

Структура и свойства материалов на основе сплавов и тонких пленок ниобия с оловом

В.А. Новоженев¹, Н.Е. Стручева¹, И.Н. Ганиев², З.Р. Обидов²

¹Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

²Институт химии им. В.И. Никитина АН (Душанбе, Таджикистан)

The Structure and Properties of Materials Based on Alloys and Thin Films of Niobium with Tin

V.A. Novodjenov¹, N.E. Strucheva¹, I.N. Ganiev², Z.R. Obidov²

¹Altai State University (Barnaul, Russia)

²V.I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences (Dushanbe, Tajikistan)

Методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), энергодисперсионного анализа исследованы структура и свойства материалов на основе сплавов и тонких пленок ниобия с оловом. Условия синтеза и температурные интервалы устойчивости к окислению определяли из данных ДТА. Исследование устойчивости пленок на воздухе проводили, выдерживая их при комнатной температуре 1–3 месяца и при нагревании до 100 и 250 °С в течение 2 часов. Сплавы получали непосредственным сплавлением компонентов при 800 °С с последующим размалыванием, прессованием и спеканием при 500 °С в течение 100 часов. Фазовый состав сплавов устанавливали методом РФА. Рентгенофазовый анализ тонких пленок показал, что на поверхности подложки при осаждении из газовой фазы обычно осаждаются термодинамически наиболее устойчивые соединения в системе. Исследование рельефа поверхности с помощью атомно-силового микроскопа показало, что поверхность пленок остается неизменной при выдержке при нормальной температуре до 3 месяцев. Определенные четырехзондовым методом величины сопротивления показывают, что сопротивление пленок увеличилось примерно на 20–30 % по сравнению с компактными веществами.

Ключевые слова: сплавы, тонкие пленки, интерметаллические соединения, фаза, поверхность.

DOI 10.14258/izvasu(2019)4-06

Введение

Сплавы ниобия с оловом достаточно хорошо изучены. Диаграммы состояния системы ниобий-олово впервые были построены еще в 50-х годах прошлого века [1]. Затем сплавы и интерметаллические соединения [2, 3], их физические [4, 5] и химические свойства исследовали многие авторы [6, 7]. Интерес к сплавам

The structure and properties of materials based on alloys and thin films of niobium with tin were investigated by means of differential thermal (DTA), X-ray, energy dispersive analysis. The synthesis conditions and temperature ranges of oxidation resistance were determined from the DTA data. The study of the stability of films in the air was carried out when keeping the films at room temperature for 1–3 months and when heating them at 100 and 250 °C for 2 hours. Alloys were obtained by direct fusion of the components at 800 °C with further grinding, pressing, and sintering at 500 °C for 100 hours. The phase composition of the alloys was investigated by the X-ray phase analysis. X-ray phase analysis of thin films showed that thermodynamically most stable compounds in the system are usually deposited on the surface of the substrate during deposition from the gas phase. The study of the surface relief using an AFM atomic force microscope showed that the surface of the films remains unchanged when exposed to a normal temperature of up to 3 months. The resistance values determined by the four-probe method demonstrated the increase of resistance of the films by about 20–30% when compared to compact substances.

Key words: alloys, thin films, intermetallic compounds, phase, surface.

ниобия с оловом связан со сверхпроводящими свойствами интерметаллических соединений, особенно металллада Nb₃Sn [8–11].

Тем не менее условия взаимодействия этих металлов практически не исследованы, не определены температуры их взаимодействия.

Значительный интерес вызывают неорганические материалы в тонкопленочном состоянии, свойства которых отличаются от свойств компактных материалов. Однако сведений о свойствах сплавов на основе этих металлов, и особенно в тонкопленочном исполнении, недостаточно, свойства же самих тонких пленок на основе этих металлов и их сплавов малоизучены. Известны методы получения тонких пленок металлотида Nb_3Sn [12–14]. Тонкие пленки Nb_3Sn получали методами магнетронного распыления в сверхвысоко-частотной системе [12], методом кодирования двух-электронных пучков на полированные монокристаллические сапфировые подложки при 973–1073 К [13], осаждения при 1273 К в течение 2 часов [14]. Толщина пленок была более 500 нм, т.е. на сапфировых подложках кристаллизовался металлотида Nb_3Sn . Нами пленки ниобия с оловом получались испарением на установке ВУП-5 сплавов ниобия с оловом различного состава с последующим осаждением на стеклянную подложку, а также испарением олова с осаждением на отполированную поверхность ниобия.

Методы исследования

Изучение условий взаимодействия ниобия с оловом проводили на Q-дериаторафе со скоростью линейного нагрева 10 град/мин в вакуумированных кварцевых ампулах при различных соотношениях компонентов. В качестве эталона был использован прокаленный оксид алюминия.

Синтез сплавов и интерметаллических соединений ниобия с оловом проводили сплавлением компонен-

тов в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах выше 800 °С, затем смеси размалывали, прессовали и окончательно спекали при 500 °С. Время спекания изменяли от 50 до 100 часов.

Тонкие пленки получали вакуумтермическим методом на установке ВУП-5 осаждением олова и сплавов системы Nb–Sn на стеклянные и ниобиевые подложки, отполированные электролитическим способом.

Энергодисперсионный анализ делали с помощью JEOL-JSM 6700 F на приставке Bruker.

Рентгенофазовый анализ выполнили на установках XRD-6000 Shimadzu. При одинаковых условиях съемки с CuK_α ($\lambda = 1,54718$ нм) излучением со скоростью углового перемещения образца 2 град/мин.

Исследование рельефа поверхности проводили с помощью атомно-силового микроскопа Solver Next.

Электрическое сопротивление пленок исследовали с помощью четырехзондового метода. Измерение электропроводности четырехзондовым методом является одним самых распространенных способов, используемых для измерения характеристик различных материалов. Его также используют и для измерения электропроводности тонких пленок, так как он обладает высокой точностью и достаточно прост в использовании. Методика работы таким методом очень хорошо отработана. Сопротивление измеряли с помощью моста постоянного тока р-3009, класс точности 0,5. Погрешность измерения электропроводности пленок этим методом составляет 0,5%.

Таблица 1

Характеристики тонких пленок ниобия с оловом и пленок на основе интерметаллических соединений ниобия с оловом

№	Состав пленок	Соотношение компонентов	Толщина пленки, см	Сопротивление, Ом·см
1	Nb–Sn	1:1	$1,70 \times 10^{-5}$	$(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
2	Nb–Sn	1:2	$1,73 \times 10^{-5}$	$(9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
3	Nb–Sn	1:3	$1,77 \times 10^{-5}$	$(9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
4	Nb–Sn	2:1	$1,70 \times 10^{-5}$	$(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
5	Nb–Sn	3:1	$1,70 \times 10^{-5}$	$(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
6	Nb–Sn	6:5	$1,70 \times 10^{-5}$	$(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
	Nb_3Sn	3:1	-	$1,2 \cdot 10^{-5}$ [16] T = -273 °С (расчет)
	Nb_3Sn	3:1	-	$7,3 \cdot 10^{-6}$ [17] T = -255 °С
	Nb_3Sn	3:1 (24,1 ат. % Sn) 22,2 ат. % Sn	~500 нм ~500 нм	$16 \cdot 10^{-6}$ [16] осаждена при 880 °С $62 \cdot 10^{-6}$ [16] осаждена при 800 °С
	Nb_3Sn	3:1	-	$7,5 \cdot 10^{-5}$ [17] T = 27 °С
	Nb_3Sn	3:1	-	$2,05 \cdot 10^{-4}$ [17] T = 25 °С
7	Nb (пленка)	-	$0,9 \times 10^{-5}$	$(15 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
8	Sn (пленка)	-	$0,8 \times 10^{-5}$	$(28 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$
	Nb (металл)			15,2 [15]
	β -Sn (металл)			12,8 [15]

Толщину пленок измеряли через массу напыленного материала на известную площадь подложки. Подложки с пленками взвешивали на аналитических весах с погрешностью 10^{-5} г. Величины сопротивления пленок сплавов, тонких пленок ниобия и олова, полученные нами, а также величины сопротивления тонких пленок, полученные в работах [16, 17], и сопротивления компактных германия и олова, взятые из [15], приведены в таблице 1.

Устойчивость пленок на воздухе исследовали, выдерживая их при комнатной температуре в течение 1–3 месяцев и при нагревании до 100 и 250 °С в течение 2 часов.

Обсуждение результатов

Изучение условий взаимодействия ниобия с оловом проводили на Q-дерииватографе. Полученные термограммы свидетельствуют о сложности проходящих процессов. Вид кривых нагревания ниобия с оловом приведен на рисунках 1–2. При 230–235 °С на термограммах взаимодействия ниобия с оловом наблюдаются эндотермические эффекты, соответствующие температуре плавления олова, и экзотермические эффекты при 315–785 °С, соответствующие взаимодействию ниобия с оловом.

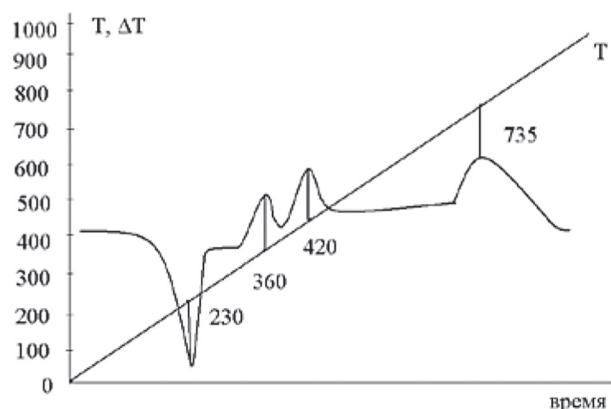


Рис. 1. Вид кривой взаимодействия смеси Nb-Sn в соотношении компонентов 1:2

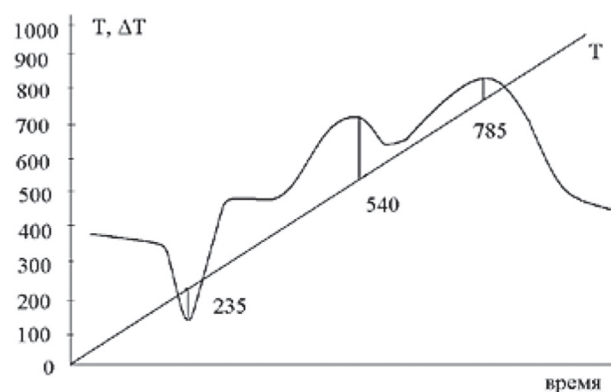


Рис. 2. Вид кривой взаимодействия смеси Nb-Sn в соотношении компонентов 3:1

Твердые вещества взаимодействуют при соблюдении нескольких условий: во время плавления одной из фаз; при фазовых переходах, которые могут быть или в структурах обоих компонентов, или в структуре одного компонента, или при температурах спекания. В нашем случае ниобий реагирует с оловом после плавления и образования жидкой фазы олова.

Температура синтеза сплавов для дальнейшего исследования была выбрана, исходя из данных термического анализа.

Взаимодействие паров олова с поверхностью ниобия происходило при температуре 100–120 °С. Энергодисперсионный анализ показал, что, несмотря на большую разницу в упругости паров ниобия и олова, на стеклянной подложке присутствует и ниобий. Результаты энергодисперсионного анализа приведены в таблице 2, энергодисперсионный спектр представлен на рисунке 3.

Результаты исследования взаимодействия ниобия с оловом

Система	Температура максимума пика, °С	Вид эффекта	Соответствие эффекта
Nb-Sn	230-235	Эндо-	Плавление олова
	540-780	Экзо-	Взаимодействие металлов

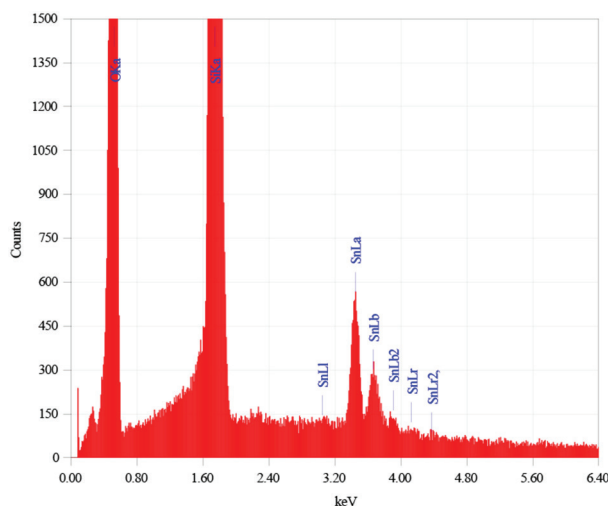


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр пленки ниобия с оловом на стеклянной подложке

Так как пленки являются дисперсными системами, то пики получаются размытыми, но главные самые интенсивные пики проявляются достаточно четко

(рис. 4), что хорошо подтверждается штрихрентгенограммами экспериментальной пленки и рентгенограммами металллада SnNb_3 .

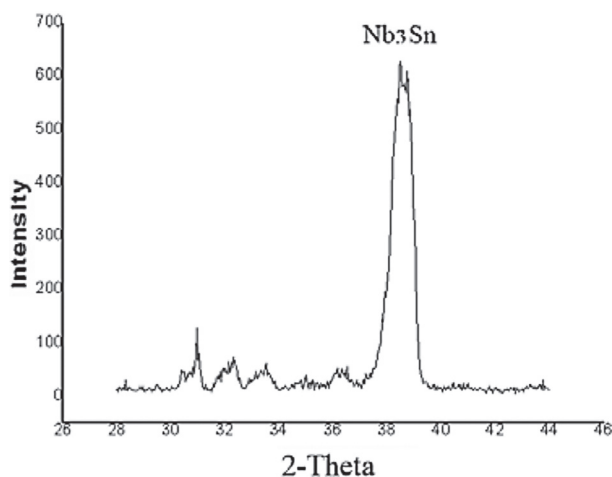


Рис. 4. Рентгенограмма сплава ниобия с оловом

Рентгенографические исследования образцов показали, что во время испарения сплавов различного состава на поверхности подложки образуется металл, близкий по структуре к устойчивому в системе интерметаллическому соединению Nb_3Sn [3, 7]. Рентгенограммы тонкой пленки и интерметаллического соединения олова приведены в таблицах 3–4.

Рентгенограммы металллада Nb_3Sn взяты из картотеки JCPDS. Как видно из таблиц, рентгенограммы пленки близки к рентгенограмме интерметаллида, наиболее стабильного в данной системе: Nb_3Sn . При осаждении из газовой фазы, как правило, осаждаются термодинамически наиболее устойчивые соединения в системе.

Таблица 3

Данные рентгенофазового анализа сплава ниобия с оловом, напыленного на ниобиевую подложку

№ п/п	I, %	d, Å	Фаза	№ п/п	I, %	d, Å	Фаза
1	20	2,8859	Nb ₃ Sn Nb ₃ Sn Nb ₃ Sn Nb ₃ Sn	5	100	2,3375	Nb
2	12	2,7675		6	91	2,3282	Nb ₃ Sn
3	10	2,6711		7	95	2,3235	Nb ₃ Sn
4	9	2,4583		8	83	2,3166	Nb ₃ Sn

Таблица 4

Рентгенограмма металлзда Nb₃Sn (картотека JCPDS)

d, °Å	I/I ₁				d, °Å	I/I ₁			
		h	k	l			h	k	l
37400	5	1	1	0	1,1260	10	3	3	2
2,6400	50	2	0	0	0,98100	25	5	2	0
2,3600	100	2	1	0	0,96400	25	5	2	1
2,1600	90	2	1	1	0,93400	15	4	4	0
1,5250	5	2	2	2	0,88100	10	6	0	0
1,4650	20	3	2	0	0,86900	5	6	1	0
1,4130	50	3	2	1	0,85790	30	6	1	1
1,3210	20	4	0	0	0,79670	5	6	2	2
1,1800	15	4	2	0	0,78790	30	6	3	0
1,1520	20	4	2	1	0,77940	30	6	3	1

Исследование химической стабильности сплавов и металлздов ниобия с оловом показало, что на воздухе они достаточно устойчивы, но при температуре 460 °C происходит окисление сплавов ниобия с оловом до их оксидов Nb₂O₅ и SnO₂, затем при повышении температуры до 870 °C образуются ниобаты Sn₂Nb₁₀O₂₉ и Sn₂Nb₂O₇.

Исследование рельефа поверхности с помощью атомно-силового микроскопа показало, что поверхность пленок остается неизменной при выдержке при нормальной температуре до 3 месяцев (рис. 5). Во время нагревания до 100 °C пленки олова с ниобием достаточно устойчивы, тогда как длительная выдержка при температуре 250 °C приводит к интенсивному окислению пленок (рис. 5).

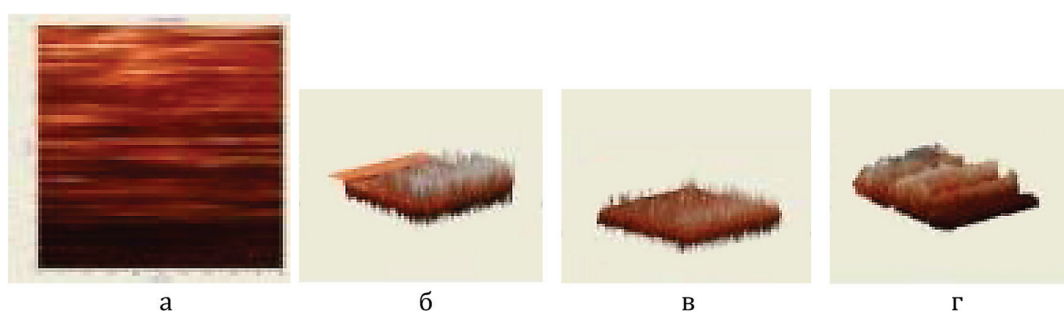


Рис. 5. Вид поверхности тонких пленок ниобия с оловом при различном времени выдержки на воздухе: а — 2d-проекция пленки Nb-Sn (1 месяц хранения); б — 3d-проекция пленки Nb-Sn (выдержанной при t 250 °C 1 час); в — 3d-проекция пленки Nb-Sn (выдержанной при t 250 °C 2 часа), г — 3d-проекция пленки Nb-Sn (выдержанной при t 250 °C 3 часа)

Полученные результаты по электросопротивлению тонких пленок металлздов олова с ниобием на стеклянной подложке приведены в таблице 1. Величины сопротивления показывают, что сопротивление пленок увеличилось примерно на 20–30 % по сравнению с компактными веществами.

Измерение электросопротивления пленок показало, что соединение, образующееся на поверх-

ности подложек, имеет близкие значения электрического сопротивления, а следовательно, и состав. Величины сопротивления, полученные нами, близки к величинам сопротивления, полученным в работах [16–17] для пленок интерметаллического соединения Nb₃Sn, что также подтверждает то, что при осаждении на подложке образуется наиболее устойчивый в данной системе металлзд.

Выводы

1. Компактные ниобий и олово начинают взаимодействовать при температурах выше температур плавления легкоплавкого компонента (232 °С для олова). Взаимодействие паров олова с ниобием происходит при более низких интервалах температур: 100–120 °С.

2. В компактном состоянии вследствие взаимодействия ниобия с оловом при различных соотношении

ях компонентов образуются металлиды NbSn, NbSn₂, NbSn₃, Nb₃Sn.

3. В тонкопленочном состоянии образуется металл, наиболее устойчивый в данной системе Nb₃Sn.

4. Определено электросопротивление тонких пленок. Электросопротивление интерметаллидов, напыленных на подложки, меньше на 20–30 % электросопротивления исходных компонентов.

Библиографический список

- Godeke A., ten Haken B., ten Kate H.H.J. The Deviatoric Strain Description of the Critical Properties of Nb₃Sn Conductors // *Physica C*. 2002. 372-376 (3).
- Taylor D.M.J., Keys S.A., Hampshire D.P. E-J Characteristics and n-Values of a Niobium-Tin Superconducting Wire as a Function of Magnetic Field, Temperature and Strain // *Physica C*. 2002. 372-376 (3).
- Awaji S., Watanabe K., Nishijima G., Katagiri K., Miyoshi K., Meguro S.-i. Enhancement of Critical Current Densities by the Prebending Strain at Room Temperature for Nb₃Sn Wires // *Japan. J. Appl. Phys.* 2003. 42 (10A). L. 1142- 1144.
- Patancar S.N., Froes F.H. Formation of Nb₃Sn Using Mechanically Alloyed Nb-Sn Powder // *Solid State Sci.* 2004. 6 (8).
- Mannan S.H., Clode M.P., Dagher M. Study of Intermetallic Crystal Growth Between Nb and Molten 52In-48Sn Solder // *J. Electron. Mater.* 32 (2). 2005.
- Vassilev G. Systematic of binary phase diagrams, formed by low-melting elements (Bi, Sn, Zn, In) and the metals of IV-th and V-th periods // *J. Min. Metall. B Metall.* 2005. 41 (1).
- Okamoto H. Nb-Sn (Niobium-Tin). // *J. Phase Equilibria* 2003. 24 (4).
- Scheuerlein C., Di Michiel M., Haibel A. On the formation of voids in internal tin Nb₃Sn superconductors // *Appl. Phys. Lett.* 2007. 90 (13). 132510-132510-3.
- Popova E.N., Sudareva S.V., Romanov E.P. et al Effect of Alloying on the Structure of Bronze with Enhanced Tin Content // *Phys. Met. Metallogr.* 2007. 103 (2).
- Pong I., Hopkins S., Fu X. et al. Microstructure development in Nb₃Sn(Ti) internal tin superconducting wire // *J. Mater. Sci.* 2008. 43 (10).
- Escudero R., Morales F., Bernès S. Specific heat studies of pure Nb₃Sn single crystals at low temperature // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. 21 (32). 325701.
- Aleksashin B.A., Soloninin A.V., Korolev A.V et al. Investigation into nanocrystalline Nb₃Sn layers structure in multifilamentary superconductors of different geometry using NMR and magnetic susceptibility methods // *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2010. 1 (1).
- Novosilova D.S., Abdjukhanov I.M., Vorob'eva A.E et al. Influence of diffusion annealing on residual resistivity of Nb₃Sn-based chromium-plated strands obtained by a bronze process // *Phys. Met. Metallogr.* 2012. 113 (10).
- Deambrosis S.M., Keppel G., Ramazzo V. et al. A15 superconductors: An alternative to niobium for RF cavities // *Phys. C (Amsterdam)* 441. 2006.
- Соколовская Е.М., Гузей Л.С. *Металлохимия*. М., 1986.
- Webb G.W., Fisk Z., Engelhardt J.J., Bader S.D. Apparent T₂ dependence of the normal state resistivities and lattice heat capacities of high-T_c superconductors // *Phys. Rev. B: Solid state*. 1977.
- Guseva I.A., Seropegin Y.D., Sokolovskaya E.M. The properties of zirconium-doped Nb₃Sn-Nb₃Ge solid solutions // *J. Less-common Metals*. 1982. 87.