000 godzin wygrzewania. Natomiast w $T_{st} = 573 K$ stwierdzono wzrost bezwzględnej wartości ujemnego TWR dla warstw Ti-11%Al.

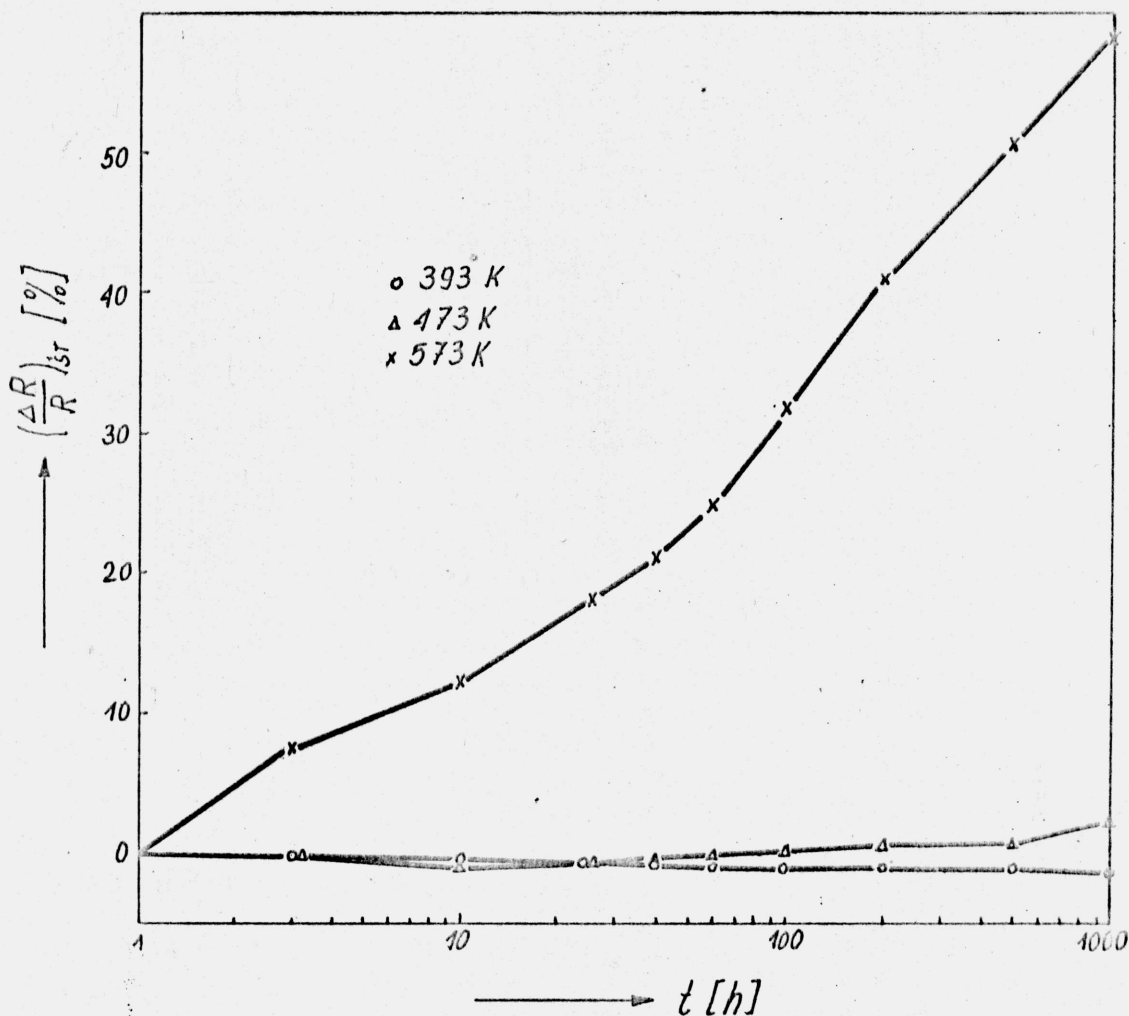
Rezystywność warstw Ti-Al napyłanych z różnych targetów nieznacznie różni się między sobą i wynosi ok. $240 \times 10^{-8} \Omega m / tab.3-1/$.



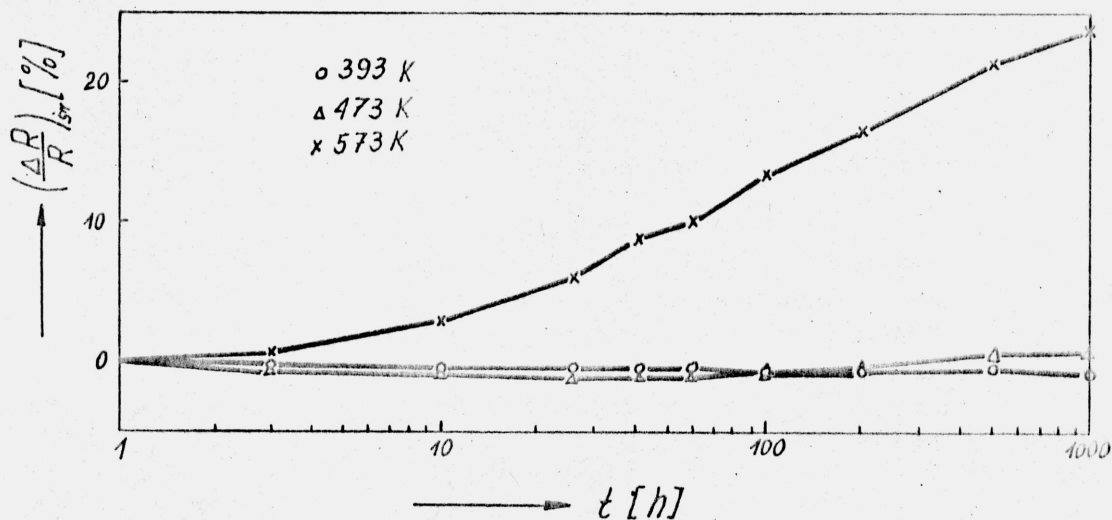
Rys. 3.1.b./ Zmiany rezystancji warstw Ti-Al w czasie wygrzewania. Warunki nanoszenia: target Ti-19 % Al, $p_{Ar} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, $T_p = 513 \text{ K}$.



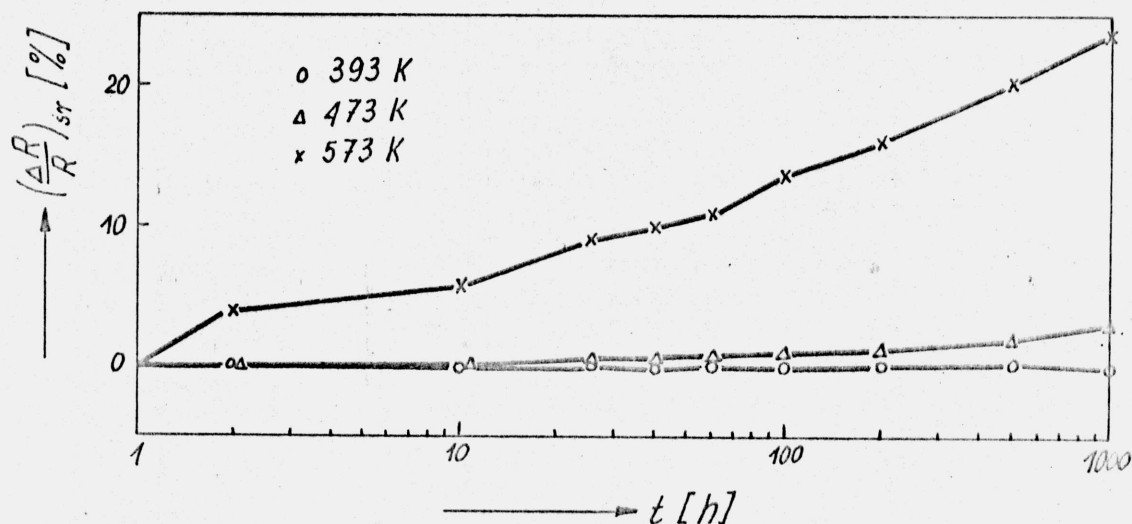
Rys. 3.1.c./ Zmiany rezystancji warstw Ti-Al w czasie wygrzewania. Warunki nanoszenia: target Ti-28 % Al $p_{Ar} = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, $T_p = 513 \text{ K}$.



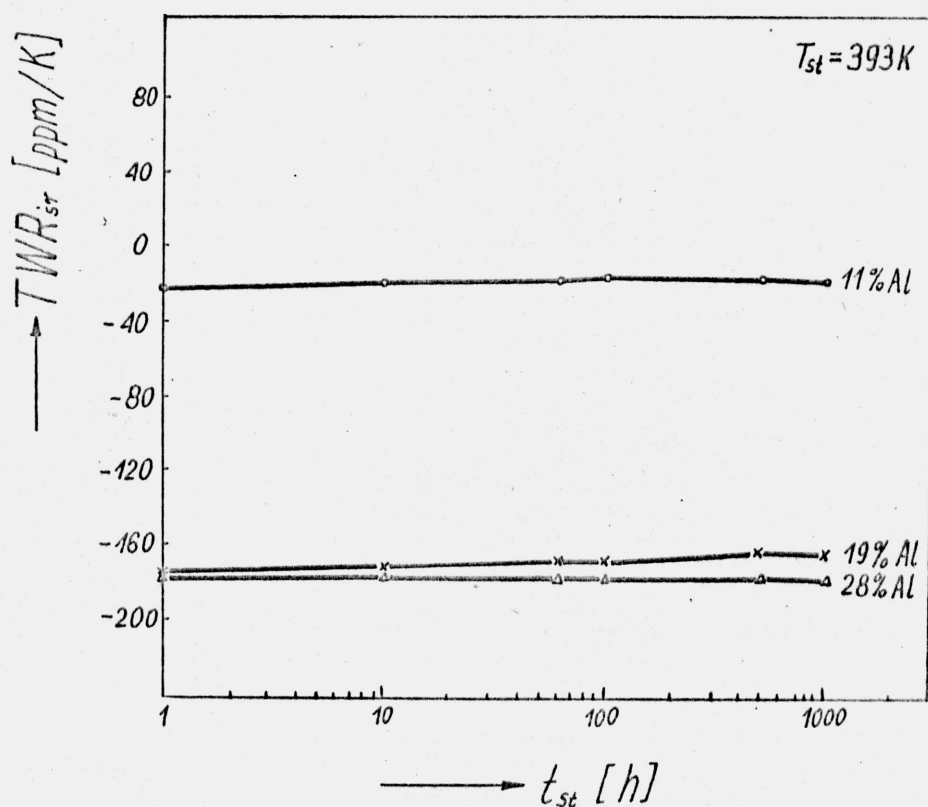
Rys. 3.2. Średnie zmiany rezystancji warstw Ti-11 % Al /skład targetu/ podczas długotrwałego starzenia termicznego.



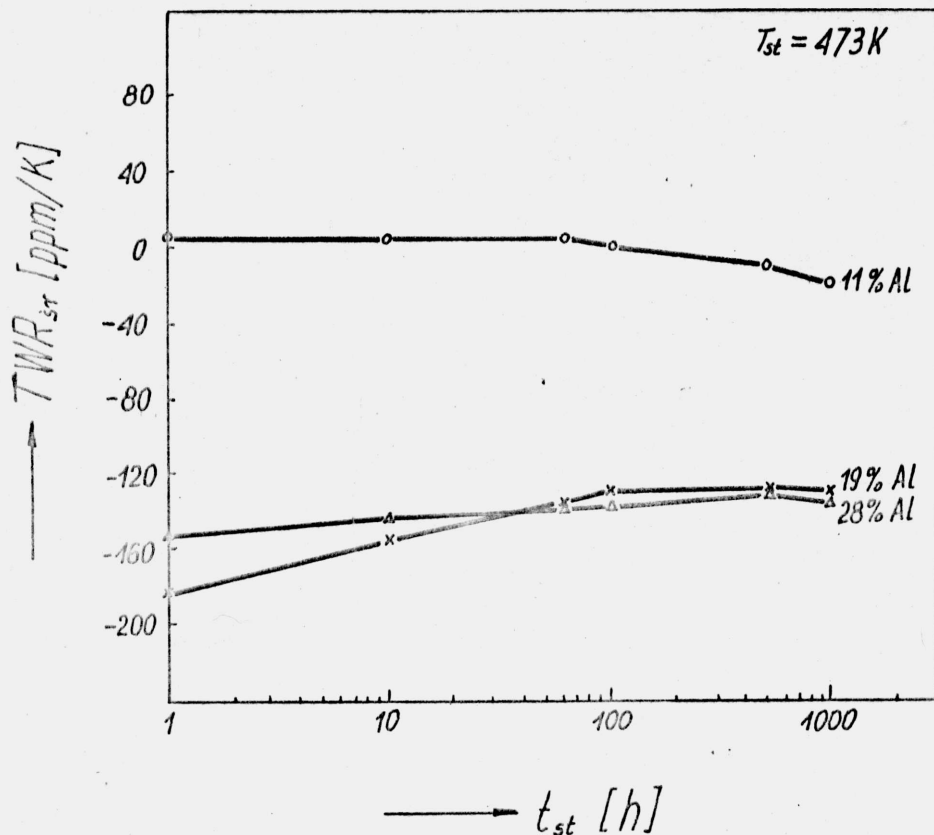
Rys. 3.3. Średnie zmiany rezystancji warstw T-19 % Al, /skład targetu/ podczas długotrwałego starzenia termicznego.



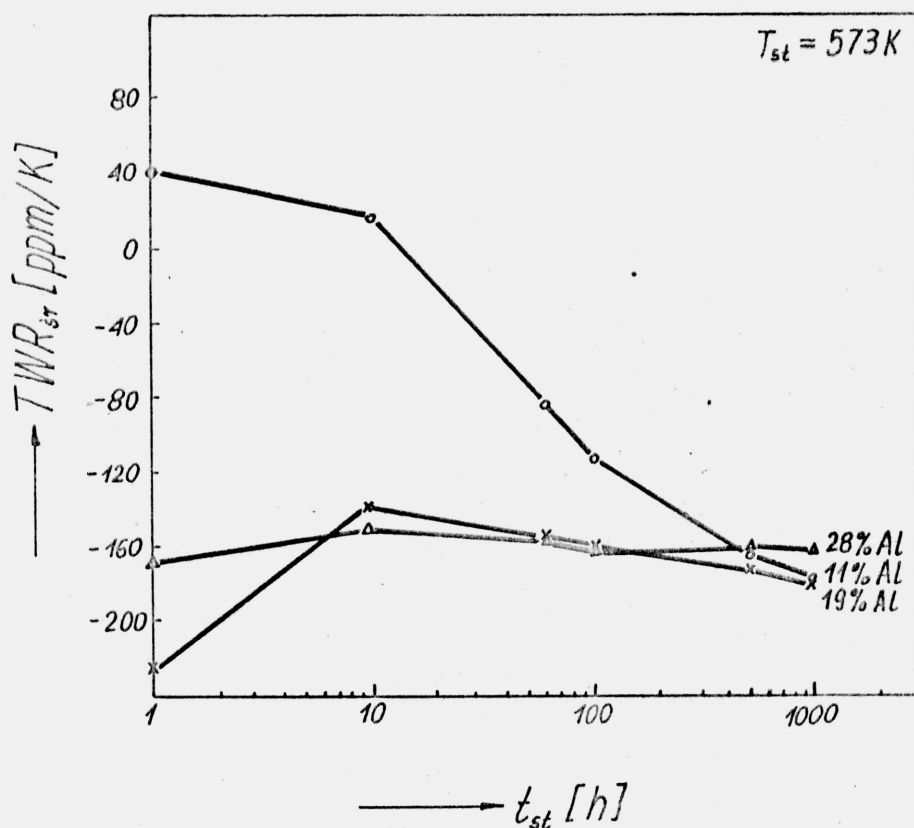
Rys. 3.4. Średnie zmiany rezystancji warstw Ti-28 % Al /skład targetu/ podczas długotrwałego starzenia termicznego.



Rys. 3.5. Średnie zmiany TWR warstw Ti-Al podczas wygrzewania w $T_{st} = 393 K$.



Rys. 3.6. Średnie zmiany TWR warstw Ti-Al podczas wygrzewania w $T_{st} = 473 K$.



Rys. 3.7. Średnie zmiany TWR warstw Ti-Al podczas wygrzewania w $T_{st} = 573 K$.

Podsumowując należy powiedzieć, że stosując technikę rozpylania uzyskano warstwy Ti-Al, które ze wzrostem zawartości Al /w targecie/ zmieniają wartość temperaturowego współczynnika rezystancji z małej dodatniej na ujemną. Jednocześnie rośnie stabilność warstw, a rezystywność nieznacznie maleje.

Tabela 3-1.

Parametry elektryczne warstw Ti-Al otrzymywanych techniką rozpylania.

Skład targetu	R_{kw}^{sr} [Ω / kw]	ρ^{sr} [$\times 10^{-8} \Omega \cdot m$]	TWR [ppm/K]	TWR _{sr} 1000h/573 [ppm/K]	$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr}^{1000h/393K}$ [%]	$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr}^{1000h/573K}$ [%]
Ti-11 % Al	26,6	251	-70++70 sr:0	-178	-1,15	+58
Ti-19 % Al	26,8	243	-230+-130 sr:-180	-180	-0,85	+24
Ti-28 % Al	25,3	235	-200+-140 sr:-160	-160	-0,12	+24

3.3. Analiza wyników badań

Analizę otrzymanych wyników wykonano z dwóch punktów widzenia a mianowicie:

- w celu wyciągnięcia praktycznych wniosków przydatnych do opracowania założeń technologicznych napyłania rezystorów Ti-Al o optymalnych parametrach elektrycznych,
- w celu przedyskutowania korelacji między właściwościami elektrycznymi a mikrostrukturą warstw Ti-Al w oparciu o dane literaturowe.

Technika rozpylania materiału Ti-Al w porównaniu z naparowywaniem zapewnia: łatwiejszą realizację nanoszenia stopu szczególnie z powodu wysokiej temperatury topnienia materiału i dużej różnicy prężności par jego składników, lepszą kontrolę domieszkania i szybkości nanoszenia oraz lepszą powtarzalność parametrów elektrycznych warstw. Proces rozpylania charakteryzuje się małą szybkością nanoszenia /ok. 0,2 nm/s/, co stwarza możliwość wbudowywania się domieszek w narastającą warstwę. Efekt ten

można wykorzystać do kształtowania właściwości elektrycznych warstw Ti-Al.

Z wykonanych w pracy badań wynika, że aby otrzymać rezystory Ti-Al o bardzo dobrej stabilności ($\frac{\Delta R}{R} < 0,1 \%$ przy 1000h/393 K), należy napylić warstwy z targetu zawierającego co najmniej 28 % powierzchniowych aluminium. Nie jest to jednak optymalne domieszkowanie ze względu na temperaturowy współczynnik rezystancji. Najmniejszą wartość temperaturowego współczynnika rezystancji ($TWR < \pm 100 \frac{\text{ppm}}{\text{K}}$) otrzymano przy małym udziale aluminium w całkowitej powierzchni targetu /Ti-11 % Al/. Wobec tego w zależności od wymagań stawianych rezystorom, trzeba w procesie rozpylania stosować target o odpowiedniej kompozycji.

Dla napylanych warstw Ti-Al nie wykonano badań strukturalnych, nie mniej wyciągnięto pewne wnioski dotyczące korelacji właściwości elektrycznych i mikrostruktury w oparciu o dane literaturowe. Na podstawie jakościowej analizy mechanizmów przewodnictwa można przyjąć dwa modele mikrostruktury cienkiej warstwy Ti-Al. Pierwszy model to warstwa zbudowana z wysp przewodzących wtrąconych w ośrodek nieprzewodzący. Drugi model to drobnokrystaliczna mieszanina faz przewodzących i nieprzewodzących, przypadkowo rozmieszczonych względem siebie. W obu przypadkach temperaturowy współczynnik rezystancji warstwy będzie ujemny. W badanych warstwach Ti-Al, ze wzrostem zawartości aluminium stwierdzono przejście z dodatniej na ujemną wartość temperaturowego współczynnika rezystancji. Mechanizm tego przejścia może być dwojaki: albo ciągle warstwa przewodząca staje się wyspowa, albo rośnie udział faz przewodzących o ujemnym temperaturowym współczynnikiem rezystancji. Technika cienkowarstwowa udało się wytworzyć przewodzące związki o ujemnym TWR, np. $\text{Ta N}_x \text{O}_y$, $\text{Ti N}_x \text{O}_y$, Ti O_x . Właściwość ta w przypadku tlenoazotków i tlenków metali przejściowych jest prawdopodobnie związana z dużym stopniem nieuporządkowania w rozmieszczeniu luk zarówno w podsieci metalu jak i w podsieci niemetalu [125]. Teoria przewodnictwa opracowana dla stopów metali przejściowych tłumaczy ujemny temperaturowy współczynnik rezystancji strukturą pasm elektronowych [11]. W przypadku cienkich warstw rezystywnych ujemny TWR uzyskano dla stopu Ta-Al [35]. Badania mikrostruktury wykazały, że warstwa Ta-Al składa się z nieuporządkowanej fazy Ta- β oraz drobnych krystalitów związków tantalum z aluminium. Domieszkowanie warstw tantalum przez aluminium

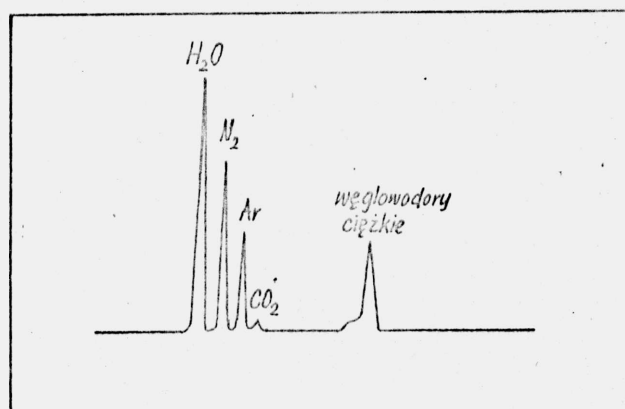
hamowało rozrost ziaren i poprawiło ich stabilność. Autorzy pracy nie nie mówią na temat domieszek gazowych warstwy. Z literatury natomiast wiadomo, że tlen przy parcyjalnym ciśnieniu $p = 1,33 \cdot 10^{-3} + 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} / 10^{-5} + 10^{-4} \text{ Tr}$ obniża ruchliwość atomów utleniających się metali, co powoduje tworzenie się drobnoziarnistej a czasami nawet amorficznej struktury cienkiej warstwy [22]. Domieszki gazowe adsorbują na kondensującym na podłożu ze- społe atomów i uniemożliwiają wzrost rozmiarów ziaren. W przypadku domieszkowania warstw tantalu tlenem ziarna maleją a rośnie objętość zajmowana przez granice ziaren [70]. Wobec tego ilość tlenu w warstwie cienkiej może być duża, a wyraźne fazy tlenkowe nie muszą wystąpić. Wiadomo również, że już przy ciśnieniu azotu $p = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} / 2 \cdot 10^{-6} \text{ Tr}$, stałe sieciowe tantalu /bcc/ maleją, co może mieć wpływ na parametry elektryczne warstwy [70]. Technika rozpylania w argonie o zawartości 1% azotu uzyskano amorficzne warstwy wielu metali [22].

Zgodnie z pierwszym zaproponowanym modelem warstwa Ti-Al może być zbudowana z ziaren przewodzących otoczonych cienką warstwą tlenku. Ziarna przewodzące mogą się składać z roztworów stałych lub związków tytanu i aluminium. Otaczająca je warstwa nieprzewodząca to prawdopodobnie Al_2O_3 i AlN , ponieważ tlenki tytanu charakteryzują się właściwościami metalicznymi lub półprzewodnikowymi [66,57].

Z prac nad otrzymaniem materiału cermetowego Ti- Al_2O_3 wynika, że temperaturowy współczynnik rezystancji zmienia znak z dodatniego na ujemny dla warstw zawierających 20 % objętościowych Al_2O_3 , co odpowiada rezystywności równej $\rho = 500 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ [95]. Ponieważ napyłane warstwy Ti-Al badane przez autorkę mają temperaturowy współczynnik rezystancji bliski zera przy rezystywności dwa razy mniejszej, model takiej budowy warstwy jest mało prawdopodobny.

Przypuszcza się, że bliższy rzeczywistości przypadkowi jest drugi model, w którym strukturę warstwy można przedstawić jako mieszaninę bardzo drobnych krystalitów różnych faz metalicznych Ti-Al, a także tlenków i azotków obu metali. O istnieniu domieszek gazowych może świadczyć fakt, że pojedyncze warstwy tytanu i aluminium napyłane w tych samych warunkach co Ti-Al, mają dodatnie temperaturowe współczynniki rezystancji, ale dużo mniej-

sze niż podaje się dla materiałów litych [119]. Duża aktywność chemiczna obu metali przemawia również za powstawaniem tlenków i azotków. Badania tła gazowego w warunkach próżni dynamicznej w urządzeniu do rozpylania /badania wykonano sondą Farvitron/ potwierdzają tę hipotezę, ponieważ w gazie resztkowym jest dużo pary wodnej, azotu, argonu i par olejów /rys. 3.8/. Zjonizowana w płazmie para wodna, może być dodatkowym źródłem tlenu. Do warstw może się wbudowywać także argon i zwiększać stopień nieuporządkowania struktury.



Rys. 3.8. Skład gazu resztkowego w urządzeniu do rozpylania określony w warunkach próżni dynamicznej sondą "Farvitron".

Ostateczne wnioski dotyczące korelacji między właściwościami elektrycznymi a mikrostrukturą napyłanych warstw Ti-Al będzie można sprecyzować dopiero po wykonaniu dokładnych badań strukturalnych i wprowadzeniu nowych metod badania właściwości elektrycznych stopu.

4. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW Ti-Al UZYSKIWANYCH METODĄ WYGRZEWANIA DWUWARSTWY METALICZNEJ W PODWYŻSZONYCH TEMPERATURACH.

4.1. Zjawiska występujące podczas wygrzewania dwuwarstwy metalicznej.

Zjawiska starzeniowe takie jak: utlenianie, dyfuzja i rekrystalizacja odgrywają ważną rolę, jako czynniki wpływające na zmianę parametrów układów cienkowarstwowych. Dotychczas podejmowano wiele prac w celu określenia kinetyki i rodzaju procesów zachodzących w cienkich warstwach pod wpływem temperatury. Dyfuzja w cienkich, próżniowo osadzonych warstwach jest zjawiskiem, któremu w ostatnich latach poświęca się dużo uwagi. Jest to głównie spowodowane wzrostem zastosowania cienkowarstwowych struktur w elektronice oraz faktem, że wyniki badań dyfuzji można po uwzględnieniu specyficznej budowy cienkich warstw aproksymować na materiały lite [128,130].

W pracy wykonano badania zjawisk starzeniowych w układzie dwuwarstwy tytan-aluminium, w celu wykorzystania ich do otrzymywania materiału rezystywnego. Badania procesów występujących podczas wygrzewania dwuwarstwy, posłużyły również do oszacowania parametrów materiałowych układu Ti-Al takich jak: energia aktywacji i współczynnik dyfuzji. Znajomość tych parametrów jest pomocna do ustalania warunków starzenia zarówno w warstwach stopowych Ti-Al jak i dwuwarstwach tytan-aluminium stosowanych na kontakty. Uzyskane wyniki będą wykorzystane również do określenia warunków stosowania tytanu jako warstwy podkładowej zwiększającej przyczepność aluminium, na bazie którego w procesie anodyzacji wytwarzane są struktury pojemnościowe.

W czasie wygrzewania wielowarstwy metalicznej mogą zachodzić :

- zmiany ilości defektów,
- zmiany wielkości ziaren i ich orientacji krystalograficznej,
- utlenianie,
- tworzenie się roztworów stałych lub faz pośrednich /związków międzymetalicznych/.

Wszystkie te zjawiska kontrolowane są procesami dyfuzji o różnych energiach aktywacji. Wymienione procesy kształtują w różnym stopniu rezystywność cienkiej warstwy, która jest zwykle znacznie większa niż materiału litego. Można to przypisać rozpraszaniu elektronów na defektach struktury i na domieszkach. Udział dyslokacji w rezystywności cienkich warstw jest mały i wynosi ok. $10^{-17} \Omega \cdot m$ na dyslokację [22]. Duży wkład w rezystywność warstwy wnoszą natomiast luki i atomy międzywęzłowe, tzn. ok. $1+6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ na 1 % atomowy [11]. Podczas wygrzewania w względnie niskich temperaturach $/T < 473 \text{ K}/$ obserwuje się malenie rezystywności, co można tłumaczyć wpływem porządkowania struktury warstw. Natomiast wzrost rezystywności przy wyższych temperaturach wygrzewania, spowodowany jest w dużej mierze utlenianiem się zarówno powierzchni warstwy, jak i granic ziaren w całej objętości materiału. W wielowarstwie występuje również wzajemna dyfuzja jej składników. W przypadku tworzenia się roztworów stałych rezystywność rośnie wraz ze wzrostem koncentracji domieszki. Jeśli powstają fazy pośrednie, może wystąpić obniżenie się rezystywności, ale nie jest to regułą. Stosowane systemy przewodzące składają się najczęściej z wielowarstw, w których poszczególne warstwy mają grubość rzędu 100 nm i mniej. Ponieważ zasięg migracji atomów jest porównywalny z grubością warstw, dyfuzja powoduje znaczne zmiany rezystancji.

W odróżnieniu od materiałów litych, proces dyfuzji w cienkich warstwach badany jest we względnie niskich temperaturach $/T < 773 \text{ K}/$, przede wszystkim z powodu małej odporności warstw na utlenianie. Dyfuzja w cienkich warstwach jest dużo szybsza niż równowagowa dyfuzja luk w materiałach litych, z powodu dużej koncentracji punktowych i liniowych defektów, granic ziaren oraz naprężeń. Analiza mechanizmów dyfuzji wykonana przez różnych autorów [44,5] doprowadziła do wniosku, że w polikryształach dyfuzja wzdłuż granic ziaren będzie przeważać nad dyfuzją sieciową, jeśli średnice ziaren będą mniejsze od 10^{+5} nm $/T < T_m/$. W warstwach monokrystalicznych dyfuzja wzdłuż dyslokacji będzie dominować jeśli gęstość dyslokacji $\rho_d \gg 10^{15} \frac{1}{m^2}$ w temperaturze $\frac{T}{T_m} = 0,6$ oraz gdy $\rho_d \gg 10^{12} \frac{1}{m^2}$ w $\frac{T}{T_m} = 0,3$. Ponieważ cienkie warstwy charakteryzują się dużą gęstością dyslokacji $\rho_d = 10^{14} + 10^{16} \frac{1}{m^2}$ [122] oraz ziarnami często mniejszymi niż 100 nm [90,22] należy ocze-

kiwać, że dyfuzja wzdłuż różnego rodzaju defektów struktury będzie dominującym mechanizmem transportu masy, podczas wygrzewania warstw metalicznych.

Badania dyfuzji w cienkich warstwach ujawniły wcześniej nie wykryte zjawiska takie jak: nie tworzenie się w pewnych przypadkach wszystkich faz pośrednich podawanych przez diagram fazowy litego stopu oraz powstawanie jednego stabilnego związku kosztem innego wcześniej już powstałego [136] .

Dotychczas przebadano wiele różnych układów metali stosowanych w mikroelektronice, w szczególności dwuwarstw przewodzących /tab. 4-1/. Stwierdzono, że energia aktywacji procesu dyfuzji w cienkich warstwach jest dużo niższa niż w materiałach litych, co wielu autorów interpretuje jako dyfuzję wzdłuż granic ziaren [93,81] . Poza tym, w początkowym etapie wygrzewania współczynnik dyfuzji jest większy i dopiero po pewnym czasie wartość jego ustala się [129, 130]. Początkową zwiększoną szybkość dyfuzji przypisuje się nadmiarowej koncentracji luk powstających jeszcze w procesie nanoszenia cienkich warstw [136] . Nadmiarowe luki dyfundują do dyslokacji lub innych ścieżek, po których mogą się przemieszczać, przez co wydłuża się czas ich życia i utrzymuje dużą szybkość dyfuzji. Dla układów tworzących fazy pośrednie mechanizm przyspieszonej dyfuzji nie został jeszcze w pełni wyjaśniony.

Ogólnie przyjmuje się, że przyczyną wywołującą strumień dyfuzji jest gradient koncentracji dyfundującego składnika. Stwierdzenie to nie jest jednak ścisłe, gdyż w istocie właściwym motorem dyfuzji jest gradient potencjału chemicznego μ_i^*

*/
 μ_i - potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej zdefiniowany jest równaniem

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n}$$

w którym:

- G - entalpia swobodna układu, potencjał termodynamiczny
- n_i - stężenie rozpuszczonego składnika "i"
- n - stężenie roztworu.

Tabela 4-1. Zestawienie wyników badań dyfuzji w układach dwuwarstwowych.

Rodzaj dwuwarstwy	możliwe fazy występujące w układzie	stwierdzone fazy	współczynnik dyfuzji $D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}} \right]$	T_{st} [K]	E_a [eV]	zastosowane metody badań*	literatura
Au - Al	Au ₄ Al, AuAl, AuAl ₂ , Au ₂ Al ₃	Au ₂ Al $\rightarrow$ AuAl ₂	$2 \cdot 10^{-15} \div 1 \cdot 10^{-14}$	357	0,98-1,017	MO ($y^2=Dt$)	136
Au - Pb	Au ₂ Pb, AuPb ₂	AuPb ₂	$1,45 \cdot 10^{-15} \div 18,9 \cdot 10^{-15}$	293	0,74	MO ($y^2=Dt$)	136
Au - Cu	Au ₃ Cu, AuCu, AuCu ₃	AuCu ₃ , Au ₃ Cu $\rightarrow$ AuCu	$1 \cdot 10^{-17}$	298	1,35-1,5	IB-S ($y^2=Dt$)	13
				433-493	1,65	X-RD	126
			$2,5 \cdot 10^{-15}$	493	1,4	IB-S	19
			$3 \cdot 10^{-4} \exp(-\frac{1,08}{KT})$	473	1,08	ED	128
Au - Pt	PtAu ₃ , PtAu, Pt ₃ Au				0,96	AES	20
Au - Ag	AgAu		$10^{-14} \div 10^{-16}$	373-473		MR	129
			$4 \cdot 10^{-17}$	414			140
			$5 \cdot 10^{-17} \div 10^{-18}$	473-523	1,12	AES, XPS	80, 36
Au - Ni	roztwór w fazie stałej		$5 \cdot 10^{-14} \div 1 \cdot 10^{-10}$	673-723	0,4-0,5	ME ($y^2=Dt$)	89
Au - Cr	roztwór w fazie stałej		$1 \cdot 10^{-13}$	673	1,1	MR ($y^2=2Dt$)	91
			$3,5 \cdot 10^{-6} \exp(-\frac{1,2}{KT})$		1,2	AES, LEED	122
Au - Si	roztwór w fazie stałej		$1 \cdot 10^{-9}$	613		AES	88
Au - Te	AuTe ₂ , Au ₂ Te	Au ₂ Te	$2,5 \cdot 10^{-16}$	363	1,12	($y^2=Dt$)	136
Au - Ti	Au ₂ Ti, AuTi, AuTi ₃ , Au ₄ Ti	Au ₂ Ti, AuTi, AuTi ₃	$5 \cdot 10^{-15}$	423		($y^2=2Dt$)	123
Au - Ga	AuGa, AuGa ₂ , Au ₂ Ga, Au ₃ Ga ₂	AuGa ₂					115
Au - Pd	roztwór w fazie stałej		$2 \cdot 10^{-15}$	573	0,75	MR	48
			$6 \cdot 10^{-12}$	573	0,87	AES, IB-S	48, 98, 30
			$1,35 \cdot 10^{-14}$	623		X-RD	83
Au - Rh	roztwór w fazie stałej		$3,5 \cdot 10^{-17}$	298	0,93	IB-S	30, 98
Au - CdTe			$6 \cdot 10^{-15}$	673	1,7	IB-S, MJ	77
Au - SiO _x			$5 \cdot 10^{-10} \exp(-\frac{0,85}{KT})$		0,85		82
Ag - Al	Ag ₂ Al, Ag ₃ Al	Ag ₂ Al	$1,2 \cdot 10^{-14} \div 1,9 \cdot 10^{-13}$	390-513	1,19	MO ($y^2=Dt$)	136
Pt - Cr	CrPt ₃ , CrPt, Cr ₃ Pt	CrPt, CrPt ₃	$1,02 \cdot 10^{-2} \exp(-\frac{1,68}{KT})$		1,69	AES	27
				673	1,9		14
Pd - In	Pd ₃ In, Pd ₂ In, PdIn, Pd ₂ In ₃		$7 \cdot 10^{-16}$	298		X-RD ($y^2=4Dt$)	72

o.d. Tabeli 4-1.

Rodzaj dnuwarstwy	możliwe fazy występujące w układzie	stwierdzone fazy	współczynnik dyfuzji $D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}} \right]$	T_{st} [K]	E_a [eV]	zastosowane metody badań	litera- tura
Bi - CdTe			$5 \cdot 10^{-14}$	673	0,3 ÷ 0,4	IB-S, MJ	77
Ag - AgO			$3 \cdot 10^{-6}$	291		MW	37
Ag - Cu			$1,45 \cdot 10^{-12}$	873		X-RD	84
Ni - Cu			$1,1 \cdot 10^{-4} \exp \left[\frac{-0,9}{RT} \right]$	373 ÷ 623	0,9	MM	71
Cu - Ni			$1,8 \cdot 10^{-3} \exp \left[\frac{-1,4}{RT} \right]$	373 ÷ 623	1,4	MM	71
Ti - Pd	$Ti_3Pd, Ti_2Pd, TiPd, TiPd_2, TiPd_3$	$TiPd, Ti_3Pd,$		< 773		ED	123
Ti - Pt	$Ti_3Pt, Ti_2Pt, TiPt, TiPt_3$	$TiPt, Ti_3Pt,$		< 773		ED	123
Ti - Al	$Ti_3Al, TiAl, TiAl_3, Ti_2Al,$	$TiAl_3$	$1,5 \cdot 10^{-15} \exp \left[\frac{-1,65}{RT} \right]$	623 ÷ 743	1,85	EM, IB-S, X-RD	14, 87
			$1 \div 4 \cdot 10^{-15}$	673	1,12	MEL	42
		$TiAl_3, Ti_2Al,$	$20 \div 7 \cdot 10^{-15}$	723		X-RD, MR	21

* MO - metoda optyczna

IB-S - metoda wstecznego rozpraszania jonów

X-RD - dyfrakcja promieni X

AES - spektroskopia elektronów Auger

MR - metoda rezystometryczna

ME, MJ - mikrosonda elektronowa, jonowa

XPS - spektroskopia elektronów emitowanych pod wpływem promieni X

LEED - dyfrakcja elektronów powolnych

MEL - metoda elektrometryczna

MM - metoda magnetyczna

MW - metoda wagowa

ED - dyfrakcja elektronów

EM - mikroskopia elektronowa

migrującego składnika stopu [5,136,62]. Szczególnie dla układów tworzących fazy pośrednie, dyfuzja powinna być rozpatrywana jako proces, podczas którego entalpia swobodna układu:

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot N_i$$

dąży do minimum $/N_i$ - stężenie molowe i -tego składnika/.

Zjawisko to pozwala wytłumaczyć fakt, że mimo dużych różnic stężenia danego składnika w sąsiadujących ze sobą fazach, dyfuzji nie stwierdzono [62]. Zauważono również odwrotne zjawisko, tzn. dużą szybkość dyfuzji w składzie w którym faza pośrednia istnieje w bardzo wąskim zakresie stężeń, a więc przy braku gradientu koncentracji [136].

Dotychczasowe wyniki badań wskazują na to, że dyfuzja w cienkich warstwach przebiega początkowo wzdłuż granic ziaren */grain-boundary diffusion/* aż do osiągnięcia koncentracji nasycenia, a następnie do wnętrza ziaren warstwy [48,72,13,30,51]. Granice ziaren stanowią więc źródło domieszek dla tzw. poprzecznej dyfuzji */lateral diffusion/*, która w cienkich warstwach jest dużo szybsza niż równowagowa dyfuzja luk w materiałach litych. Zwiększoną dyfuzję przypisuje się przede wszystkim zwiększonej liczbie defektów w ziarnach. Ponieważ granice ziaren mają podwyższoną energię swobodną w stosunku do wnętrza ziarna, wydzielanie się faz pośrednich, zanieczyszczeń oraz utlenianie zachodzi najczęściej w obszarze między ziarnami, a nie równoległe do płaszczyzny kontaktu metali, jak to się dzieje w materiałach litych [123,74,13,5].

4.2. Technologia nanoszenia dwuwarstwy Ti-Al.

W celu zbadania właściwości rezystywnych warstw otrzymywanych przez wygrzewanie dwuwarstwy Ti-Al, przygotowano próbki testowe w kształcie prostokątnych pasków o wymiarach 15 x 2 lub 15 x 1 mm². Ponieważ wygrzewanie dwuwarstw prowadzono w powietrzu, na dolną warstwę stykającą się z podłożem wybrano tytan, a na górną aluminium. Wykorzystując takie właściwości tlenku aluminium, jak wysoka energia tworzenia, małe stałe sieciowe [106,54], starano się ograniczyć ilość tlenu, który może przedyfundować do wnętrza dwuwarstwy podczas starzenia termicznego.

Dwuwarstwy o stosunku grubości poszczególnych składników Ti:Al=2:1 naparowywano w aparaturze próżniowej typu Zeiss HBA-1, przy zachowaniu następujących warunków technologicznych:
 $p = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} / 5 \cdot 10^{-5} \text{ Tr} /$, $T_p = 293 \text{ K}$, obroty podłoża. Zastosowano tą samą masę tytanu i aluminium jak przy naparowywaniu warstw stopu Ti-16,6 wt % Al. Oba składniki dwuwarstwy odparowywano kolejno z oddzielnych grzejników. Technologia ta miała umożliwić porównanie parametrów warstw Ti-Al otrzymywanych metodą naparowywania z jednego źródła oraz metodą wygrzewania dwuwarstwy, składającej się z dwóch kolejno naniesionych składników.

Drugi rodzaj próbek - dwuwarstwy Ti:Al = 4:1 - naparowywano w aparaturze próżniowej typu NA-500 w warunkach:
 $p = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} / 1 \cdot 10^{-5} \text{ Tr} /$ $T_p = 293 \text{ K}$ i przy obrotach podłoża. Ponieważ jako źródło par zastosowano wolframowe druty, nie było możliwe odparowanie tytanu i aluminium w jednym procesie próżniowym. Strumień par parującego metalu był w tym przypadku rozpraszany w różnych kierunkach, a grubość warstwy niepowtarzalna. Proces nanoszenia tytanu i aluminium kontrolowano mierząc rezystancję na kwadrat płytki pilotującej. W celu uzyskania jak najlepszej powtarzalności parametrów dwuwarstwy, konieczna była dodatkowa kontrola grubości. Dlatego też po naparowaniu tytanu, aparaturę zapowietrzano i dopiero po zmierzeniu /interferometrem optycznym/ grubości warstw, наносzono aluminium. Zastosowana aparatura ze względu na większą moc grzejników umożliwiła uzyskanie grubszych warstw tytanu. Na podstawie właściwości cienkowarstwowego stopu Ti-Al otrzymanego techniką naparowywania sądzono, że dzięki zmniejszeniu zawartości aluminium w tytanie uzyska się warstwy rezystywne o $\text{TWR} < \pm 100 \text{ ppm/K}$ /rozdz.2/.

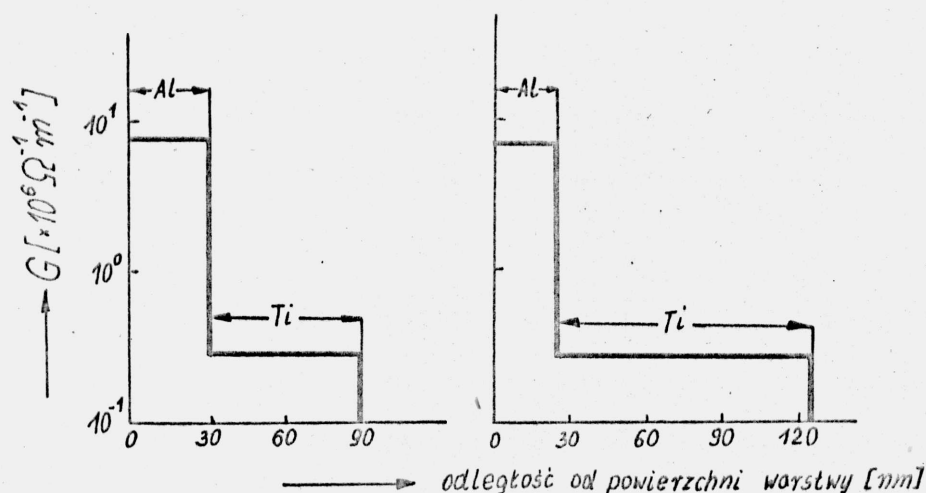
Do pomiarów elektrycznych dwuwarstw Ti-Al zastosowano aluminiową warstwę kontaktową o grubości ok. 300 nm. Parametry dwuwarstw przygotowanych do wygrzewania przedstawiono w tabeli 4-2 i na rys. 4.1.

Tabela 4-2

Zestawienie parametrów dwóch rodzajów dwuwarstw
Ti-Al oraz ich składników.

PARAMETR	Ti : Al = 2 : 1			Ti : Al = 4 : 1		
	WARSTWA Ti	WARSTWA Al	DWUWARSTWA Ti-Al	WARSTWA Ti	WARSTWA Al	DWUWARSTWA Ti-Al
$R_{kw} [\Omega/kw]$	57	4	3	34	6	7
$\delta [nm]$	60	30	90	100	25	125
$\rho [k \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m]$	342	12	-	340	15	-
$TMR [\frac{m\Omega}{K}]$	-150	+1700	+1740	-100	+700	+660
Liczebność próbek w każdej T_{st}	-	-	40.	-	-	10

Początkowe wartości rezystancji próbek Ti-Al zawierały się w zakresie $\pm 10\%$. Rozrzuty te były spowodowane różnicami w wymiarach próbek /stosowano maski mechaniczne/, grubościach składników dwuwarstwy, niedokładnością pomiarów.



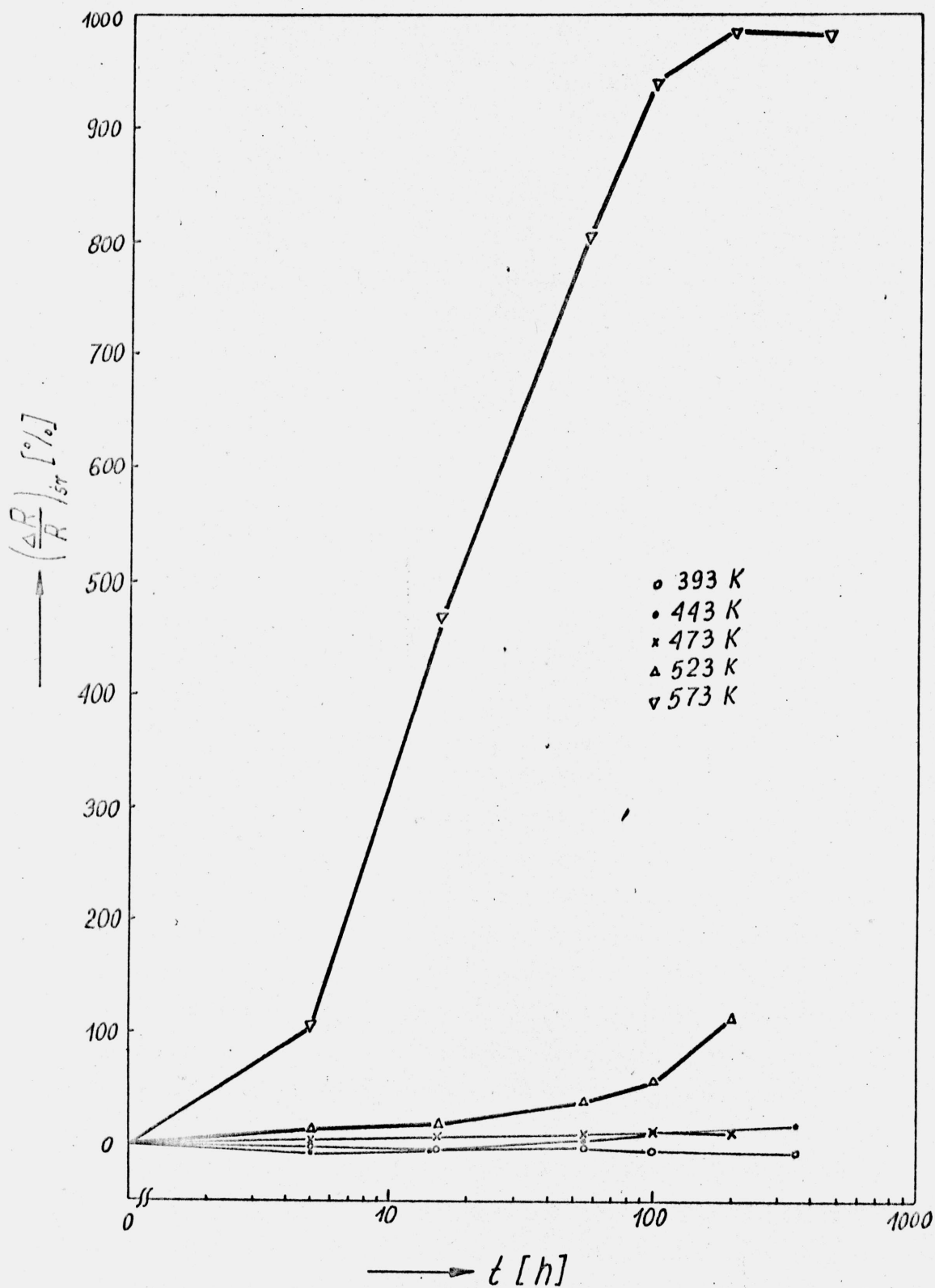
Rys. 4.1. Profil konduktywności nie wygrzewanych dwuwarstw
a/ Ti:Al = 2:1, b/ Ti:Al = 4:1.

4.3. Wyniki badań.

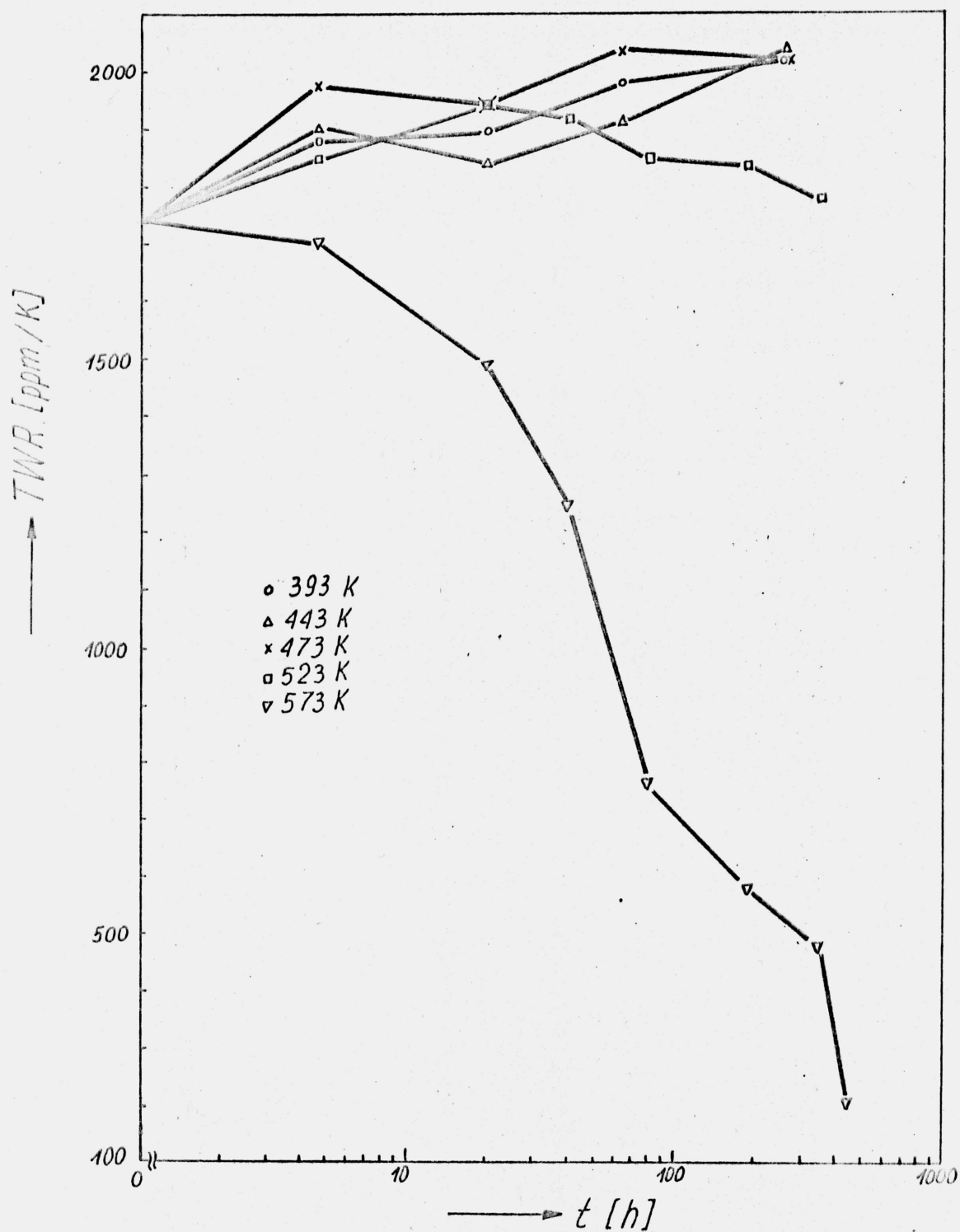
W kolejnych etapach starzenia termicznego dwuwarstw Ti-Al wykonywano pomiary rezystancji i temperaturowego współczynnika rezystancji metodami opisanymi w rozdziale 2.

Wyrzewanie dwuwarstwy Ti:Al = 2:1 w zakresie temperatur 393 + 473 K nie spowodowało większych zmian rezystancji, a dodatnia wartość temperaturowego współczynnika rezystancji wzrosła w czasie starzenia od + 1700 do 2050 ppm/K /rys. 4.2., 4.3/. Podczas wygrzewania próbek w temperaturach $T_{st} > 473K$, zaobserwowano wyraźny wzrost rezystancji przy jednoczesnym maleniu dodatniej wartości TWR. Po 450 godzinach starzenia w $T_{st} = 573K$ średnie zmiany rezystancji wyniosły $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr} = 980 \%$ a temperaturowy współczynnik rezystancji osiągnął wartość $TWR_{sr} = + 200 \text{ ppm/K}$. Po zastosowaniu $T_{st} = 623$ i 673 K okazało się, że maksymalne zmiany rezystancji $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr} = 680 \%$, uzyskano już po 2 godzinach starzenia /rys. 4.4./. W tym przypadku udało się otrzymać warstwę o $TWR_{sr} = + 167 \text{ ppm/K}$. Przebieg zależności $\ln \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ świadczy o tym, że charakter zjawisk zachodzących podczas wygrzewania dwuwarstwy Ti-Al zależy zarówno od czasu trwania obróbki termicznej jak i od temperatury /rys. 4.5/.

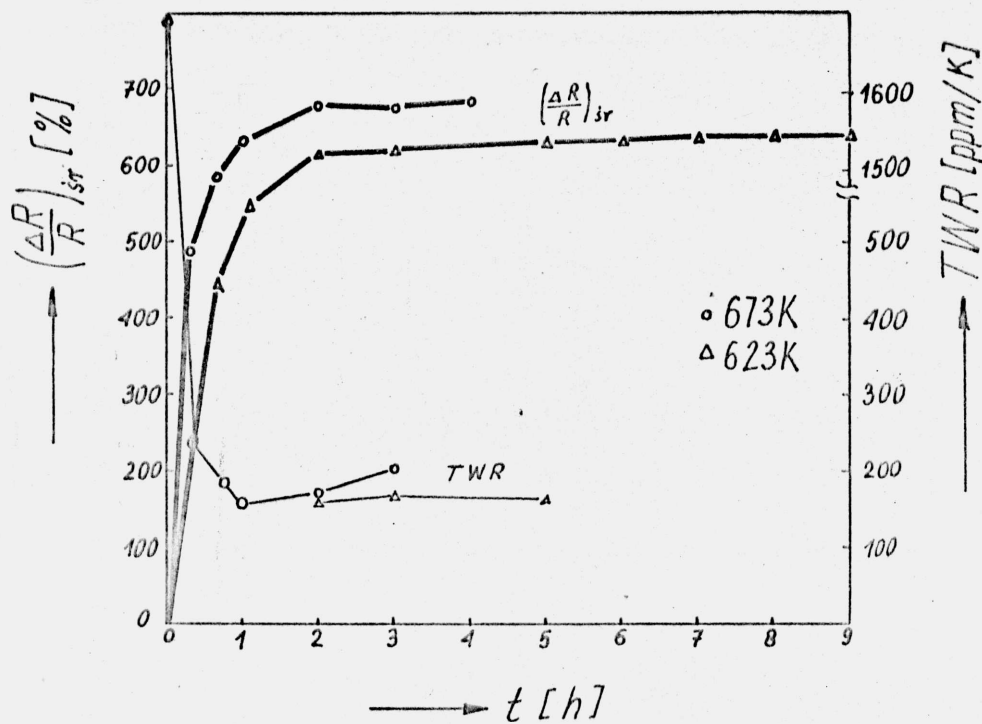
W wyniku pomiarów wykonanych dla dwuwarstwy Ti:Al = 4:1 stwierdzono, że zmiany rezystancji próbek wygrzewanych w temperaturach $T_{st} = 448 + 523 \text{ K}$ są niewielkie /rys. 4.6/. Należy podkreślić, że w pierwszych 25 godzinach starzenia termicznego otrzymano małe ujemne zmiany rezystancji dwuwarstw. Związane to było z jednoczesnym wzrostem temperaturowego współczynnika rezystancji do wartości $TWR_{sr} = + 800 \text{ ppm/deg}$ /rys. 4.7/. Przy dalszym wygrzewaniu $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr}$ stają się dodatnie a TWR nieznacznie maleje. Podczas starzenia w $T_{st} > 523K$ rezystancja dwuwarstw wyraźnie rosła a temperaturowy współczynnik rezystancji szybko malał. Zmiany rezystancji zasadniczo nie osiągnęły maksymalnej wartości do 700 godzin wygrzewania w $T_{st} = 573 \text{ K}$, natomiast uzyskano minimalną wartość $TWR_{sr} = + 260 \text{ ppm/K}$. W temperaturze wygrzewania $T_{st} = 673 \text{ K}$ otrzymano prawie taką samą wartość temperaturowego współczynnika rezystancji $TWR_{sr} = + 240 \text{ ppm/K}$ oraz maksymalne zmiany rezystancji równe $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr} = 200 \%$ /rys. 4.8/.



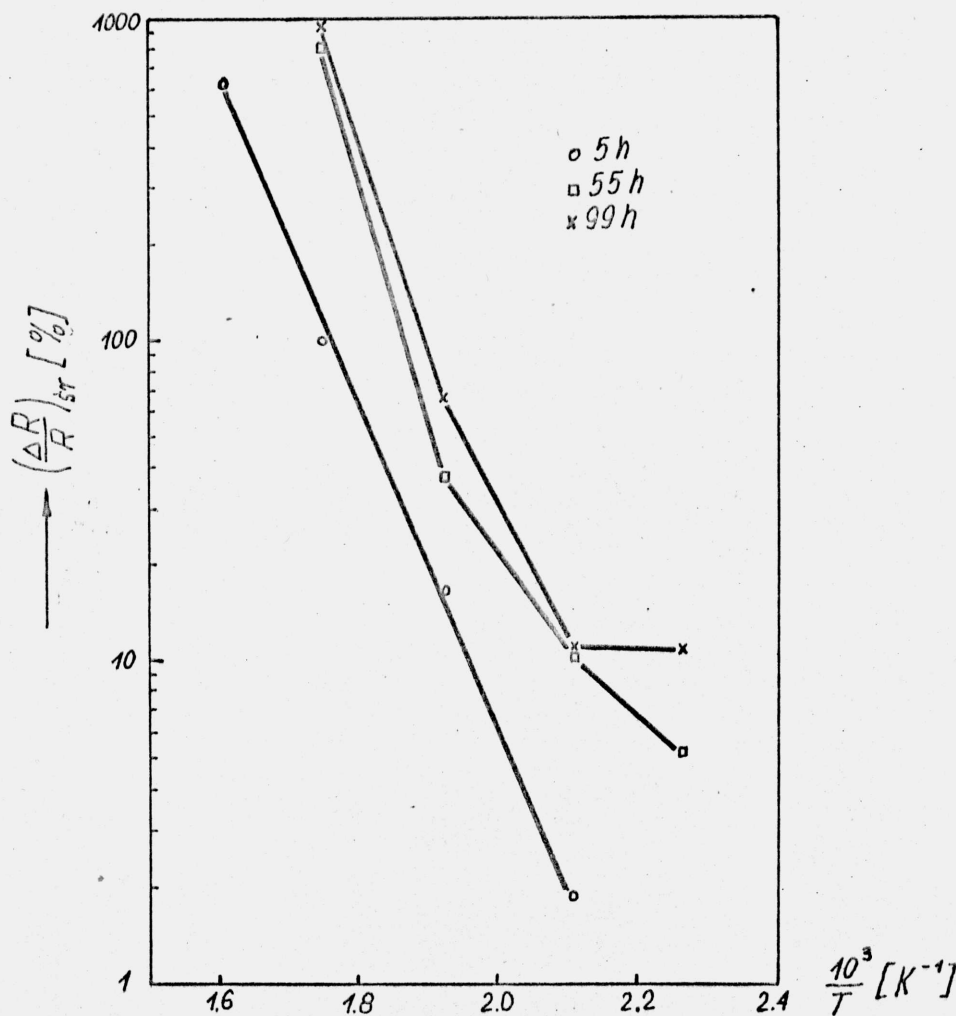
Rys. 4.2. Średnie zmiany rezystancji dwuwarstw Ti:Al = 2:1 podczas wygrzewania.



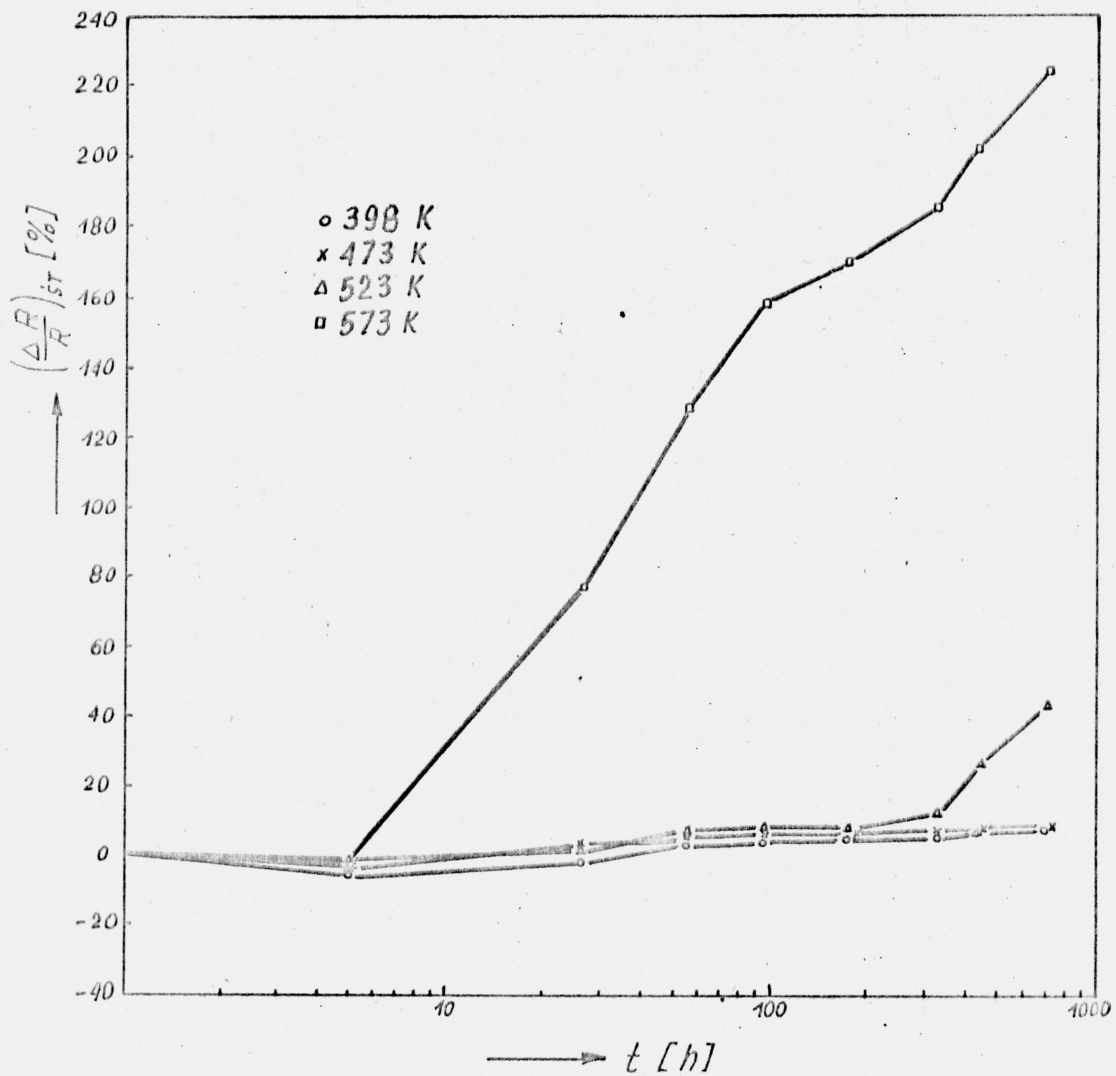
Rys. 4.3. Średnie zmiany temperaturowego współczynnika rezystancji dwuwarstw Ti:Al = 2:1 podczas wygrzewania.



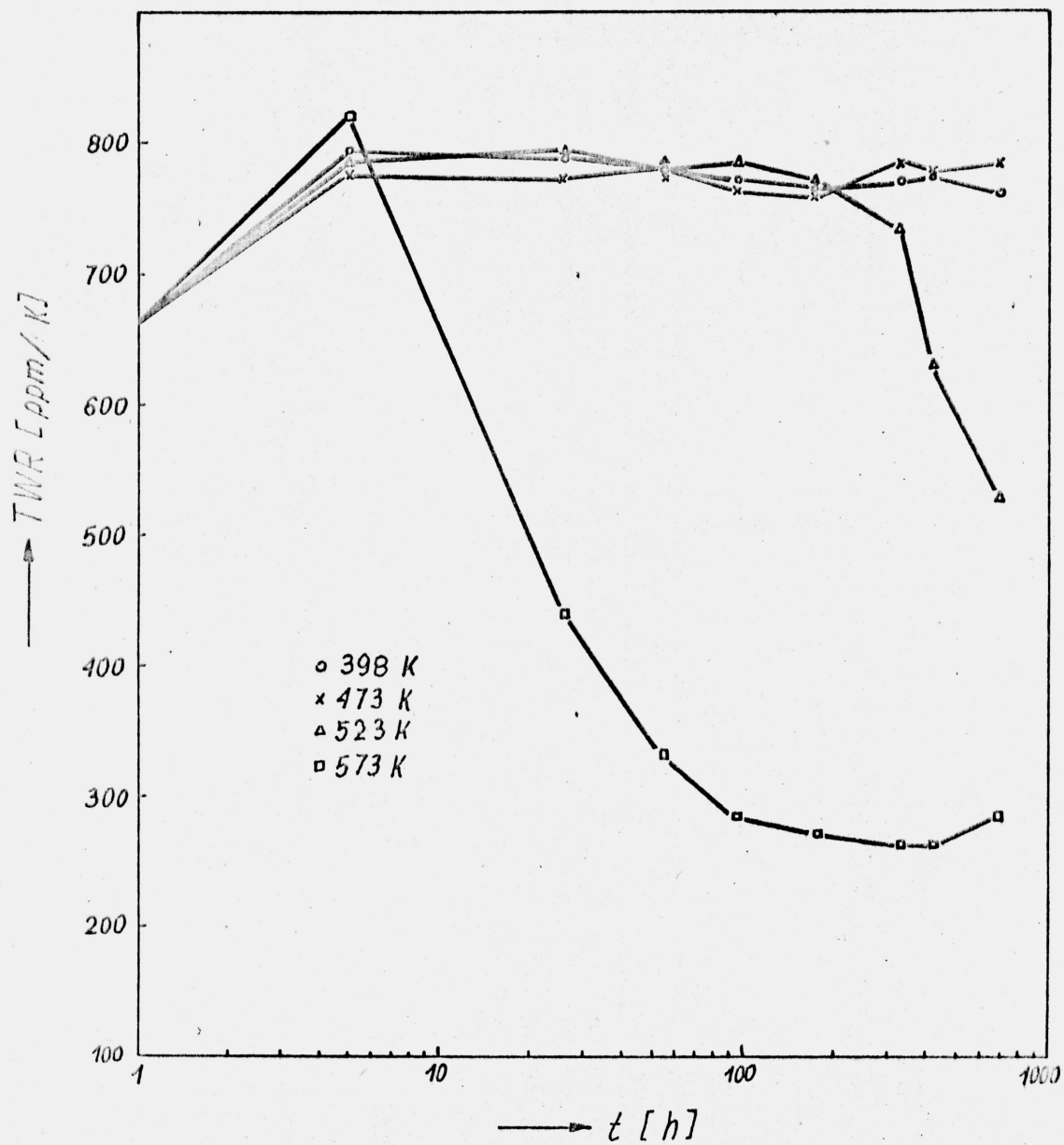
Rys. 4.4. Zależność zmian rezystancji i TWR dwuwarstw Ti:Al = 2:1 od czasu wygrzewania w $T_{st} = 623$ i 673 K.



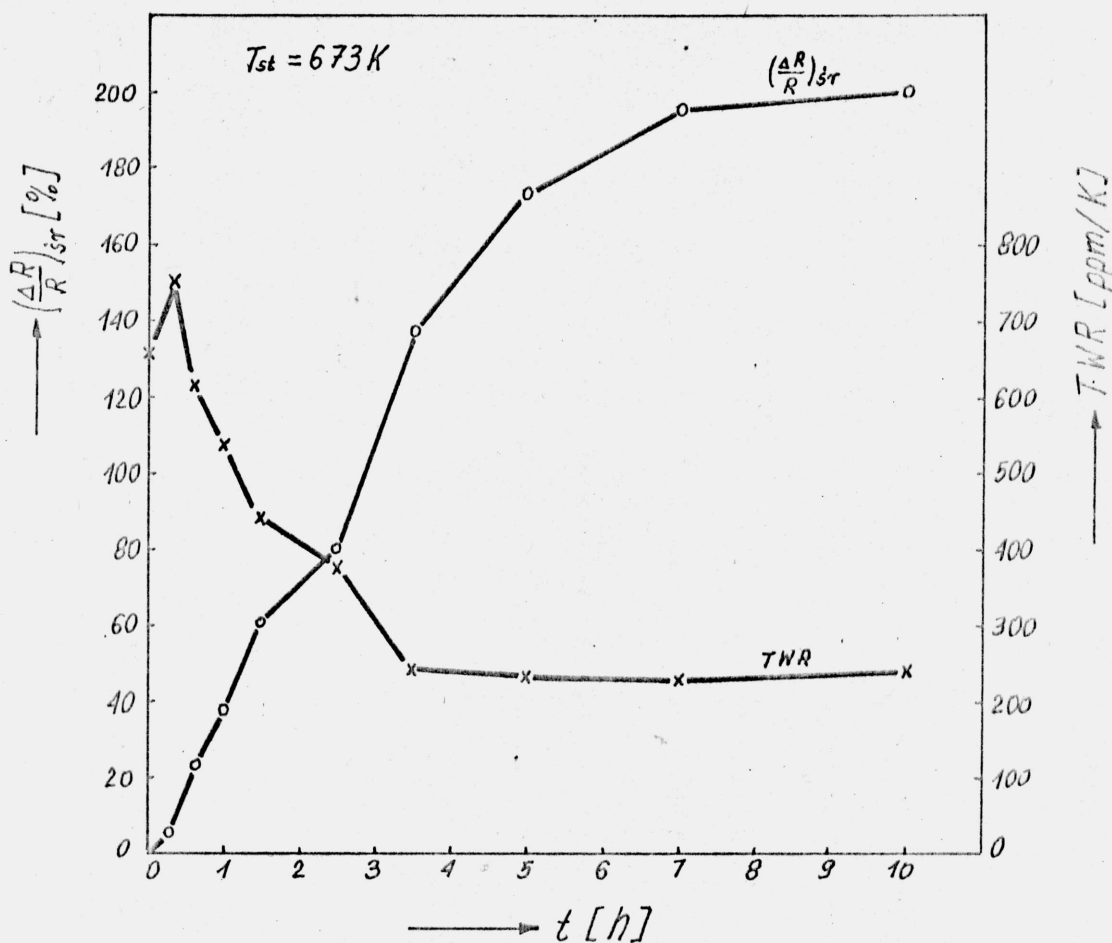
Rys. 4.5. Zmiany rezystancji dwuwarstw Ti-Al = 2:1 w funkcji odwrotności temperatury.



Rys. 4.6. Średnie zmiany rezystancji dwuwarstw
Ti:Al = 4:1 podczas wygrzewania.



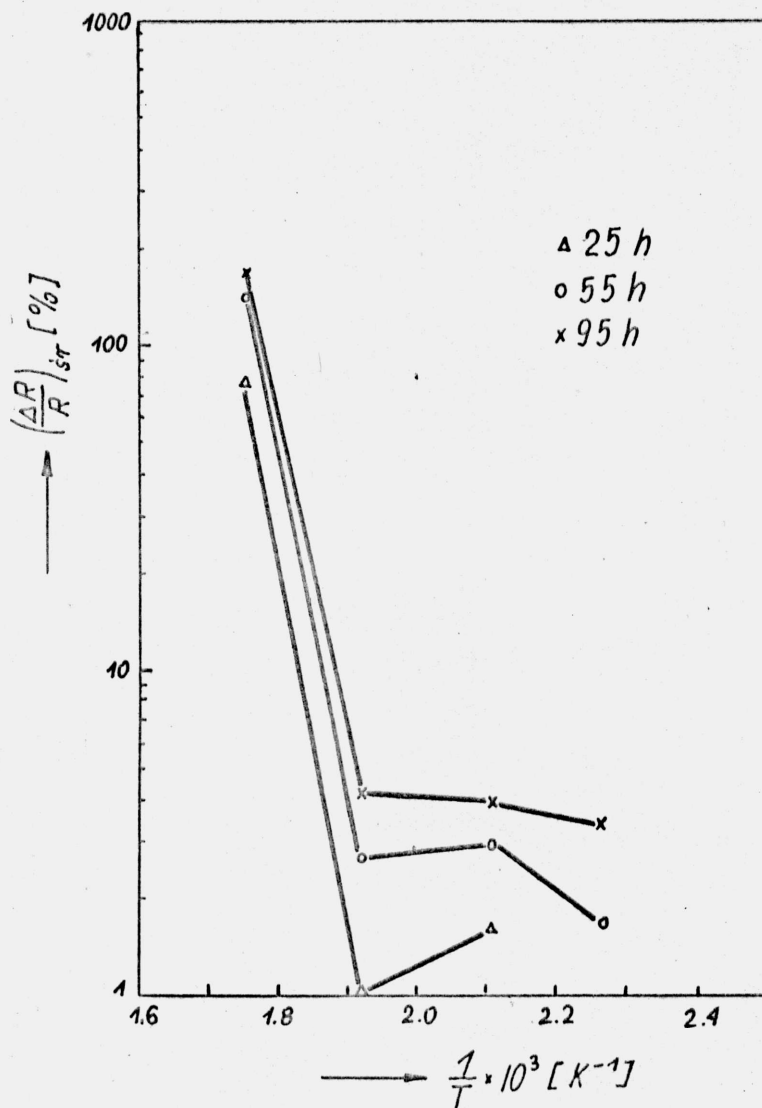
Rys. 4.7. Średnie zmiany temperaturowego współczynnika rezystancji dwuwarstw Ti:Al=4:1 podczas wygrzewania.



Rys. 4.8. Zależność zmian rezystancji oraz TWR dwuwarstw Ti:Al = 4:1 od czasu wygrzewania w $T_{st} = 673 \text{ K}$.

Wykreślone w skali logarytmicznej zmiany rezystancji w funkcji odwrotności temperatury bezwzględnej, wskazują na istnienie różnych mechanizmów starzenia dwuwarstwy Ti-Al /rys. 4.9/.

Zmiany rezystancji dwuwarstw Ti:Al = 4:1 są mniejsze niż w przypadku Ti:Al = 2:1. Przypuszcza się, że efekt ten może być spowodowany różnicami w technologii nanoszenia próbek obu rodzajów, tzn, grubszą warstwą tytanu oraz zapowietrzeniem aparatury próżniowej przed naporowaniem warstwy aluminium. Cienka warstwa tlenku tytanu, która powstała podczas zapowietrzenia, ma prawdopodobnie hamujący wpływ na przebieg wzajemnej dyfuzji tytanu i aluminium. Za przyjęciem takiej interpretacji wyników dla dwuwarstwy Ti:Al = 4:1 przemawia



Rys. 4.9. Zmiany rezystancji dwuwarstw Ti:Al = 4:1 w funkcji odwrotności temperatury.

również fakt, że warstwy te charakteryzują się większym dodatnim temperaturowym współczynnikiem rezystancji. Świadczy to o istnieniu cienkiej warstwy aluminium, która nie wzięła udziału w procesach wzajemnej dyfuzji i utleniania.

W wyniku wygrzewania dwuwarstw Ti-Al w temperaturze $T_{st}=673$ K, uzyskano mniejsze zmiany rezystancji w porównaniu z próbkami starzonymi w niższych temperaturach. Można to tłumaczyć powstaniem krystalitów związków międzymetalicznych /np. Ti Al, Ti Al₃ Ti₃Al / w wygrzewanym układzie metali tytan-aluminium[21].

Obliczone parametry elektryczne dla warstw stopu Ti-Al otrzymanego metodą wygrzewania dwuwarstwy umieszczono w tabeli 4-3.

Tabela 4-3.

Średnie parametry warstw stopu Ti-Al otrzymanego metodą wygrzewania dwuwarstwy metalicznej.

PARAMETR	Ti : Al = 2 : 1		Ti : Al = 4 : 1	
	573K/450h	673K/2h	573K/420h	673K/7h
$R_{kw\acute{s}r} [\Omega/kw]$	20	20	20	18
$\rho_{\acute{s}r} [x10^{-8}\Omega\cdot m]$	180	180	250	227
$TWR_{\acute{s}r}$ [ppm/K]	+200	+167	+267	+239

4.4. Oszacowanie parametrów materiałowych związanych z procesami dyfuzji w układzie Ti-Al.

4.4.1. Obliczanie energii aktywacji procesów starzeniowych w dwuwarstwie Ti-Al.

Zmiany rezystancji dwuwarstwy metalicznej podczas starzenia wywoływane są przede wszystkim zjawiskiem utleniania, porządkowania struktury oraz wzajemnej dyfuzji poszczególnych składników. Wszystkie wymienione procesy są kontrolowane dyfuzją, a więc aktywowane termicznie. Oprócz zależności temperaturowej występuje również zależność zmian rezystancji od czasu, którą określa prawo kinetyczne danego procesu.

Zmiany rezystancji wygrzewanych warstw rezystywnych opisywane są najczęściej zależnością [40]:

$$\frac{\Delta R}{R} \sim f/t/. \exp \left(\frac{-E_a}{KT} \right) \quad (1)$$

$f/t/$ - zależność czasowa

E_a - energia aktywacji

W większości przypadków zmiany rezystancji w czasie wygrzewania wykazują paraboliczną zależność [9]. Przyjmuje się wtedy, że równanie to opisuje zjawisko utleniania powierzchni, limitowane dyfuzją reagentów przez produkt reakcji i jest spełnione w pewnym ograniczonym zakresie stosowanych czasów i temperatur starzenia.

Dla badanych dwuwarstw Ti-Al stwierdzono, że zmiany rezystancji w funkcji czasu starzenia wykreślone w podwójnie logarytmicznej skali, dają prostą o nachyleniu ok. $\frac{1}{2}$. Podobną zależność otrzymano dla pojedynczych warstw tytanu i aluminium. Oznacza to, że w zakresie stosowanych temperatur prawo kinetyczne procesów starzenia dwuwarstwy Ti-Al jest w przybliżeniu paraboliczne.

W literaturze podawane są energie aktywacji dla różnych zjawisk limitowanych dyfuzją, występujących w materiałach litych i w cienkich warstwach. Przy założeniu prawa parabolicznego, utlenianie tytanu i aluminium przebiega z energią aktywacji odpowiednią równą: 0,99 i 1,26 eV [33]. Porządkowanie się struktury cienkiej warstwy jest związane między innymi z powstawaniem i migracją luk. Na przykładzie złota, energia aktywacji potrzebna do wytworzenia luki jest rzędu 1 eV a jej ruchu 0,6 + 1 eV [22]. Energie aktywacji podawane w literaturze dla dyfuzji składników wielowarstwy, wzdłuż granic ziaren są rzędu 1 eV [30,98,27], a dla dyfuzji wewnątrz ziaren mieszczą się w zakresie 1,6 + 2 eV [48, 136]. Energia aktywacji migracji atomów międzywęzłowych w metalach, wynosi około 0,5 eV [22].

Energia aktywacji procesu starzenia w dwuwarstwie Ti-Al składa się z energii takich procesów jak: utlenianie, porządkowanie struktury oraz wzajemna dyfuzja składników.

W zależności od zakresu temperatury dominuje jeden z wymienionych mechanizmów. W celu dokładniejszego sprecyzowania tego wniosku wykonano pomiary rezystancji w funkcji czasu wygrzewania /w powietrzu/ dla pojedynczych warstw tytanu o grubości 60 nm i aluminium o grubości 30 nm. Są to grubości jakie zastosowano w dwuwarstwie Ti:Al = 2:1. Z pomiarów tych wynika, że dla $T_{st} < 473K$ i $t_{st} = 5$ h rezystancje Al i Ti maleją o kilka procent, co sugeruje porządkowanie się warstw. Zmiana rezystancji zmierzona dla dwuwarstwy Ti:Al = 2:1 różni się niewiele od odpowiednich zmian dla

pojedynczych warstw. Uniemożliwia to wyodrębnienie dyfuzji obu metali spośród innych zjawisk starzeniowych. Natomiast dla $T_{st} = 573 \text{ K}$ i $t_{st} = 5 \text{ h}$ okazało się, że rezystancja Ti i Al wzrosła o ok. 10% a dwuwarstwy aż 100%. Wynika z tego, że nawet przy najbardziej niekorzystnych warunkach, tzn. przy utlenianiu się warstwy tytanu leżącej pod warstwą aluminium, zmiany rezystancji dwuwarstwy pochodzą zasadniczo od wzajemnej dyfuzji jej składników.

Tak więc proces dyfuzji tytanu i aluminium można rozważać tylko przy założeniach:

- prawa kinetyczne zjawisk występujących podczas wygrzewania nie zmieniają się w stosowanym zakresie temperatur,
- zjawisko utleniania tytanu można pominąć,
- warstwa aluminium utlenia się w niewielkim stopniu,
- wpływ rekrytalizacji warstw na zmiany rezystancji jest nieznaczny.

Wartość energii aktywacji zmian rezystancji dwuwarstwy podczas wygrzewania, można wyznaczyć z wykresu $\ln\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{sr} \sim \frac{1}{T}$. Jeżeli w rozpatrywanym zakresie temperatur występuje zmiana mechanizmu starzenia /bez zmiany kinetyki procesu/, wówczas krzywa ta będzie się składać z odcinków prostych o różnym kącie nachylenia.

W przypadku badanych dwuwarstw Ti-Al nie otrzymano prostej linii w całym zakresie stosowanych temperatur i czasów wygrzewania /rys. 4.5, 4.9/. Dla temperatur niższych niż $T_{st} = 473 \text{ K}$ energia aktywacji procesu starzenia jest dużo mniejsza od 1 eV, natomiast dla $T_{st} > 473 \text{ K}$ zawiera się w zakresie 1,5 + 2,0 eV. Można przypuszczać, że w niższych temperaturach występuje dyfuzja wzdłuż granic ziaren, a w wyższych temperaturach przede wszystkim dyfuzja wewnątrz ziaren.

Na rodzaj dominującego mechanizmu starzenia ma również wpływ czas wygrzewania. Dla $t_1 = 5 \text{ h}$, i $t_2 = 55 \text{ h}$ dla dwuwarstwy Ti:Al = 2:1 otrzymano energie aktywacji odpowiednio równe ok. 1 i 1,8 eV. Uwzględniając wcześniej sformułowane założenia można sądzić, że w początkowym etapie wygrzewania występuje dyfuzja wzdłuż granic ziaren /z małą E_a /, natomiast dla dłuższych czasów starzenia, dominującym zjawiskiem jest dyfuzja wewnątrz ziaren /o większej E_a /.

4.4.2. Obliczenie współczynników dyfuzji.

Dotychczas stosowane metody badania dyfuzji w cienkich warstwach można podzielić na: elektryczne, optyczne, magnetyczne oraz najnowsze elektronowe i jonowe techniki badania powierzchni (AES, SIMS, IB-S). Te ostatnie pozwalają na określenie profilu koncentracji dyfundującego składnika, który stanowi podstawę do obliczania /numerycznego/ parametrów dyfuzji badanego układu. Wybór metody badań dyfuzji w cienkich warstwach jest szczególnie ważny, ponieważ współczynnik dyfuzji nie tylko zależy od temperatury, ale także od czasu wygrzewania [129,130]. Zadawająca dokładność oraz prostota eksperymentu skłoniły autorkę do badania dyfuzji w układzie Ti-Al metodą elektryczną - rezystancyjną,

Dotychczas opracowano kilka sposobów obliczania parametrów dyfuzji na podstawie pomiaru rezystancji wygrzewanej dwuwarstwy. Jeden z nich polega na oszacowaniu wartości wypadkowego współczynnika dyfuzji /interdiffusion coefficient/ uśrednionego po czasie i objętości według zależności

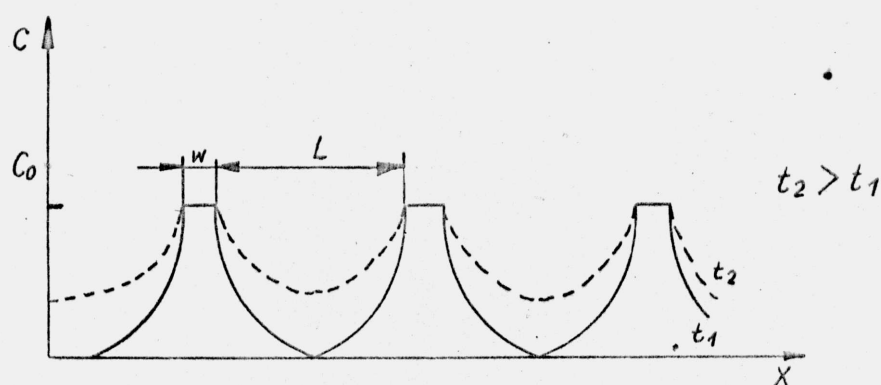
$$D = \frac{y^2}{t} \quad [13,91,14,136]. \quad (2)$$

W metodzie tej przyjmuje się, że czas "t" potrzebny do całkowitego przedyfundowania składników dwuwarstwy metalicznej jest równy czasowi, po upływie którego osiąga ona maksymalną rezystancję. Poza tym zakłada się, że po przedyfundowaniu obu składników /po uzyskaniu R_{max} / średni skład w całej próbce jest jednakowy oraz że zasięg dyfuzji "y" jest w przybliżeniu równy całkowitej grubości dwuwarstwy.

Kolejna metoda rezystancyjna opracowana przez A. Wagendristela [129] bazuje na założeniu, że obszar dyfuzyjny składa się z wielu cienkich płyt /slabs/, przy czym każda płyta ma stałą rezystywność zależną od profilu koncentracji rozkładu domieszki. Całkowita rezystancja dwuwarstwy zależy od składu geometrycznego wszystkich płyt w stosunku do kierunku przepływu prądu. Dyfuzyjne parametry można otrzymać tylko dla założonego profilu koncentracji oraz znanej zależności rezystywności od składu.

Jeśli wystąpi zgodność między obliczoną wartością rezystancji i zmierzona, wtedy uznaje się przyjęty profil koncentracji za prawidłowy. Opracowano również model bliższy układowi rzeczywistemu, w którym równoległe do podłoża cienkie płyty są podzielone prostokątnymi powierzchniami /short - circuiting diffusion planes/, stanowiącymi źródło domieszek dla dyfuzji poprzecznej /lateral diffusion/. Ze względu na skomplikowane obliczenia, metoda A. Wagendristela wymaga stosowania maszyn cyfrowych.

W Bell Telephone Laboratories opracowano metodę obliczania parametrów dyfuzji na podstawie zmian rezystancji dwuwarstwy Pd-Au w czasie wygrzewania [48,49]. W metodzie tej przyjmuje się, że objętość jaką zajmują granice ziaren stanowi co najwyżej 1 % całkowitej objętości dwuwarstwy. Wynika to z faktu, że w cienkich warstwach metalicznych ziarna mają średnicę "L" od 10 do 100 nm, a szerokość granicy ziaren "w" wynosi $0,5 \pm 1$ nm. Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że zmiany rezystancji dwuwarstwy podczas wygrzewania spowodowane są zasadniczo dyfuzją palladu wewnątrz ziaren złota a nie wzdłuż ich granic. Założenie to zostało potwierdzone badaniami profilu koncentracji metodą AES i ID-S dzięki którym stwierdzono, że granice ziaren bardzo szybko wypełniają się dyfundującymi atomami i stanowią źródło dla dalszej dyfuzji do wnętrza ziaren /rys. 4.10/.



Rys. 4.10. Schemat przedstawiający rozkład koncentracji w płaszczyźnie poprzecznej do powierzchni dwuwarstwy [48].

Analitycznie problem dyfuzji rozwiązano natomiast przy następujących założeniach:

- średnica ziarna "L" jest w przybliżeniu równa grubości warstwy,

- granice ziaren są prostopadłe do powierzchni warstwy,
- dyfuzja podąża natychmiastowo wzdłuż granic ziaren do osiągnięcia koncentracji nasycenia C_0 , a następnie do wnętrza ziaren w kierunku równoległym do powierzchni warstwy,
- dyfuzja w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstwy jest pomijalnie mała,
- zasięg dyfuzji poprzecznej /przez ziarno/ jest mniejszy od promienia ziarna,
- zjawisko rekrytalizacji i utleniania można pominąć,

W przeprowadzonym rozumowaniu zakłada się również, że rezystywność jednego ze składników dwuwarstwy przeważa w rezystywności całej próbki i jest wprost proporcjonalna do koncentracji dyfundującego składnika. Jest to oczywiście prawdziwe tylko w przypadku, gdy dyfundujące metale tworzą roztwory stałe o całkowitej rozpuszczalności.

$$\varrho(t) = (1 + aC)\varrho \quad (3)$$

ϱ - rezystywność początkowa warstwy,

a - współczynnik,

C - koncentracja dyfundującego składnika.

Procentowe zmiany rezystancji dyfundującej pary metali dane są przez:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2a}{L} \cdot \int_0^{\infty} C \, dx \quad (4)$$

Klasyczne wyrażenie na koncentrację w tym przypadku ma postać:

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (5)$$

Po podstawieniu równania (5) do (4) i scałkowaniu otrzymujemy:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4a \cdot C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot L} \cdot (D_G \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Aby obliczyć D_G , który zgodnie z przyjętym modelem jest współczynnikiem dyfuzji wewnątrz ziaren, należy wyznaczyć stałą a i C_0 . Można to wykonać na podstawie bezpośrednich pomiarów rezystancji, ponieważ po odpowiednio długim czasie wygrzewania

$\varrho(t) = \varrho + \varrho a C_0$, gdzie C_0 jest koncentracją nasycenia/po wyrównaniu się składu w próbce/. Korzystając z zależności

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = \frac{\Delta R}{R} = a \cdot C_0,$$

można obliczyć wartość stałej $a \cdot C_0$. Współczynnik dyfuzji wewnątrz ziaren jest powiązany ze współczynnikiem dyfuzji wzdłuż granic ziaren zależnością Le'Claira:

$$w \cdot D_{GB} = 0,66 \left(\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{\frac{6}{5}}} \right)^{-\frac{5}{3}} \cdot \left(\frac{4 D_G}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 10$$

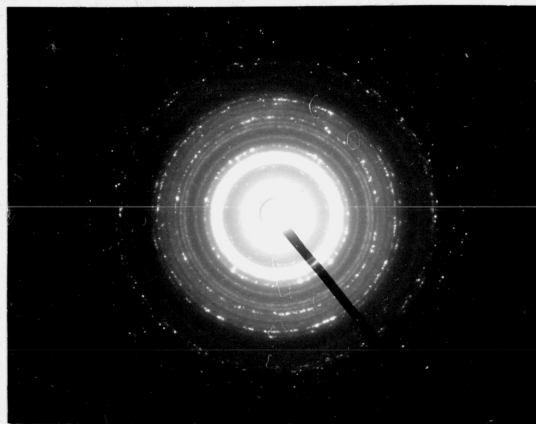
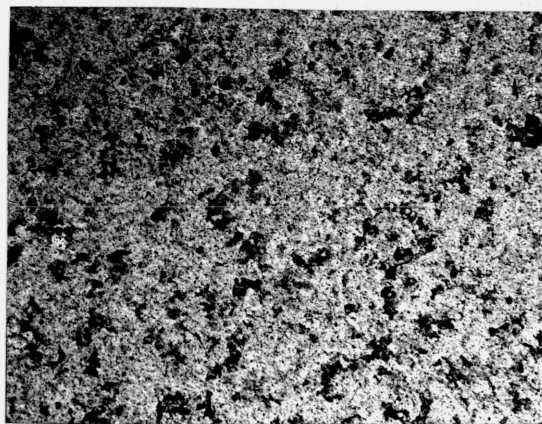
$\left(\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{\frac{6}{5}}} \right)$ - nachylenie "plateau" krzywej $\ln \bar{c} = f \left(y^{\frac{6}{5}} \right)$ przy $T_{st} = \text{const.}$, przy czym $\bar{c}$ jest średnią koncentracją w płaszczyźnie warstwy a "y" jest odległością od płaszczyzny zetknięcia się dyfundujących metali.

Tak więc wartość współczynnika D_{GB} można oszacować jeśli znany jest profil koncentracji dwuwarstwy. Rozkład domieszek można określić stosując elektronowe lub jonowe techniki badania powierzchni cienkich warstw. Dla cienkowarstwowego układu Pd-Au, stosując AES otrzymano

$$\frac{D_{GB}}{D_G} = 10^4 [48].$$

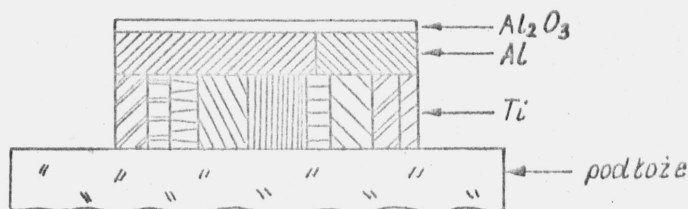
Wyniki pomiarów rezystancji i temperaturowego współczynnika rezystancji dwuwarstwy Ti-Al, wykorzystano do oszacowania współczynników dyfuzji dla tego układu. Wykonanie obliczeń wymagało przyjęcia dla dyfundującego układu metali upraszczającego modelu, pozwalającego na zastosowanie którejś z metod rezystancyjnych. Przed przyjęciem odpowiedniego modelu dwuwarstwy, wykonano badanie mikrostruktury metodą dyfrakcji elektronowej [142, 143]. Zbadano skład fazowy i strukturę dwuwarstwy Ti:Al = 2 : 1 bezpośrednio po parowaniu oraz po starzeniu w temperaturze $T_{st} = 573$ K przez 450 godzin. Badania te wykazały, że dwuwarstwa przed wygrzewaniem składa się z aluminium o strukturze fcc oraz Ti- α o sieci heksagonalnej. Obie warstwy są stekstrowane a oś tekstury jest prostopadła do płaszczyzny podłoża. Warstwa tytanu ma ziarna o średnicy 20 ± 30 nm, natomiast aluminium ok. 100 nm i więcej. Mikrografia elektronowa dwuwarstwy wygrzanej w powietrzu wykazała jej ziarnistą budowę /rys. 4.11/. Na podstawie refleksów dyfrakcyjnych obliczono wartości odstępów międzypłaszczyznowych d_{hkl} . Nie uzyskano wystarczającej zgodności z żadną z

faz międzymetalicznych Ti-Al ani polimorficznych odmian tlenków TiO_2 i Al_2O_3 . Wygrzana dwuwarstwa jest prawdopodobnie mieszaniną kryształitów różnych faz Ti-Al oraz tlenków i azotków obu metali [21,142,143].



Rys. 4.11. Mikrografia i dyfraktogram elektronowy dwuwarstwy Ti:Al = 2 : 1 po wygrzewaniu w $T_{st} = 573K$ przez 450 godzin. Powiększenie 24000x

W oparciu o wyniki badań strukturalnych przyjęto dla niewygrzewanej dwuwarstwy Ti-Al następujący model:



Rys. 4.12. Model dwuwarstwy Ti-Al przed rozpoczęciem procesu wygrzewania.

Sądząc z wielkości energii aktywacji oszacowanej dla wygrzewanej dwuwarstwy Ti-Al, najpierw zachodzi dyfuzja wzdłuż granic ziaren a następnie wewnątrz ziaren. Mierzona przed procesem starzenia rezystancja układu Ti-Al jest bardzo mała i wskazuje na

to, że aluminium bocznikuje warstwę tytanu. Podczas wygrzewania rezystancja rośnie, prawdopodobnie w związku z dyfuzją tytanu do aluminium [74]. Model ten sugeruje możliwość obliczenia współczynnika dyfuzji tytanu w aluminium D_G metodą rezystancyjną, opracowaną przez zespół autorów z Bell Telephone Laboratory. Do obliczeń wykorzystano zależność (6) i przyjęto, że średnica ziaren aluminium wynosi 100 nm. Zastosowana metoda rezystancyjna zakłada, że rekrytalizacja i utlenianie mają niewielki wpływ na zmiany rezystancji dwuwarstwy w czasie wygrzewania. Otrzymane wartości współczynnika dyfuzji D_G umieszczono w tabeli 4-4.

Tabela 4-4.

Wartości współczynnika dyfuzji D_G wewnątrz ziaren Al, oszacowanego po 55 godzinach wygrzewania dwuwarstwy w różnych temperaturach.

$T_{st} [K]$	$D_G = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 \frac{\pi \cdot L^2}{16 \cdot (a \cdot Co)^2} \cdot t \left[\frac{cm^2}{sek} \right]$	
	Ti:Al = 2 : 1	Ti:Al = 4 : 1
443	$3 \cdot 10^{-21} / 55h$	$5 \cdot 10^{-21} / 55h$
473	$1 \cdot 10^{-20} / 55h$	$2 \cdot 10^{-20} / 55h$
573	$7 \cdot 10^{-17} / 55h$	$3 \cdot 10^{-17} / 55h$

Do oszacowania wypadkowego współczynnika dyfuzji opisującego dyfuzję tytanu, aluminium oraz defektów sieciowych, zastosowano metodę rezystancyjną opierającą się na zależności $y^2 = Dt$. Założono, że zasięg dyfuzji y jest równy całkowitej grubości dwuwarstwy. Jako czas trwania procesu wyrównywania się koncentracji w próbce t przyjęto czas, po którym dwuwarstwa osiąga maksymalną rezystancję. Obliczone wartości wypadkowego współczynnika dyfuzji, D umieszczono w tabeli 4-5.

Oszacowane współczynniki dyfuzji D i D_G mają wartości w zakresie jednego rzędu wielkości. Świadczy to o poprawności

przyjętego modelu oraz dominacji zjawiska dyfuzji w procesie starzenia termicznego dwuwarstwy Ti-Al.

Tabela 4-5.

Wartości wypadkowego współczynnika dyfuzji dla Ti-Al, szacowane po osiągnięciu przez dwuwarstwę maksymalnej rezystancji i minimalnego TWR w danej temperaturze wygrzewania.

$T_{st} [K]$	$D = \frac{Y^2}{t} \left[\frac{cm^2}{sek} \right]$	
	Ti : Al = 2 : 1	Ti: Al = 4 : 1
573	$5 \cdot 10^{-17} / 450h$	$6 \cdot 10^{-17} / 700h$
673	$1 \cdot 10^{-14} / 2h$	$6 \cdot 10^{-15} / 7h$

4.5. Podsumowanie

Otrzymany metodą wygrzewania dwuwarstwy materiał stopowy Ti-Al ma nieznacznie większą zarówno rezystywność jak i termiczny współczynnik rezystancji, w porównaniu ze stopem uzyskanym drogą naparowywania z jednego źródła. Równocześnie wygrzewane dwuwarstwy mają rezystywności porównywalne z warstwami otrzymanymi techniką rozpylania, a różnią się znakiem temperaturowego współczynnika rezystancji. Przypuszcza się, że różnice te wynikają z innej budowy krystalicznej warstw otrzymywanych różnymi technikami. Optymalne właściwości elektryczne uzyskano dla dwuwarstwy o stosunku grubości tytanu do aluminium równym 2 : 1, po zastosowaniu 2-godzinnego wygrzewania w powietrzu, w temperaturze $T_{st} = 673 K$.

Wykonane badania pozwalają na wyciągnięcie wniosku, że dwuwarstwa tytan-aluminium wykazuje zadawalające właściwości jako układ przewodzący, jeśli temperatura wygrzewania nie przekracza $T_{st} = 573 K$. Podczas starzenia układu Ti-Al występują

trzy podstawowe mechanizmy starzeniowe: utlenianie, porządkowanie się struktury i wzajemna dyfuzja obu składników. W zakresie niższych temperatur wygrzewania o zmianach rezystancji dwuwarstwy decyduje głównie porządkowanie się struktury. W wyższych temperaturach zasadniczy wpływ na rezystancję ma proces dyfuzji składników. Początkowo przebiega on z niższą energią aktywacji wzdłuż granic ziaren, a następnie z wyższą energią wewnątrz ziaren.

Parametry procesu dyfuzji w układzie Ti-Al oszacowano stosując metodę rezystancyjną. Dotychczas metodę tę wykorzystywano do obliczania parametrów dyfuzji w układach Pd-Au, Ag-Au, Au-Cr (tab.4-1) oraz Au-Cu [49]. Proces dyfuzji w układzie tytan-aluminium badany był przez innych autorów metodami: elektrometryczną, wstecznego rozpraszania jonów, dyfrakcją rentgenowską.

Metodę rezystancyjną zastosował jedynie A.M. Chaplanov, a ponieważ nie sprecyzował założeń metody i obliczył współczynniki dyfuzji w oparciu o bliżej nie opisaną zależność matematyczną, wyniki te należy uznać za niekompletne [21]. Zastosowane w niniejszej pracy metody obliczania parametrów dyfuzji, dają porównywalne wyniki z danymi podawanymi przez literaturę dla układu Ti-Al. Ponieważ badanie procesu wygrzewania dwuwarstwy tytan-aluminium wykonano w celu ustalenia optymalnych warunków otrzymywania materiału rezystywnego, obliczenia parametrów dyfuzji należy traktować tylko jako próbę wykorzystania metody rezystancyjnej do badania dyfuzji w tym układzie metali. Analiza uzyskanych wyników wskazuje na to, że proces stopowania cienkich warstw metalicznych zależy zarówno od temperatury, czasu jak i od warunków nanoszenia dwuwarstwy. Wpływa stąd wniosek, że jedynie zastosowanie specjalnej technologii przygotowywania próbek o powtarzalnej grubości i mikrostrukturze, umożliwi dokładne zbadanie i sterowanie przebiegiem zjawisk starzeniowych w dwuwarstwie tytan-aluminium.

Wydaje się, że metoda rezystancyjna może być pomocna do wyznaczania parametrów dyfuzji dla różnych układów metali

co pozwoli na właściwy ich dobór w zależności od temperatury zastosowanej zarówno w czasie procesu technologicznego jak i eksploatacji.

5. OTRZYMYWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI WARSTW ANODOWYCH FORMOWANYCH NA STOPIE TYTAN-ALUMINIUM.

Utlenianie elektrochemiczne znalazło szerokie zastosowanie w technologii elektronowej. W szczególności proces ten wykorzystuje się do wytwarzania struktur kondensatorowych, otrzymywanych na bazie jednego materiału (Ta, Al, Si) [43, 7, 94, 60, 9, 85, 97, 112]. Podstawowe zagadnienia technologiczne związane z powtarzalnym formowaniem tlenków anodowych na takich metalach jak tantal i aluminium są ogólnie znane [9, 138, 94]. Warunki anodyzacji ustala się pod kątem wymaganej pojemności, stratności i napięcia przebicia. Kondensatory cienkowarstwowe w oparciu o anodyzowany tantal zostały wprowadzone do produkcji przemysłowej przez Bell Lab. [9]. Technologia struktur o dużej pojemności jednostkowej jest ciągle aktualna, sądząc z ilości prac poświęconych temu zagadnieniu.

Utlenianie anodowe zastosowano również do zabezpieczania i korekacji rezystorów cienkowarstwowych [52, 135]. Przy wytwarzaniu stabilnych rezystorów dąży się do stosowania takich materiałów wyjściowych, które tworzą samoistny tlenek zabezpieczający /pasywny/. Jeśli materiał rezystywny nie wytwarza takiego tlenku, albo jeśli tlenek ten charakteryzuje się nie zadowalającymi właściwościami ochronnymi, wtedy tworzy się dodatkową warstwę zabezpieczającą w procesie wygrzewania termicznego. Stabilność rezystorów cienkowarstwowych można również polepszyć przez pokrycie ich tlenkiem anodowym, o ile jest to możliwe ze względu na rodzaj materiału rezystora /nie wszystkie materiały utleniają się anodowo/. W tym przypadku mniej istotne są takie właściwości tlenków anodowych jak stała dielektryczna i napięcie przebicia. Ważny jest natomiast współczynnik dyfuzji metalu i tlenu przez warstwę anodową oraz mechaniczna wytrzymałość tlenku. W przypadku warstw jednoskładnikowych, rodzaj formowanego tlenku anodowego można określić w sposób jednoznaczny. Jeśli warstwy są wieloskładnikowe nie można przewidzieć, jakimi właściwościami będzie się charakteryzował wytworzony na ich bazie tlenek anodowy.

Z punktu widzenia zastosowania anodyzacji do zabezpie-

czenia rezystorów, metoda ta była przedmiotem badań w przypadku cienkich warstw tantalum i jego stopów. Wydaje się, że podobnie jak w przypadku tantalum, dodatek aluminium do tytanu może dodatnio wpłynąć na właściwości zabezpieczające warstwę pasywnej. Poprawi się przez to stabilność rezystorów we wszystkich tych przypadkach, w których dyfuzja poprzez warstwę pasywną jest głównym mechanizmem starzeniowym.

Proces utleniania anodowego stosowano w nielicznych przypadkach jako metodę badawczą do określenia współczynnika dyfuzji w układzie Ti-Al [42] oraz do oceny zawartości tlenu w nanoszonych próżniowo warstwach tantalum [138].

Ponieważ anodyzacja warstw rezystywnych stwarza możliwość poprawienia stabilności i zwiększenia rezystywności, autorka postanowiła wykorzystać tę metodę do zabezpieczania rezystorów opartych na bazie stopu tytan-aluminium. Dotychczas nie wiadomo, jaki jest udział tlenku Al_2O_3 w warstwach anodowych formowanych na stopie Ti-Al i dlatego należało wykonać analizę procesu utleniania elektrochemicznego z punktu widzenia jego parametrów, jak też i zależności od składu stopu.

Przebieg procesu anodyzacji metali można opisać opierając się na prawie Faradaya:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{J \cdot M}{2g \cdot z \cdot F} \quad (1)$$

- δ - grubość tlenku
- J - gęstość prądu anodyzacji
- F - stała Faradaya
- z - walencyjność utlenianego metalu
- t - czas
- g - gęstość tlenku
- M - ciężar cząstkowy tlenku

Należy przy tym założyć, że wydajność anodyzacji wynosi 100%. Oznacza to, że cały ładunek przeniesiony przez elektrolit bierze udział w formowaniu tlenku anodowego. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy składowa elektronowa prądu anodyzacji płynącego przez warstwę tlenku jest równa zeru. W tym przypadku

na powierzchni tlenek anodowy - elektrolit nie obserwuje się zjawiska wydzielania tlenu.

Badania procesu utleniania elektrochemicznego metali wykazały, że w procesie tym uczestniczą przede wszystkim jony metalu, które pod wpływem pola elektrycznego dyfundują przez narastającą warstwę anodową [60,105,73,17]. Za przyjęciem tego uproszczonego modelu przemawia również fakt, że promień jonowy kationów jest stosunkowo mały w porównaniu do tlenu: $r_{Al^{+3}} = 0,57 \text{ \AA}$, $r_{Ta^{+5}} = 0,68 \text{ \AA}$, $r_{Ti^{+4}} = 0,64 \text{ \AA}$, $r_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ [106]. Jednocześnie niektóre badania wskazują na to, że w procesie anodyzacji uczestniczą obok jonów metalu również jony tlenu [116,15,76,29,102,28]. Wiele kontrowersyjnych wniosków związanych z mechanizmem anodyzacji metali wynika prawdopodobnie z dużego wpływu warunków anodyzacji na strukturę i właściwości tlenków anodowych [105,1].

W zależności od zastosowania, proces anodyzacji prowadzi się przy stałej gęstości prądu lub przy stałym napięciu. Przy formowaniu warstwy anodowej prądem o stałej gęstości, przyrastająca grubość tlenku $d\delta$ powoduje zwiększenie się napięcia dU . Ogólnie przyjmuje się, że różniczkowe natężenie pola $E_d = \frac{dU}{d\delta}$ nie zmienia się ze wzrostem grubości warstwy anodowej [60]. Jednakże, w przypadku tytanu i aluminium zaobserwowano zwiększanie się E_d podczas formowania tlenku [93]. Jeśli założymy, że w pewnym zakresie napięcie $E_d = \text{const}$ to możemy napisać:

$$E_d = \frac{dU}{dt} \cdot \frac{dt}{d\delta} \quad (2)$$

$$\frac{dU}{dt} = E_d \cdot \frac{J \cdot M}{2 \cdot g \cdot z \cdot F} \quad (3)$$

Otrzymujemy więc proporcjonalną zależność między szybkością narostu napięcia na warstwie a gęstością prądu anodyzacji. Tak więc podczas anodyzacji stałą gęstością prądu, nachylenie krzywej $U = f(t)$ dla danego materiału powinno być również stałe.

W czasie utleniania elektrochemicznego tantalu i aluminium wielu autorów otrzymało prostoliniowe charakterystyki

anodyzacji [94,9,47,85,2,112]. Dla liniowej zależności $U_{ef}(t)$ znając kąt nachylenia prostej, można oszacować wartość gęstości formowanego tlenku. Stwierdzono, że gęstości warstwowych tlenków anodowych są zwykle mniejsze niż tlenków w materiale litym [34,60,47,104,8]. Na przykład dla anodowego Al_2O_3 w zależności od warunków utleniania gęstość zmienia się w granicach $g = 2,7 + 5 \times 10^{-3} \frac{kg}{m^3}$ [8,47,3,28].

Charakterystyki anodyzacji będą mniej jednoznaczne w przypadku utleniania stopów. Warstwy tlenkowe formowane na stopach mogą zawierać w różnych proporcjach tlenki obu metali wchodzących w skład stopu. Wyniki badań nad anodyzacją cienkowarstwowych materiałów stopowych podawane przez literaturę, dotyczą stopów opartych na bazie tantalu. Badano tlenki formowane na warstwach Ta-N, metodą łączącą technikę rozpylania z analizą Auger /Auger Electron Spectroscopy/ [116]. Autorzy udowadniają, że mechanizm anodowego utleniania Ta-N jest ten sam, co dla czystego tantalu. Jony tantalu i tlenu podczas procesu są ruchome, natomiast atomy azotu pozostają stacjonarne. W rezultacie przy powierzchni tlenek-elektrolit powstaje obszar Ta_2O_5 wolny od azotu. Na mechanizm anodyzacji nie miały wpływu zmiany strukturalne, które występowały ze wzrostem zawartości azotu w tantalu. Badano również tlenki anodowe wytworzone na warstwie Ta-Si i stwierdzono, że tlenek anodowy składał się z zewnętrznej warstwy Ta_2O_5 i wewnętrznej, którą stanowiła mieszanina tlenków Ta_2O_5 i SiO_2 [114]. Formowane na stopie Ta-Nb warstwy anodowe są bogate w tlenek Nb_2O_5 na powierzchni graniczącej z elektrolitem [139], podczas gdy dla Ta-Al otrzymano jednorodną mieszaninę obu tlenków [85]. Tak więc ruchliwość krzemu podczas anodyzacji wydaje się być mniejsza, niobu większa a aluminium prawie równa ruchliwości tantalu. Wyniki te wskazują na to, że drugi składnik w stopach tantalu ma decydujący wpływ na jakość uzyskiwanych tlenków anodowych.

Na temat tlenków anodowych formowanych na cienkich warstwach ze stopów tytanu, spotkano w literaturze niewiele informacji. Badano warstwę tlenkową wytworzoną na rozpylanych warstwach stopu tantal-tytan [104]. Okazało się, że tlenek składa się z jednorodnej mieszaniny Ta_2O_5 i TiO_2 , a około 3%

warstwy stanowi prawie czysty TiO_2 , który formuje się na granicy tlenek-elektrolit.

Anodowe utlenianie litych stopów tytanu prowadzi najczęściej do powstawania mieszaniny tlenków obu składników. Utlenianie elektrochemiczne stopów Ti-10% Al i Ti-9% Cr powoduje formowanie się warstw zawierających odpowiednio TiO_2 i Al_2O_3 oraz TiO_2 i Cr_2O_3 [3]. Stwierdzono również, że obecność Al i Cr w stopie jest powodem niestechiometryczności tlenków anodowych. Badano także warstwy anodowe na stopach Ti-Nb oraz Ti-Ni i okazało się, że składają się one z TiO_2 domieszkowanego jonami Nb^{+5} lub Ni^{+2} [103]. Inni autorzy stwierdzili, że warstwa anodowa na stopie Ti-50 at % Nb zawiera kationy obu metali, ale w innym stosunku niż w stopie, tzn. Nb:Ti = 6 : 1 [64].

Dla litego Ti-Al badano jedynie tlenki termiczne otrzymywane podczas wygrzewania w powietrzu i tlenie w zakresie 1073 + 1273 K. W przypadku utleniania w powietrzu, zewnętrzne warstwy tlenku na stopach 6,8,10,14 at % Al w tytanie składają się w głównej mierze z rutylu i z niewielkiej ilości fazy γ - Al_2O_3 [99]. Cienka warstwa tlenku γ - Al_2O_3 koncentruje się na granicy stop-tlenek i zmniejsza szybkość jego utleniania. Tłumaczy się to małym współczynnikiem dyfuzji tlenu w fazie γ - Al_2O_3 , która charakteryzuje się strukturą gęstego upakowania i małą stałą sieciową w porównaniu z rozmiarami atomu /jonu/ tlenu [66]. Przy badaniu mechanizmu utleniania związku międzymetalicznego TiAl /36 wt % Al/ stwierdzono, że w zależności od technologii otrzymywania próbki, przygotowania jej powierzchni oraz atmosfery utleniającej powstają różne tlenki [23]. Podczas utleniania w tlenie, na próbkach szlifowanych powstaje TiO_2 a na polerowanych Al_2O_3 . W przypadku wygrzewania w powietrzu powstaje rutyl, bez względu na historię próbki.

W niniejszej pracy, na podstawie analizy procesu utleniania elektrochemicznego, opracowano model struktury tlenków anodowych formowanych na stopie Ti-Al. W tym celu zdjęto charakterystyki utleniania anodowego cienkich warstw tytan-aluminium o różnych składach w zakresie 0 - 100 wt % Al. Przypuszczano, że badania te pozwolą na pełniejszą interpretację właściwości ochronnych warstw anodowych, wytwarzanych

na stopie Ti-Al.

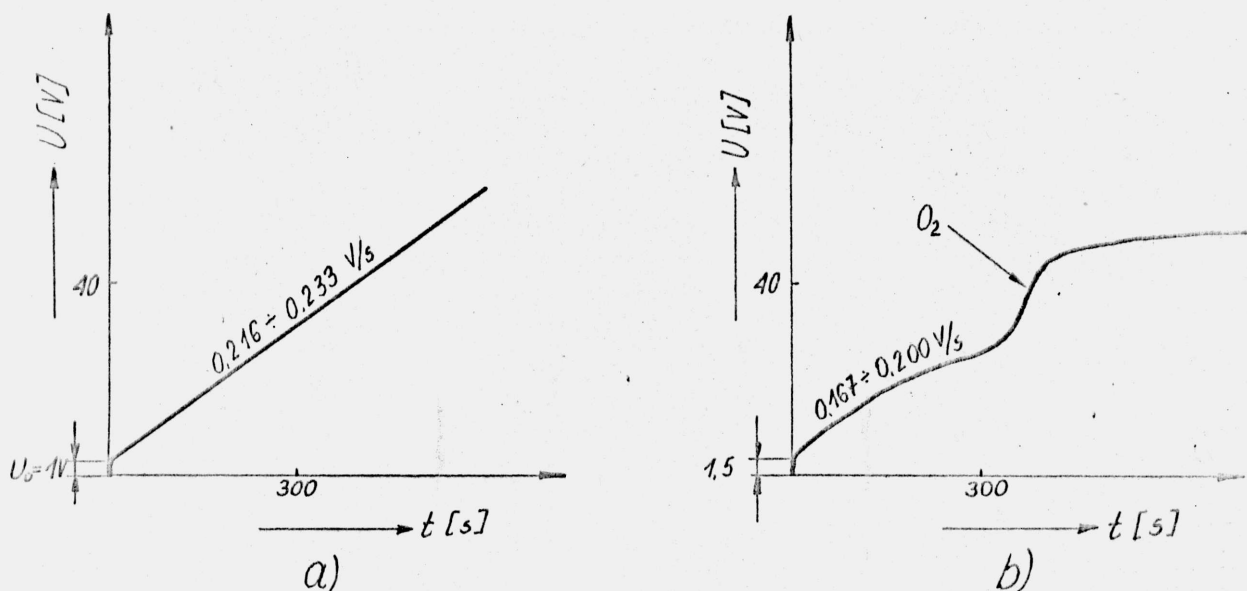
5.1. Wpływ składu naparowywanych warstw Ti-Al na przebieg procesu anodyzacji.

Próbki do anodyzacji / $\delta_{\text{sr}} = 100 \text{ nm}$ / otrzymywano metodą naparowywania próżniowego mieszaniny tytanu i aluminium o różnym składzie wagowym na szklane podłoża typu Corning 7059. Nanoszenie cienkich warstw odbywało się pod ciśnieniem $p = 5,32 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ($4 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$) a podłoża były ogrzewane do temperatury 513 K. Podawane dla warstw stopowych składy procentowe dotyczą mieszaniny tytanu oraz aluminium przygotowywanej do naparowywania. Proces utleniania prowadzony był w 17% roztworze pięcioboranu amonu w glikolu etylenowym, przy zachowaniu stałej gęstości prądu $J = 5 \text{ A/m}^2$, w temperaturze pokojowej. Utlenianie wykonywano przy stałej gęstości prądu anodyzacji, ponieważ zapewniało to jednorodność procesu z punktu widzenia przepływu reagentów. Jako katodę zastosowano blaszkę z tantalu o wysokiej czystości i dużej powierzchni.

Anodyzację prowadzono w zakresie napięć $0 + 100 \text{ V}$. Układ do zdejmowania charakterystyk napięciowo-czasowych został przetestowany. Sprawdzono, że zastosowana katoda, zmiana jej powierzchni oraz położenie względem utlenianej próbki i mieszanie elektrolitu, nie mają wpływu na charakter krzywych anodyzacji. Do zapisu zmian napięcia na komórcie elektrolitycznej w funkcji czasu, używano rejestratora X-t typu Riken-Denshi.

W pierwszym etapie badań wykonano utlenianie anodowe cienkich warstw tytanu i aluminium /rys. 5.1/.

W przypadku aluminium zależność $U = f(t)$ jest linią prostą o nachyleniu $0,216 + 0,233 \frac{\text{V}}{\text{s}}$. Początkowy skok napięcia $U_0 = 1 \text{ V}$ jest wynikiem istnienia warstwy pasywnej na aluminium, rezystancji elektrolitu oraz potencjałów granicznych w komórce elektrolitycznej. Anodyzacja tytanu przebiega w sposób bardziej skomplikowany. W zależności od warunków nanoszenia cienkiej warstwy, charakter przebiegu $U = f(t)$ przy $J = \text{const}$ może być różny.



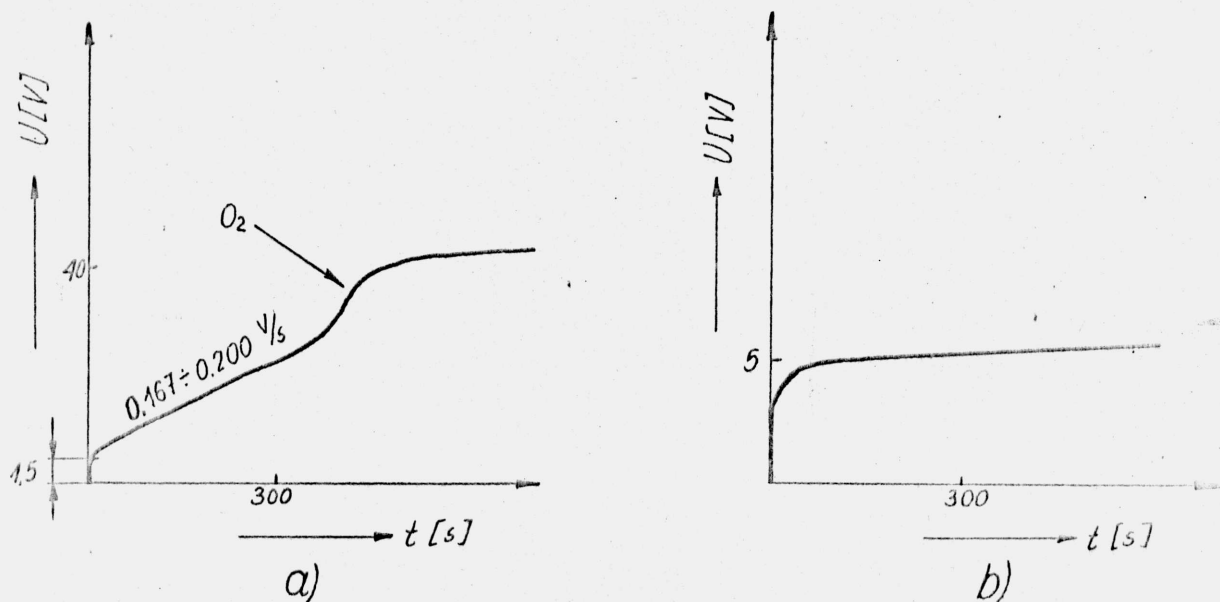
Rys. 5.1. Przebieg krzywych $U = f(t)$ dla stałej gęstości prądu anodyzacji $J = 5 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$
 a/ dla warstwy aluminium,
 b/ dla warstwy tytanu.

Tłumaczy się to dużą łatwością adsorbowania i wiązania tlenu przez tytan. W omawianym przypadku nie otrzymujemy już linii prostej, tak jak dla aluminium. Na początku anodyzacji nachylenie krzywej $U = f(t)$ wynosi $0,167 \div 0,200 \frac{\text{V}}{\text{s}}$, następnie maleje aby po ponownym szybkim wzroście spaść prawie do zera. W momencie oznaczonym na wykresie strzałką, na anodzie pojawiają się liczne pęcherzyki tlenu. Jest to równoznaczne ze spadkiem efektywności procesu utleniania i wzrostem składowej elektronowej prądu anodyzacji.

Starzenie termiczne warstw aluminium przez kilka godzin w 573 K nie ma wpływu na przebieg procesu, z wyjątkiem wzrostu początkowego skoku napięcia U_0 . Starzenie tytanu powoduje, że warstwa przestaje się utleniać anodowo. Po włączeniu polaryzacji, na warstwie odkłada się napięcie $U_0 = 5 \div 6\text{V}$ i pozostaje prawie niezmiennie w czasie. Towarzyszy temu wydzielanie się pęcherzyków tlenu na badanej próbce.

W następnym etapie badań wykonano utlenianie elektrochemiczne warstw stopowych o różnych składach wagowych. Anodyzacja

stopu o zawartości 9 oraz 16,6 wt % Al w tytanie, przebiega identycznie jak dla cienkich warstw tytanu /rys. 5.2/.

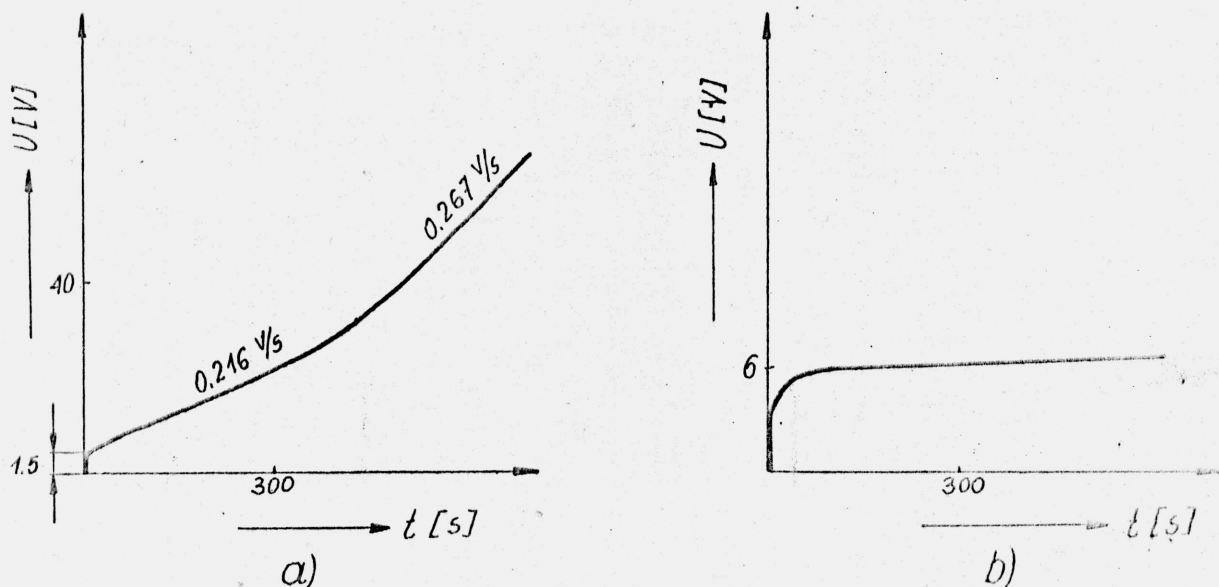


Rys. 5.2. Przebieg anodyzacji warstw Ti-9 oraz 16,6 wt % Al przed/a/ i po starzeniu termicznym 573 K/46 godzin /b/, przy stałym prądzie anodyzacji $J = 5 \text{ A/m}^2$.

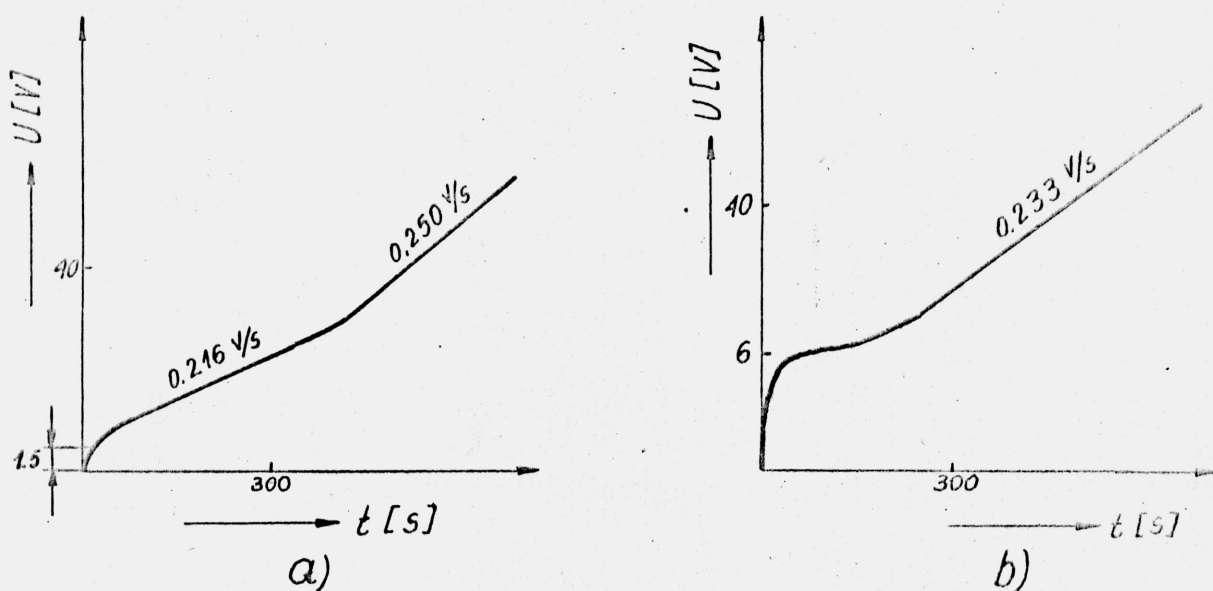
Po starzeniu stopów w 573 K przez 46 godzin efektywność procesu anodyzacji maleje prawie do zera.

Dla stopów o większej zawartości aluminium, otrzymane zależności kształtują się odmiennie. Dla niewygrzewanych warstw Ti-23 wt % Al w początkowym etapie utleniania nachylenie krzywej wynosi $0,216 \frac{\text{V}}{\text{s}}$, potem po dość szerokim obszarze przejściowym wzrasta do $0,267 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ /rys. 5.3/. W czasie anodyzacji nie zauważono wydzielania się tlenu na anodzie, co zasadniczo różni ten przypadek od poprzednio przedstawionych.

Po starzeniu termicznym krzywa anodyzacji ma ten sam charakter jak w przypadku warstw o małej zawartości aluminium. Podczas anodyzacji cienkich warstw ze stopów Ti-28,6; 37,5; 44,4 wt%Al, nie zauważono zjawiska wydzielania się pęcherzyków tlenu. Dla próbek niestarzonych otrzymano prawie linię prostą z niewielką zmianą nachylenia /rys. 5.4./.



Rys. 5.3. Charakterystyki napięciowo-czasowe utleniania anodowego stopu Ti-23 wt % Al, przy $J = 5 \text{ A/m}^2$ przed /a/ i po starzeniu 573 K/46 godz. /b/



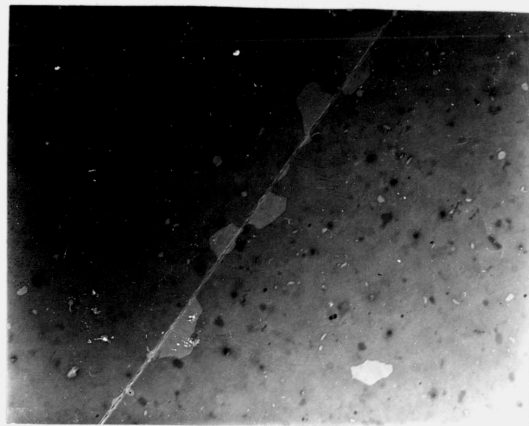
Rys. 5.4. Charakterystyki anodyzacji warstw Ti-28,6; 37,5; 41; 44,4 wt % Al przy $J = 5 \text{ A/m}^2$ przed /a/ i po starzeniu termicznym w 573 K/46 godz. /b/

Charakterystyki zdejmowane dla warstw po starzeniu, uwidoczniły nowe zjawisko w procesie anodyzacji. W początkowym etapie utleniania, napięcie na warstwie utrzymuje się na stałym poziomie przez około jedną minutę. Po upływie tego czasu anodyzacja przebiega dalej w sposób niezaburzony i jest podobna do przypadku otrzymanego dla cienkich warstw aluminium. Charakterystyki napięciowo-czasowe zdejmowane dla warstw Ti-60 oraz 80 wt % Al są liniami prostymi o nachyleniu $0,233 \frac{V}{s}$. Starzenie termiczne nie ma w tym przypadku żadnego wpływu na przebieg procesu anodyzacji.

5.2. Badanie mikrostruktury warstw anodowych [143]

Strukturę i skład fazowy warstw anodowych formowanych na naparowywanych warstwach aluminium, tytanu i ich stopów zbadano metodami rentgeno-elektronograficznymi /p.2.4/. Do badań na mikroskopie elektronowym warstwy zdejmowano z podłoża szklanego /Corning 7059, kwarc/ metodą odlepiania na żelatynie.

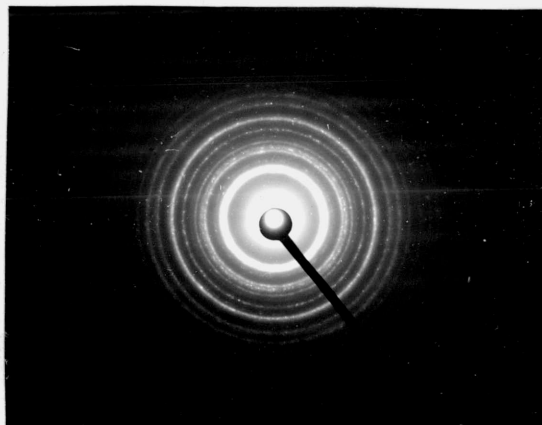
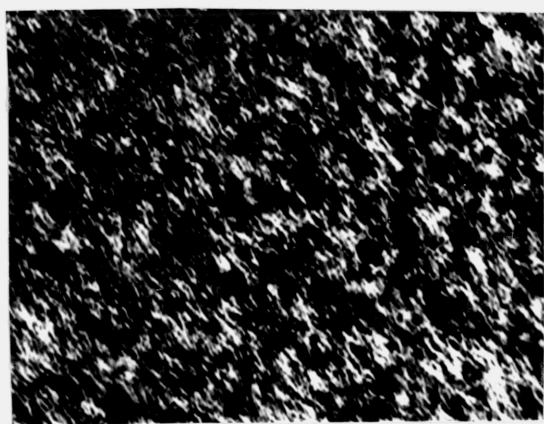
Obraz mikroskopowy warstwy anodowej formowanej na aluminium przedstawia rys. 5.5.



Rys. 5.5. Obraz mikroskopowy warstwy anodowej formowanej na aluminium.
Powiększenie 14300x

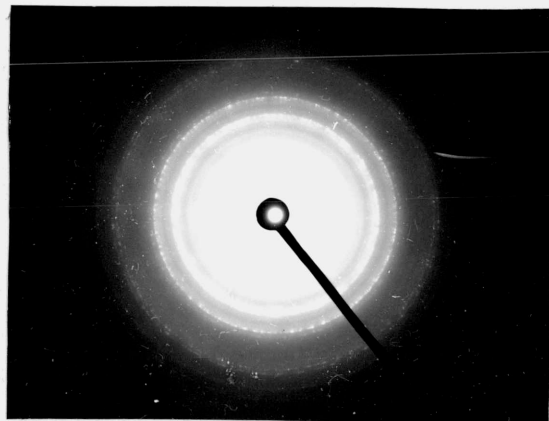
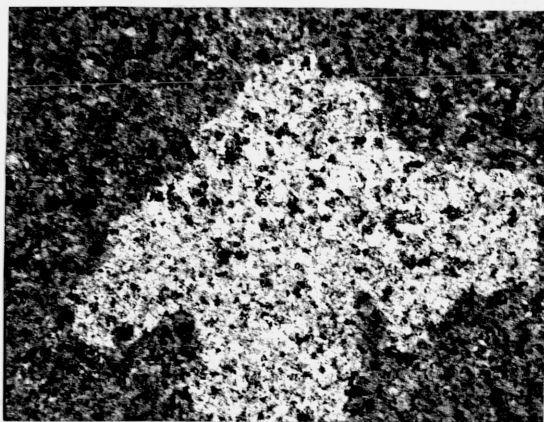
Warstwa na strukturę bezpostaciową z wtrąceniami ziaren Al. Na dyfraktogramie rentgenowskim widoczna była tylko jedna słaba linia o wskaźnikach (111) metalicznego aluminium na tle bezpostaciowym. Podobne wyniki otrzymano dla warstwy anodowej na kwarcu. Uzyskano bardzo silną linię (111) oraz słabą (222) od ziaren Al. Występowanie tych linii wskazuje na duży stopień uprzywilejowanej orientacji krystalitów aluminium kierunkiem [111] do podłoża.

Badania elektronograficzne utlenionych anodowo warstw tytanu /na szkło/ wskazują na to, że warstwa ta składa się z mieszaniny rutylu oraz anatazu /rys. 5.6/. Są to odmiany polimorficzne TiO_2 , obydwie o strukturze tetragonalnej. Na dyfraktogramach rentgenowskich nie udało się stwierdzić linii dyfrakcyjnych tlenków tytanu ani też tytanu metalicznego. Wynika z tego, że krystality faz tlenkowych widocznych elektronograficznie są mniejsze niż 20 nm.



Rys. 5.6. Obraz mikroskopowy i dyfraktogram elektronowy warstwy anodowej formowanej na tytanie. Powiększenie 52500x

Na mikrografii elektronowej warstw anodowych formowanych na stopie Ti-16,6 wt % Al /na szkło/ widoczna jest drobnoziarnista budowa tlenku /rys. 5.7/. Na podstawie dyfraktogramu elektronowego obliczono wartości odstępów międzypłaszczyznowych d_{hkl} . Nie wykazują one zadawalającej zgodności z żadną z odmian polimorficznych tlenków tytanu, a także tlenków aluminium. Na rentgenowskich obrazach dyfrakcyjnych nie udało się wyodrębnić linii od faz krystalicznych z intensywnego bezpostaciowego tła.



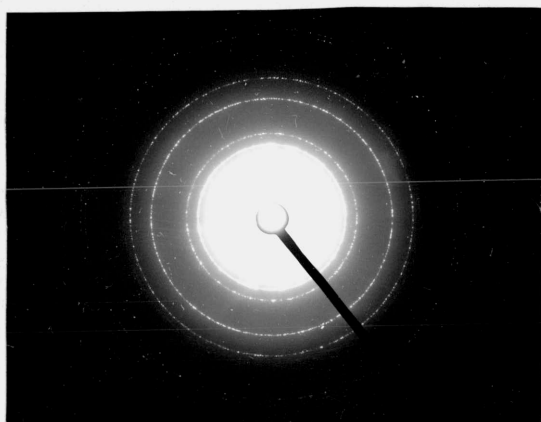
Rys. 5.7. Obraz mikroskopowy i dyfraktogram elektronowy warstwy anodowej formowanej na stopie Ti-16,6 wt%Al /skład materiału wyjściowego/. Powiększenie 26000x.

Obraz mikroskopowy utlenionej anodowo warstwy Ti-60 wt % Al wykazuje dwa obszary: bezpostaciowy i krystaliczny /rys. 5.8/. Obszar bezpostaciowy zawiera drobne krystality rzędu 30 ± 50 nm, które na podstawie dyfraktogramu elektronowego zidentyfikowano jako metaliczne aluminium. Na dyfraktogramie rentgenowskim zaobserwowano jedną słabą linię o wskaźnikach (111) roztworu stałego tytanu w metalicznym aluminium.

Podsumowanie:

1. Anodowe utlenianie warstw aluminium, które pierwotnie wykazywały duży stopień stekstrowania /orientacja [111]/ nie prowadzi do całkowitego ich utleniania. W bezpostaciowych warstwach anodowych stwierdzono obecność krystalitów Al, które wykazują teksturę włóknistą kierunkiem [111] prostopadle do szklanego /kwarcowego/ podłoża. Wynik ten można wyjaśnić lokalną

nierównomiernością wzrostu grubości warstwy anodowej na cienkich warstwach metalicznych. Ponieważ w końcowej fazie anodyzacji ziarna aluminium tracą kontakt galwaniczny z anodą, na granicy z podłożem pozostają nie utlenione wyspy Al.



Rys. 5.8. Obraz mikroskopowy i dyfraktogram elektronowy warstwy formowanej na stopie Ti-60 wt % Al /skład materiału wyjściowego/. Powiększenie 36400x

2. Anodowe utlenianie warstw tytanu prowadzi do powstania drobnoziarnistej /średnica ziaren 20 nm/ mieszaniny rutylu i anatazu. Brak linii metalicznego tytanu zarówno na elektronogramach jak i rentgenogramach przemawia za całkowitym utlenieniem pierwotnej metalicznej warstwy.
3. Utleniane anodowo warstwy stopu Ti-Al są bezpostaciowe. Ze wzrostem zawartości aluminium w utlenianej warstwie, na granicy z podłożem pozostają nie utlenione wyspy Al lub roztworu stałego tytanu w aluminium.

5.3. Analiza wyników.

W analizie krzywych anodyzacji $U = f(t)$ założono, że w procesie narostu tlenku na warstwie aluminium, uczestniczą w głównej mierze jony metalu. Stosowanie tego założenia dla

anodyzacji tytanu jest kontrowersyjne. Wielu autorów badających proces utleniania anodowego litego tytanu sądzi, że w formowaniu warstwy tlenkowej obok jonów metalu uczestniczą również jony tlenu [1]. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że tlenek anodowy tytanu przebiega się w trakcie procesu anodyzacji /w szerokim zakresie napięć/, co może mieć wpływ na wzrost udziału jonów tlenu i elektronów w prądzie anodowym. Przebiecie tlenku objawia się zmianami nachylenia krzywej anodyzacji lub w uwalnianiu się tlenu. Proces ten związany jest z częściowym rozpuszczeniem się tlenku, przemianami fazowymi /m.in. rekryształizacją/ lub mechanicznymi efektami - pęknięciami tlenku, które są spowodowane wewnętrznymi naprężeniami. Niektórzy autorzy sądzą, że główną rolę odgrywa tu mechaniczne ciśnienie wywierane przez pole elektryczne, które w przypadku anodyzacji jest duże $/E \approx 10^{+8} + 10^9 \text{ V/m}/[1]$. Zjawisko zmiany nachylenia krzywej anodyzacji oraz uwalnianie się tlenu zaobserwowano w niniejszej pracy, podczas utleniania cienkich warstw tytanu i stopów Ti-Al o małej zawartości aluminium.

Wiele danych literaturowych wskazuje na to, że w przypadku stopów jony obu metali nie muszą uczestniczyć w jednakowym stopniu w prądzie anodyzacji. Tłumaczy się to między innymi różnicami w ładunku poszczególnych kationów. Do dzisiaj nie ma jednolitego poglądu na temat, jaki ładunek niesą z sobą kationy anodyzowanych metali [60]. Oszacowano, że jeżeli różnica ładunków wynosi $q_1 - q_2 = 1$, to stosunek wartości prądów obu rodzajów nośników jest równy $\frac{i_1}{i_2} = 8,5$. Wobec tego zrozumiałe

jest powstawanie warstwowych tlenków anodowych na stopach, sygnalizowane przez wielu autorów. Jeśli założylibyśmy, że uczestniczące w procesie anodyzacji stopowych warstw Ti-Al jony tytanu są czterowartościowe a aluminium trójwartościowe, wtedy w myśl tej teorii warstwa tlenkowa powinna składać się przede wszystkim z tlenku tytanu.

Na podstawie danych literaturowych i analizy charakterystyk anodyzacji, podjęto próbę opracowania modelu procesu utleniania warstw Ti-Al, który tłumaczyłby wpływ wygrzewania na przebieg anodyzacji. W przeprowadzonym rozumowaniu zakłada się, że efektywność procesu wynosi 100%.

Anodyzacja nie wygrzewanego wcześniej stopu o małej zawartości Al, polega prawdopodobnie na dyfuzji jonów tytanu /w przeważającej ilości/ przez warstwę tlenku w kierunku granicy tlenek-elektrolit. Wniosek ten sformułowano na podstawie faktu, że charakterystyki anodyzacji mają w tym przypadku identyczny przebieg jak dla warstw tytanu. Badania strukturalne wykazały, że tlenek anodowy na tytanie ma strukturę rutylu i anatazu [143]. Proces narastania TiO_2 przebiega tak długo aż nie wystąpi przebicie, które zmniejsza natężenie pola elektrycznego na warstwie anodowej. Jeśli rozpatrywane próbki wygrzejemy w powietrzu /573 K/46 h/, to na ich powierzchni powstaje warstwa tlenkowa, która składa się zasadniczo z rutylu [142,99,54]. Wygrzana warstwa Ti-Al nie chce się utleniać elektrochemicznie. Towarzyszy temu wydzielanie się pęcherzyków tlenu i zmniejszenie się nachylenia krzywej $U = f(t)$ prawie do zera. Można to tłumaczyć powstaniem tlenku termicznego o grubości, wystarczającej do powstania przebicia omawianego materiału stopowego po przyłożeniu polaryzacji.

Dla warstw o dużej zawartości aluminium nie starzonych termicznie, proces anodyzacji przebiega pod wpływem pola elektrycznego, które wymusza ruch przede wszystkim jonów Al^{+3} , przez warstwę narastającego tlenku. Wniosek ten można motywować takim samym charakterem krzywych $U = f(t)$ zarówno dla warstw aluminium jak i dla omawianych warstw stopowych. W przypadku tlenku anodowego formowanego na aluminium, stwierdzono istnienie bezpostaciowego Al_2O_3 [7,143]. Przebicie warstw tlenkowych nie wystąpiło w stosowanym zakresie napięć. Tlenek termiczny na opisywanych próbkach składa się z rutylu i fazy $\gamma - Al_2O_3$, która koncentruje się na granicy stop-tlenek [99,54]. Grubość jej rośnie z zawartością aluminium w tytanie. Stwierdzono, że warstwa stopu bogatego w Al pokryta tlenkiem termicznym utlenia się anodowo. Dzieje się to prawdopodobnie dzięki istnieniu cienkiej warstwy termicznego $\gamma - Al_2O_3$, na której odkłada się większa część napięcia polaryzacji. W wyniku tego istnieje duże pole elektryczne, które wymusza ruch jonów metalu przez tlenek aluminium. Jednocześnie występuje prawdopodobnie migracja jonów tlenu przez zewnętrzną warstwę przebitego TiO_2 . Zjawisko opóźnienia momentu, od którego napięcie narasta liniowo w czasie można

tłumaczyć tym, że jony Al^{+3} /migrujące w przewodzie/ znajdują się na granicy Al_2O_3 term.- TiO_2 term. szybciej, niż zdążą przedyfundować jony O^{-2} przez przebitą warstwę TiO_2 term. Reakcja utleniania może bowiem nastąpić wtedy, gdy jonu obu rodzajów będą z sobą w kontakcie, a prawdopodobieństwo, że kationy Al^{+3} dotrą do powierzchni graniczącej z elektrolitem jest niewielkie, z powodu małego natężenia pola na przebitym TiO_2 .

Przy tak przyjętym modelu utleniania, warstwa anodowa na stopie Ti-Al z większą zawartością Al niż 28 wt % może się formować pod termicznie utworzonym tlenkiem tytanu, a nie jak zakłada się w ogólnym modelu na granicy z elektrolitem. Podobne zjawisko stwierdzono również w przypadku anodyzacji litego tytanu utlenionego termicznie [12]. Zaproponowany model zgadza się z wynikami otrzymanymi dla anodowego utleniania dwuwarstwy Al- TiO_2 [50]. Autorzy twierdzą, że w wyniku anodyzacji formuje się Al_2O_3 pod warstwą TiO_2 .

W ramach niniejszej pracy wykonano badania uzupełniające zdejmując charakterystyki anodyzacji $U = f(t)$ dla dwuwarstw metalicznych Ti-Al oraz Al-Ti. W przypadku gdy warstwa tytanu znajdowała się na aluminium, tzn. graniczyła z elektrolitem, uzyskano krzywe utleniania podobne jak dla warstw tytanu. Poza tym, nie udało się całkowicie utlenić tak spreparowanej próbki. Wynika stąd, że formująca się warstwa tlenku TiO_2 ulegała przebicciu, co uniemożliwiało anodyzację aluminium leżącego pod tytanem. Gdy zamieniono kolejność naparowywania warstw i z elektrolitem graniczyła warstwa aluminium, tlenek anodowy formował się bez przeszkód aż do całkowitego utlenienia dwuwarstwy. W czasie procesu zaobserwowano zmianę koloru utlenianej próbki, co wskazywało na całkowite utlenienie warstwy aluminium. Korelowało to z przebiegiem krzywej $U = f(t)$, która w początkowym etapie miała nachylenie jak dla warstw Al a po zmianie koloru próbki nachylenie malało. Można więc powiedzieć, że jeżeli na powierzchni próbki graniczącej z elektrolitem tworzy się Al_2O_3 , to warstwa metalu leżąca pod spodem utlenia się dzięki istnieniu dużego pola elektrycznego, które wymusza ruch jonów. Natomiast jeżeli od strony elektrolitu powstaje warstwa TiO_2 , to zjawiska związane z przebicciem elektrycznym tego tlenku uniemożliwiają dalszą anodyzację. Wszystkie te spostrzeżenia potwierdzają

słuszność przyjętego modelu utleniania anodowego warstw tytan-aluminium.

W celu porównania właściwości warstw anodowych formowanych na warstwach aluminium oraz tytanu z danymi literaturowymi, oszacowano gęstość tlenków. Do obliczeń zastosowano wzór (3) zakładając, że

- pole różniczkowe E_d jest stałe w zakresie stosowanych napięć anodyzacji,
- powstający tlenek jest jednorodny,
- wydajność procesu anodyzacji wynosi 100%,
- ładunek jonu metalu jest równy jego walencyjności,
- zmiany napięcia są proporcjonalne do czasu formowania tlenku.

Dla warstw aluminium otrzymano w wyniku eksperymentów $\frac{dU}{dt} = 0,216 \pm 0,233 \frac{V}{s}$. Pole różniczkowe dla napięć anodyzacji w zakresie 10 ± 40 V wynosi $7,3 \cdot 10^8 \frac{V}{m}$ [93]. Podstawiając do wzoru powyższe wartości otrzymano gęstość tlenku anodowego formowanego na Al: $g = 2,75 \pm 2,97 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{m^3}$, przy czym gęstość korundu wynosi $g_{Al_2O_3} = 3,9 \pm 4 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{m^3}$.

Analogiczne obliczenia wykonano dla tlenku anodowego wytworzonego na tytanie zakładając: $E_d = 5,46 \cdot 10^8 \frac{V}{m}$ [93], $\frac{dU}{dt} = 0,167 \pm 0,200 \frac{V}{s}$ i otrzymano $g = 2,83 \pm 3,4 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{m^3}$, przy czym gęstość rutylu wynosi $g_{TiO_2} = 4,2 \pm 4,4 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{m^3}$. Oszacowane gęstości tlenków anodowych są mniejsze niż dla litych materiałów i pozostają w zgodzie z wartościami podawanymi przez wielu autorów. Obniżenie gęstości może być spowodowane tym, że narastająca warstwa anodowa nie jest jednorodna i może się składać z mieszaniny wielu tlenków. Poza tym, właściwości warstw anodowych silnie zależą od warunków anodyzacji. Dokładne sprecyzowanie tych warunków w korelacji z właściwościami warstwy anodowej, pozwoliłoby na ustalenie modelu procesu utleniania bardziej zbliżonego do rzeczywistości.

Podsumowując można stwierdzić, że dla warstw Ti-Al o zawartości aluminium większej niż 30 wt %, tlenek anodowy składa się w większej części z Al_2O_3 , a proces anodyzacji przebiega tak jak dla warstw aluminium.

Dla warstw o mniejszej zawartości aluminium, dominującym tlenkiem w warstwie anodowej jest TiO_2 . Tak więc z punktu widzenia zabezpieczeń rezystorów cienkowarstwowych Ti-Al, korzystniejsze są składy bogate w aluminium. Jednocześnie należy stwierdzić, że ze względu na właściwości elektryczne warstwy Ti-Al bogate w aluminium nie są optymalne. Wyciągnięte wnioski zostały potwierdzone przez pomiary stabilności warstw Ti-16,6 wt % Al, pokrytych tlenkiem anodowym o różnej grubości /p.2.3/. Stwierdzono, że warstwa anodowa wytworzona na tym stopie nie poprawia w sposób wyraźny stabilności rezystorów. Potwierdza to wniosek oparty na analizie krzywych anodyzacji $U = f(t)$, że tlenek anodowy formowany na stopie Ti-Al o małej zawartości aluminium, nie ma dobrych właściwości zabezpieczających.

Omówiona w pracy korelacja charakteru krzywych anodyzacji $U = f(t)$ z właściwościami tlenków anodowych, może być w pełni wykorzystana w przypadku stopu, którego składniki podobnie jak dla Ti-Al różnią się wyraźnie pod względem przebiegu procesu utleniania elektrochemicznego.

6. WNIOSKI KOŃCOWE

Przedstawiona praca składa się z pięciu rozdziałów w których opisano kolejno:

- otrzymywanie stopów tytan-aluminium metodą naparowywania, rozpylania oraz wygrzewania dwuwarstwy metalicznej w podwyższonych temperaturach,
- zastosowanie metody utleniania elektrochemicznego do badania właściwości warstw anodowych formowanych na stopach tytan-aluminium.

Każdy rozdział zawiera opis technologii, pomiarów oraz interpretację wyników. Szeroki zakres badań strukturalnych i elektrycznych pozwolił na określenie przydatności warstw tytan-aluminium do wykonywania rezystorów oraz dwuwarstwy składającej się z tych metali do otrzymywania elementów przewodzących i kondensatorów.

Zadania technologiczno-badawcze wykonane w pracy pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Dodatek aluminium do tytanu spełnił oczekiwaną rolę w sensie wytworzenia na stopie warstwy pasywnej o małym współczynniku dyfuzji tlenu i metalu. Otrzymane wyniki wskazują na to, że tą drogą można uzyskać warstwy rezystywne o bardzo dużej stabilności. Przy odpowiednio ustalonych parametrach procesu technologicznego, można otrzymać dla warstw Ti-16,6 wt%Al stabilność termiczną lepszą niż 0,1% w warunkach 1000h/373K. Analiza właściwości warstw Ti-Al otrzymanych różnymi technologiami wykazała, że obok aluminium również takie domieszki jak tlen i azot wbudowując się w warstwę / w zakresie rozpuszczalności w fazie stałej / zwiększają stabilność stopu. Ponieważ istnieje duże zapotrzebowanie przemysłu na stabilne wysokorezystywne warstwy, celowe byłoby wykonanie badań warstw otrzymywanych przez rozpylanie materiału Ti+Al w atmosferze tlenu.
2. Stop tytan-aluminium posiada cechy materiału niskorezystywnego i charakteryzuje się w zależności od technologii nanoszenia rezystywnością $\rho = 100 \pm 250 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, temperaturowym współczynnikiem rezystancji $TWR < \pm 250 \text{ ppm/K}$, przy grubości warstw rzędu 90 nm. Właściwości te pozwalają na realizację warstw o rezystancji na kwadrat w zakresie $5 \pm 20 \Omega / \text{kw}$.

Istnieje wprowadzić możliwość otrzymania warstw o rezystancji na kwadrat mniejszej niż $5 \Omega / \text{kw}$, ale jest to połączone z większą wartością temperaturowego współczynnika rezystancji / $\text{TWR} \approx 250 \text{ ppm/K}$ /. Celowość stosowania takiego materiału rezystywnego sprowadzałaby się jedynie do przypadków specjalnych.

3. Naparowywany stop tytan-aluminium wykazuje ciekawe właściwości strukturalne w porównaniu z materiałem litym. W zależności od zawartości aluminium w tytanie uzyskano warstwy o różnej strukturze. Warstwy naparowane z mieszaniny Ti-10wt%Al składają się z krystalitów roztworów stałych, opartych na sieci regularnej aluminium oraz na sieci heksagonalnej tytanu. Podstawowym składnikiem warstw naparowanych z materiału wyjściowego o składzie Ti-16,6wt%Al jest roztwór stały tytanu w aluminium o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Po przez odparowanie mieszaniny Ti-60wt%Al uzyskano warstwy składające się z krystalitów o strukturze aluminium/f.c.c./ oraz ziaren związku TiAl_3 . Badania składu chemicznego i fazowego naparowywanych warstw Ti-Al wykazały, że:

- skład materiału wyjściowego nie został odtworzony w cienkich warstwach. Nastąpiło ok. 2,5-krotne wzbogacenie warstw w aluminium,
- rozpuszczalność tytanu w aluminium jest dużo większa, niż wskazuje na to diagram fazowy. Jest to prawdopodobnie spowodowane specyficznymi warunkami nanoszenia cienkich warstw Ti-Al.

4. Optymalne parametry rezystywne uzyskano dla drobnokrystalicznych warstw Ti-16,6wt%Al w zakresie roztworu stałego.
5. Dwuwarstwa tytan-aluminium wykazuje zadawalające właściwości jako materiał przewodzący, jeśli temperatura wygrzewania nie przekracza $T_{st} = 573 \text{ K}$. Proces stopowania w układzie Ti-Al silnie zależy od temperatury, czasu wygrzewania oraz od warunków nanoszenia dwuwarstwy. Znajomość tego zagadnienia jest niezwykle ważna w przypadku stosowania tytanu jako warstwy podkładowej do aluminium / ścieżki przewodzące w elementach półprzewodnikowych, obwodach monolitycznych i hybrydowych /.
6. Analiza charakterystyk anodyzacji $U=f/t/$ przy $J=\text{const}$ wykazała, że właściwości powłok tlenkowych formowanych na stopach tytan-aluminium zależą od składu utlenianego materiału.

Z punktu widzenia zabezpieczania rezystorów przed wpływem czynników zewnętrznych, najkorzystniejsze są składy bogate w aluminium.

Badania strukturalne wykazały, że tlenek anodowy wytwarzany na warstwach Ti-Al o zawartości aluminium większej niż 30wt% / skład materiału odparowywanego / jest bezpostaciowy. Jednocześnie proces anodyzacji charakteryzuje się szerokim zakresem liniowej zależności $U=f/t$. W przypadku warstw Ti-Al bogatych w tytan, tlenek anodowy składa się z mieszaniny rutylu i anatazu, które pogarszają właściwości ochronne tlenkowej powłoki.

7. Tytan może być stosowany jako warstwa podkładowa, poprawiająca przyczepność dolnej elektrody aluminiowej struktury $Al-Al_2O_3-Me$. Ze względu na ograniczony liniowy zakres anodyzacji tytanu, warstwa ta nie była dotychczas stosowana jako podkładowa. W pracy wykazano, że można tak dobrać warunki wytworzenia dwuwarstwy Ti-Al, że otrzymana w ten sposób warstwa stopowa będzie charakteryzować się szerokim liniowym zakresem anodyzacji. Jest to dużym osiągnięciem pracy, ponieważ tak wykonana struktura pojemnościowa może być zastosowana w układach hybrydowych.

Obecnie istnieje duże zapotrzebowanie przemysłu na kondensatory cienkowarstwowe dla układów hybrydowych. W związku z tym celowe jest rozszerzenie badań w kierunku zastosowania dwuwarstwy tytan-aluminium jako materiału wyjściowego, do otrzymywania kondensatorów o polepszonych właściwościach w porównaniu z konwencjonalnymi strukturami $Al-Al_2O_3-Me$. W tym celu należy:

- zbadać właściwości elektryczne i mechaniczne dwuwarstwy Ti-Al o grubej warstwie aluminium / kilka mikrometrów /,
- określić właściwości warstw anodowych w szerokim zakresie częstotliwości.

DODATEK 1

Tabela D-1. Właściwości tlenków tytanu i aluminium w materiale litym.
[66,79,106,127]

właściwość	Al_2O_3	TiO	Ti_2O_3	Ti_3O_5	TiO_2
Struktura	α : heksagonalna β : heksagonalna η : regularna	regularna (NaCl)	heksag. ($\alpha-Al_2O_3$)	monoklinowa (jednostkowa)	rutyl: tetragonalna anataz: tetragonalna brukit: rombowy
Stałe sieciowe [$\times 10^{-10}m$]	α : $a=0,4158$ $c=1,2991$ β : $a=0,564$ $c=2,265$ η : $a=0,790$	$a=0,4162$	$a=0,516$ $c=1,357$	$a=0,9757$ $b=0,3802$ $c=0,9452$	rutyl: $a=0,4594$ $c=0,2958$ anataz: $a=0,3703$ $c=0,951$ brukit: $a=0,5436$ $b=0,9166$ $c=0,5135$
gęstość [$\times 10^3 \frac{kg}{m^3}$]	3,97	4,93÷5,53			rutyl: 4,24 anataz: 3,84 brukit: 4,17
$-\Delta H_{298}^\circ$ [$\times 10^{-6} \frac{J}{Kmol}$] standardowe ciepło tworzenia	1675,557	518,744	1519,808	2456,396	rutyl: 941,611 anataz: 866,668
temperatura topnienia [K]	2319		2400	2450	rutyl: 2128
przewodnictwo cieplne [$W/m \cdot K$] (373K)	30,145				rutyl: 6,531
α [$\times 10^6 \frac{1}{K}$] rozszerzalność cieplna	8				8,19
praca wyjścia [$\times 10^{-19}J$]	7,75	4,78÷4,98			9,97
szerokość przerwy zabronionej [eV]	8 ÷ 11				2,8 ÷ 3,1
stała dielektryczna (293K)	10,5 ÷ 12,3				83 ÷ 170

DODATEK 2

Tabela D-2. Właściwości tytanu i aluminium w materiale litym.

właściwość	Al	Ti	literatura
liczba atomowa	13	22	11
masa atomowa	26,98	47,90	11
struktura elektronowa	$3s^2 3p^1$	$3d^2 4s^2$	11
typ sieci	fcc	α : hcp β : bcc	16
stała sieciowa [$\times 10^{-10}$ m]	4,0494	α : $a=2,950$ $c=4,683$ β : $a=3,313$	74,16,96
promień atomu [$\times 10^{-10}$ m]	1,43	1,46	106
promień jonu [$\times 10^{-10}$ m]	Al^{+3} : 0,57	Ti^{+4} : 0,64 Ti^{+2} : 0,80	106
gęstość [$\times 10^3 \frac{kg}{m^3}$]	2,7	α : 4,5 β : 4,32	16 24
rezystywność [$\times 10^{-8} \Omega m$]	2,72	53 ÷ 120	16,55,134
temp. topnienia [K]	932	1940	53
temp. parowania przy $p = 1,33 Pa$ [K]	1473	2000	53,55
rozszerzalność cieplna [$\times 10^{-6} \frac{1}{K}$]	24	8,5	16
praca wyjścia [eV]		4,09	127

S P I S L I T E R A T U R Y

- [1] Aladjem A.J., Mater.Sci. 8,5 1973 688-704
- [2] Andrejeva L.V., Elektrochimija, 7 1971 1698-1702
- [3] Andrejeva L.V., Proc. III Intern. Conf. Met. Corrosion 1966, Moskva 1969 464-472
- [4] Baglin J., Heurle F., Proc. 7-th Intern. Vac. Congr., Vienna 1977, 2127-2130
- [5] Balluffi R.W., Blakely J.M., Thin Solid Films, 25 1975 363-392
- [6] Beensh-Marchwicka G., Praca doktorska, Polit. Wr. Wrocław, 1976,
- [7] Berlicki T., Praca doktorska, Polit. Wr. Wrocław, 1974,
- [8] Bernard W.J., Cook J.W., J. Electrochem. Soc. 106,8 1959 643-646,
- [9] Berry R.W., Hall P.M., Harris M.T., Thin Film Technology, London 1968,
- [10] Berry R.W., Jackson W.H., Proc. Electr. Comp. Conf. Washington D.C. 1964 86
- [11] Blatt F.J. Fizyka zjawisk elektronowych w metalach i półprzewodnikach, PWN, W-wa, 1973,
- [12] Bogojavlenskij A., Tr. Kazan. Aviats. Inst. 108 1969 80
- [13] Borders J.A., Thin Solid Films, 19 1973 359-370
- [14] Bower R.W., Appl. Phys. Lett. 23,2 1973 99-101
- [15] Brambilla P., Cerofolini G.F. Thin Solid Films, 27 1975 1-15,

- [16] Brick R.M., Structure and Properties of Alloys, M. Graw-Hill Comp. 1965
- [17] Brown F., Mackintosh W.D., J. Electrochem. Soc. 120,8 1973 1096-1102,
- [18] Campbell D.S., Hendry B., Brit. J.Appl. Phys. 16 1965 1719-1725,
- [19] Campisano S.V., Foti G., Grasso F., Thin Solid Films, 19 1973 339-348,
- [20] Chang C.C., Thin Solid Films, 31 1976 265-273,
- [21] Chaplanov A.M., Lomovoy V.V., Proc. 7-th Intern. Vac. Congr. Vienna 1977 2087-2090,
- [22] Chopra L.K., Elektriceskie Javlenija v Tonkich Plenkach, Moskva, 1972,
- [23] Choundhury N., Graham H., Hinze J., Proc. Symp. Properties of High Temp. Alloys, 77-1,
- [24] Ciszewski A., Radomski T., Obróbka oraz Łączenie Tytanu i jego stopów WNT W-wa, 1968,
- [25] Coyne H.J., Tauber R.N., J. Appl. Phys. 39,12 1968 5585-5593,
- [26] Curran I.E., IEEE Trans. Parts Hybr. Pack, PHP 12,4 1976 304-309,
- [27] Danyluk S., Guire G.E., Thin Solid Films, 25,2 1975 483-489,
- [28] Davies J.A., Domeij B., J. Electrochem. Soc. 110,7 1963 849-852,
- [29] Davies J.A., Domeij B., J. Electrochem. Soc. 112,7 1965 675-680,
- [30] Debonte W.J., Poate J.M. Thin Solid Films, 25 1975 441-448,
- [31] Dembicka-Jellonkowa St., Zeszyty Nauk. Polit. Wr. 95 1964 3-13,

- [32] Dhere N.G., J. Vac. Sc. and Techn. 7,6 1970 588-592,
- [33] Dravnieks A., J. Electrochem. Soc. 100,3 1953 93-101,
- [34] Duckworth R.G., Thin Solid Films, 10 1972 337-353,
- [35] Duckworth R.G., Thin Solid Films, 26 1975 77-98,
- [36] Ebel M.F., Wagendristel A., Proc. 7-th Intern. Vac. Congr., Vienna, 1977 , 2149-2151,
- [37] Farhat E., Thin Solid Films, 29,2 1975 319-324,
- [38] Feinstein L.G., Gerstenberg D., Thin Solid Films, 10,1 1972 79-89,
- [39] Ferraris G.P., Thin Solid Films, 38,1 1976 21-33,
- [40] Fisher J.S., Proc. IEEE, Parts. Mat. Pack., Electronic Comp. Conf. 1968 272-280,
- [41] Gershinskii A.E., Khoromenko A.A., Phys. Stat. Sol. a 25 1974 645-651,
- [42] Gershinskii A.E., F.M.M., 32,5 1971 1104-1107 ,
- [43] Gerstenberg D., J. Electrochem. Soc. 113,6 1966 542-547,
- [44] Gjostein N.A., Surface Self-Diffusion in Metal Surfaces, Am. Soc. Met., 1973 241,
- [45] Glasson D.R., Jayaveera S.A.A., J. Appl. Chem. 18 1968 65-77,
- [46] Glazinov S., Titan v Promyslennosti, Moskva, 1961 , 5-30,
- [47] Goldstein R.M., Thin Solid Films, 5,1 1970 R11-R14,
- [48] Hall P.M., Morabito J.M., Poate J.M., Thin Solid Films, 33 1976 107-134,
- [49] Hall P.M., Morabito J.M., Panousis N.T., Thin Solid Films, 41 1977 341-361,
- [50] Hass G., Vacuum, 11,4 1952 331-345,

- [51] Holloway P.H., Amos D.E., J. Appl. Phys. 47,9 1976 3769-3775,
- [52] Huber F., Jaffe D., Proc. 21-st Electr. Comp. Conf., Washington D.C. 1971 198-204,
- [53] Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, New York, London, 1963,
- [54] Ingatov D.V., Kornilova Z.J., Metally 2 1972 204-209,
- [55] Ivanov-Esipovič H.K., Inženernyje Osnovy Plenocnoj Mikroelektroniki, Leningrad, 1968,
- [56] Jankowski B., Praca doktorska, Wrocław, 1974,
- [57] Jarzębski Z., Mrowec St., Półprzewodniki tlenkowe, WNT W-wa, 1969,
- [58] Jeremienko V.H., Titan i Ego Splawy, Kiev 1960, 288-307,
- [59] Jones D.E., Microel. Reliab. 5 1966 305-321,
- [60] Jung L., Anodnyje Oksidnyje Plenki, Energija, Leningrad, 1967,
- [61] Kaczyński J., Tytan., WNT W-wa, 1961,
- [62] Kalinowski L., Fizyka Metali, W-wa, 1970,
- [63] Kamo T., Yamazaki J., Nakamura M., Fujitsu Scientific and Techn. J. 1974 145-164,
- [64] Khoo S., Wood G., Whittle D., Electr. Acta, 16 1971 1703,
- [65] Kiotaka W., Jap. Patent kl. 62A222, Nr 51-10677, 10679, opubl. 06.04.76,
- [66] Kofstad P., Otklonemije ot Stechiometriji, Diffuzija i Elektroprovodnost v Prostrych Okislach Metallov, Moskva, 1975,
- [67] Kończak S., Zeszyty Nauk. Polit. Śląskiej, Nr 375, Gliwice, 1973,
- [68] Kornilov I., Pylaeva E., Dok.A.N. SSSR, Chimia, 161,4 1965 843-846,

- [69] Kotecki J., Rezystory, W.K.L., Warszawa, 1970,
- [70] Krikorian E., Sneed R.J., J. Appl. Phys. 37,10 1966 3674-3680,
- [71] Kumatsu K., Kuriki S., Proc. 7-th Intern. Vac. Congr. Vienna, 1977, 2119-2122,
- [72] Lahiri S.K., Thin Solid Films, 28,2 1975 279-281,
- [73] Lewis J.E., Plumb R.C., J. Electrochem. Soc. 105,9 1958 496-506,
- [74] Loo F.J.J. Rieck G.D., Acta Metall., 21 1973 61-84,
- [75] Loyd P.L., Microel Reliab. 6 1967 177-187,
- [76] Mackintosh W.D., Plattner H.H., J. Electrochem. Soc. 123,4 1976 523-527,
- [77] Mage-Ali M., Thin Solid Films, 19 1973 409-418,
- [78] Majni G., Ottaviani G., Thin Solid Films, 34,1 1976 170,
- [79] Makovskij F.A., Usacev E.P., Vypriamiteli na Osnovie Poluprovodnikovoj Dvuokisi Titana, Moskva, 1966,
- [80] Meinel K., Klana K., Thin Solid Films, 34, 1 1976 157-160,
- [81] Mendrela E., i inni, Materiały III Ogólnopolskiej Konf. Nauk. Zast. Wiązki Elektronowej i Jonowej, Wrocław-Lewin Kł., 22+24.09.1977 /w druku/,
- [82] Morgan D.V., Howes M.J., Diff. Defect Date, 13, 1-4 1976 130, abstract,
- [83] Murakami M., Fontaine D., Fodor J., J. Appl. Phys. 47,7 1976 2850-2861,
- [84] Murakami M., Fontaine D., J. Appl. Phys. 47,7 1976 2861
- [85] Muth D.G., Sitarick J.P., J. Appl. Phys. 42,12 1971 4941-4944,

- [86] Nagasaka M., J. Vac. Sc. Techn. 9,1 1972 543-547,
- [87] Nakamura K., Lau S.S., Appl. Phys. Lett. 28,5 1976 277-280,
- [88] Nakashima K., Thin Solid Films, 25,2 1975 423-430,
- [89] Nenadovic T., Perovic B., Thin Solid Films, 25 1975 515-524,
- [90] Nenadovic T., Adamov M., Thin Solid Films, 34,1 1976 175-178.
- [91] Neugebauer C.A., Supplement "Le Vide" 147 1970 331-342,
- [92] Osadnik S.J., Das B.M., Microel. Reliab. 11,1 1972 71-78,
- [93] Osadnik S.J., Mikołajczak A., Prace Nauk. Polit. Wr. nr 5, Studia i Mater. nr 4 1971 51
- [94] Osadnik S.J., Prace Nauk. Polit. Wr. nr 13, Monografie ITE nr 2 1975 48,
- [95] Osipov K.A., Borovic T.L., Nieorganiceskije Materialy, 12,1 1976 43-46,
- [96] Pearson W.B., A Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metal and Alloys, Los Angeles, 1958,
- [97] Peters F.G., Schwartz N., J. Electrochem. Soc., 124,6 1977 949-951,
- [98] Poate J.M., Turner P.A., Debonte W.J., J. Appl. Phys., 46,10 1975 4275-4290,
- [99] Popova V., Kornilova Z., Lazarev M., Zashita Metallov., 10 1974 345,
- [100] Praca zbiorowa, Technika Warstwowa w Mikroelektronice, WNT W-wa, 1973,
- [101] Praca zbiorowa, Opracowanie technologii i badanie właściwości elektrycznych cienkich warstw cermetowych na bazie Ti, Si, Al rozpylanych w atmosferze azotu, Raport 147, ITE Polit. Wr., 1977,
- [102] Pringle J.P.S., J. Electrochem. Soc., 120,3 1973 398-407.

- [103] Rozenfeld I., Korroz. Zashch. Metallov., Metallurgia, Moscow, 1970, 202-206,
- [104] Ruth R.L., Schwartz N., J. Electrochem. Soc. 123, 12 1976 1860-1867,
- [105] Ruziewicz Z., Wiadomości Chemiczne, 15 1961 637-662,
- [106] Samsonov G.V., Fiziko-Chimicheskie Svoistva Okislov, Metallurgia, Moskva, 1969,
- [107] Sarbu C., Rau S.A., Thin Solid Films, 28 1975 311-322,
- [108] Sasano H., Tsujimoto T., Titanium Science and Technology, 3 1973 1635-1647,
- [109] Savitsky E.M., J. Electr. Mat. 5,4 1976 427-433,
- [110] Schaible P.M., Trans. 9-th Mat.Vac. Symp. Am. Vac. 1962 190,
- [111] Schauer A., Roschy M., IEEE Trans. Parts. Hybr. Pack. 9,4 1973 230
- [112] Schauer A., Roschy M., Juergens W., Thin Solid Films, 27,1 1975 111-121,
- [113] Schoen J.M., Gerstenberg D., Hartwig C.T., Thin Solid Films, 28 1975 251-264,
- [114] Silverman P., Schwartz N., J. Electrochem. Soc. 121,4 1974 550-555,
- [115] Simic V., Marinkovic Z., Thin Solid Films, 34,1 1976 179-183,
- [116] Simmons R., Morzeni P., Smyth D.D., Thin Solid Films, 23,1 1974 75-87,
- [117] Singh B., Surplice N.A., Thin Solid Films, 10 1972 243-253,
- [118] Steidel C.A., J. Vac. Sci. Techn. 6,4 1969 694-698,
- [119] Stępnia W., Wołczyrz M., Praca dyplomowa, Polit.Wr., 1976,
- [120] Swanson J.G., Campbell D.S., Thin Solid Films, 1 1967 183-202,

- [121] Szreter E., Praca doktorska, Polit. Wr. 1974,
- [122] Thomas R.E., Hass G.A., J. Appl. Phys. 43,12 1972 4900-4907,
- [123] Tisone T.C., Drobek J., J. Vac. Sc. Techn. 9,1 1972 271-275,
- [124] Tomoo T., Kijosi K., Jap. Pat. Nr 12084, opubl.4.07.1966,
- [125] Tot L., Karbidy i Nitridy Perechodnych Metallov, Moskva, 1974,
- [126] Tu K.N., Berry B.S., J. Appl. Phys. 43,8 1972 3283-3290,
- [127] Vulf B.K., Borscerskij S.M., Titan v Elektronnoj Technike, Moskva, 1975,
- [128] Wagendristel A., Bangert H., Thin Solid Films, 28 1975 337-344,
- [129] Wagendristel A., Phys Stat. Sol. a 13, 1975 131-138,
- [130] Wagendristel A., Bangert H., Proc. 7-th Inter. Vac. Congr. Vienna, 1977 2103-2105,
- [131] Wagner R., Mertz K.M., Proc. Electr. Comp. Conf. Washington D.C., 1964 97,
- [132] Waits R.K., Solid Stat. Techn. June 1969 64-68,
- [133] Waits R.K., Proc. IEEE 59,10 1971 1425-1429,
- [134] Wasa K., Hayakawa S., Microel. Reliab. 6 1967 213-221,
- [135] Wasa K., Hayakawa S., Thin Solid Films, 10 1972 367-375,
- [136] Weaver C., Phys. Thin Films, London, 6 1971 301-347,
- [137] Westwood W.D., Livermore F.C., Thin Solid Films, 5,5 6 1970 407-420,
- [138] Westwood W.D., Waterhouse N., Wilcox P.S., Tantalum Thin Films, London, 1975,
- [139] Wood G., Khoo S., J. Appl. Electrochem., 1 1971 189,

- [140] Wood J.K., Alvarez J.L., Thin Solid Films, 29,2 1975
359-364,
- [141] Zimmerman D.D. Electr. Pack. and Production, 14,7 1974
214-221,
- [142] Ziółowski Z., Ekspertyza 35/76, SITPH-Katowice, praca
nie publikowana,
- [143] Ziółowski Z., Ekspertyza 55/77, SITPH-Katowice, praca
nie publikowana.

