

Ю. В. Найдіч, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк, С. І. Мартинюк,  
Т. Б. Коноваленко\*

## КІНЕТИКА ДИСПЕРГУВАННЯ ПРИ ВІДПАЛІ У ВАКУУМІ ХРОМОВИХ ТА НІКЕЛЕВИХ НАНОПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ НА НЕОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ

Досліджено кінетику диспергування хромових та нікелевих наноплівки завтовшки 100 нм, які нанесені на зразки з кераміки на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і скловуглецю та відпалені у вакуумі при температурах 1000—1200 °С впродовж різних часових проміжків (2—20 хв). Встановлено, що плівки обох металів на скловуглеці та кераміці на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  повністю розпадаються при 1200 °С, крім того, плівки нікелю ще й взаємодіють з матеріалом підкладки. Використовувати такі плівки на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та скловуглеці можна для паяння при температурах до 1100 °С.

*Ключові слова:* кінетика, диспергування, хромові наноплівка, нікелеві наноплівка, відпал, безкисневі неорганічні матеріали.

### Вступ

Для отримання паяних з'єднань як металевих, так і неметалевих деталей часто використовують металізацію поверхонь, які підлягають паянню, різними металами. Особливо ця операція важлива при з'єднанні неметалевих матеріалів, зокрема кераміки, сапфіру, нітриду кремнію тощо [1—8]. Для металізації як металевих, так і неметалевих матеріалів часто застосовують нікелеві та хромові покриття різної товщини [9, 10], які можуть бути нанесені різними способами: електролітичним, хімічним, магнетронним розпиленням тощо.

Товщина металевих покриттів 100 нм нами була вибрана з огляду на те, що, як показали наші попередні дослідження, добре змочування металевими припійними розплавами забезпечують плівки завтовшки 40—60 нм. Використання більш товстих шарів плівок призводить до труднощів: слабка початкова адгезія нанесеної плівки до основи при невисоких температурах, звичайно не вищих ~100 °С, а також напруження у міжфазній зоні плівка — основа (кристалізаційного та іншого характеру) ведуть до самовільного відшарування плівки від підкладки внаслідок, зокрема, різниці коефіцієнтів термічного розширення матеріалів плівок та основи. Для паяння кераміки та інших неметалевих матеріалів між собою

---

\* Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, завідуючий відділом, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; І. І. Габ — кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Стецюк — науковий співробітник цієї ж установи; Б. Д. Костюк — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; С. І. Мартинюк — головний механік цієї ж установи; Т. Б. Коноваленко — провідний інженер цієї ж установи.

та з металами перспективними є хром та нікель у вигляді тонких плівок, зокрема наноплівки.

Ці два метали у вигляді покриттів, у тому числі нанопокриттів, знаходять широке застосування у таких галузях, як напівпровідникова техніка, магнітооптика, сенсорні пристрої та магнітні пристрої збереження інформації [11—13]. З використанням цих плівок створено такі напрями в техніці, як тонкоплівкова електроніка, спеціальні розділи оптики. Загалом завдяки тонким плівкам можлива практична реалізація нанокристалічного стану матеріалів з метою досягнення стійкості матеріалів проти зношування, корозії тощо.

Тонкі плівки металів (в інтервалі нанотовщин), що нанесені на неметалеві неорганічні матеріали, мають першорядне значення при процесах з'єднання (паяння) неметалів (кераміка, скло, монокристали, вуглецеві та надтверді матеріали). Металізація поверхонь таких матеріалів забезпечує достатнє змочування їх розплавленими металами, що визначає саму технологічну можливість формування паяного з'єднання, а також отримання міцності та інших властивостей з'єднань.

Оскільки при процесах паяння або зварювання тиском металізовані неметалеві деталі мають бути нагрітими до досить високих температур (1000—1500 °С), вивчення процесів диспергування—коагулювання, які відбуваються при відпалі в цих металевих наноплівках завтовшки 100 нм, становить не тільки пізнавальний інтерес, але й практичне значення для розробки технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Нітрид кремнію та скловуглець широко застосовуються в техніці, використання металевих покриттів з наноплівок хрому та нікелю на цих матеріалах та дослідження поведінки покриттів при відпалі викликає як науковий, так і практичний інтерес.

Дослідження кінетики диспергування при відпалі у вакуумі хромових та нікелевих наноплівок, нанесених на неоксидні матеріали, і є метою даної роботи.

### *Матеріали та методика експерименту*

Зразки підкладок були виготовлені з кераміки на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та скловуглецю і являли собою невеликі тонкі пластинки розмірами 4x3x1 мм. Одна з плоских поверхонь кожного зразка добре відполірована до шорсткості  $R_z = 0,03—0,05$  мкм. Після полірування всі зразки ретельно знежирені та відпалені у вакуумі при температурі 1100 °С впродовж однієї години.

На відпалені поверхні зразків наносили електронно-променевим розпиленням плівки хрому та нікелю завтовшки 100 нм впродовж 10 хв. Зразки в процесі нанесення плівок нагрівались не більш як на 100 °С, а товщину покриття вимірювали спеціальним кварцовим резонатором, який знаходився у вакуумній камері електронно-променевої установки ЭЛУ-2 поруч зі зразками. Якість нанесених плівок контролювали за допомогою металографічного мікроскопа ХЛ-17. Зразки з нанесеними на них хромовими та нікелевими плівками відпалювали у вакуумній камері впродовж різних проміжків часу (від 2 до 20 хв) та при різних температурах (від 1000 до 1200 °С) у вакуумі не гірш ніж  $2 \cdot 10^{-3}$  Па.

Відпалені зразки досліджували на скануючих електронних мікроскопах JSM-6700 F, ZEISS EVO SO XVP та атомно-силовому мікроскопі NanoScope IIIa, отримуючи при цьому мікрофотографії. З використанням цих мікрофотографій вимірювали площі острівців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом зважування, тобто визначали масу вирізаних елементів металізованих поверхонь зразків [14]. Отримані експериментальні дані оброблено у вигляді графіків, які демонструють залежність площ поверхонь зразків, вкритих хромовими та нікелевими наноплівками, від параметрів відпалу (температура, час).

### Результати досліджень та їх обговорення

При напиленні хрому та нікелю на нітриді кремнію та скловуглеці утворюється суцільна однорідна плівка, яка має однаковий зовнішній вигляд незалежно від матеріалу підкладки (рис. 1).

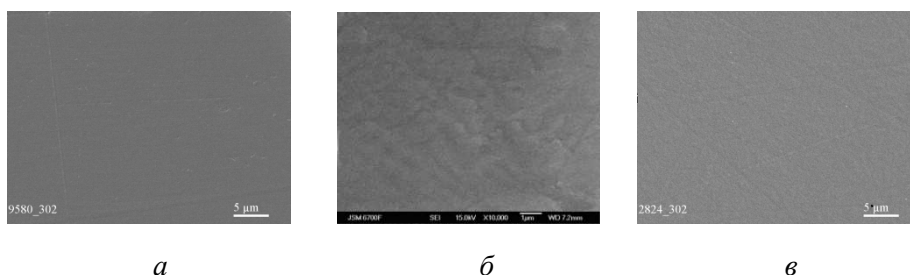


Рис. 1. Вихідна плівка металу (x3000) завтовшки 100 нм на безкисневих неорганічних матеріалах: *a* — нікель на скловуглеці; *б* — хром на кераміці на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; *в* — хром на скловуглеці

Fig. 1. Initial metallic film (x3000) 100 nm thickness onto different oxygen-free inorganic materials: *a* — nickel onto carbon glass; *б* — chromium onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics; *в* — chromium onto carbon glass

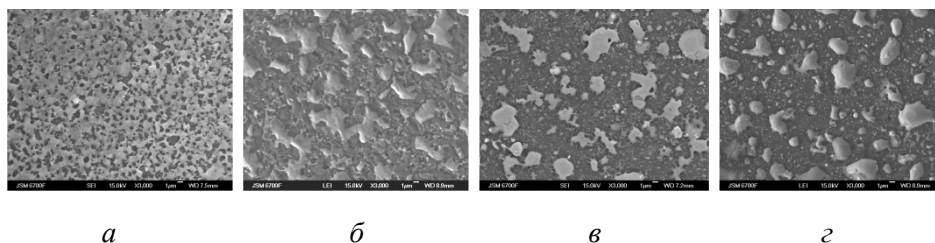


Рис. 2. Плівка нікелю (x3000) завтовшки 100 нм на нітридокремнійовій кераміці, відпалена впродовж 20 (*a*, *б*, *в*) та 10 хв (*г*) у вакуумі при температурах 1000 (*a*), 1100 (*б*) та 1200 °C (*в*, *г*)

Fig. 2. Nickel film (x3000) 100 nm thickness onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which was annealed under various temperatures in vacuum during 20 (*a*, *б*, *в*) and 10 min (*г*): *a* — 1000; *б* — 1100; *в*, *г* — 1200 °C

В процесі відпалу нікелевої плівки на нітридокремнієвій кераміці при 1000 °С суттєве порушення суцільності плівки спостерігали лише після 20-хвилинної витримки (рис. 2, *a*). З підвищенням температури відпалу до 1100 °С ступінь розпаду плівки підвищився (рис. 2, *b*), а при 1200 °С розпад плівки ще більш прискорився і вже після 10-хвилинного відпалу є помітною взаємодія нікелю з нітридом кремнію, котра стала ще більш виразною після 20-хвилинного відпалу (рис. 2, *в, г*).

При відпалі нікелевої наноплівки, нанесеної на скловуглець, перші ознаки руйнування її цілісності з'являються після 5-хвилинної витримки при 1000 °С і ця руйнація посилюється при подальшій витримці до 20 хв, але плівка ще не розпадається на окремі фрагменти. Підвищення температури відпалу до 1100 °С прискорює диспергування плівки, котра вже після витримки 10 хв розпалася на окремі "краплі" різної форми. Ці краплі зображено на мікрофотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 3). Видно, що плівка перетворилася на безліч крапель різної форми (як округлих, так і продовгуватих), які виростили в висоту в середньому до 150 нм (хоча деякі "краплі" сягали 250—280 нм у висоту) та щільно притиснуті одна до одної.

Слово "краплі" взято в лапки тому, що в даному випадку є тільки тверді краплі, оскільки при таких відносно низьких температурах плавлення жаростійких металів (температура плавлення вище 1400 °С) неможливо.

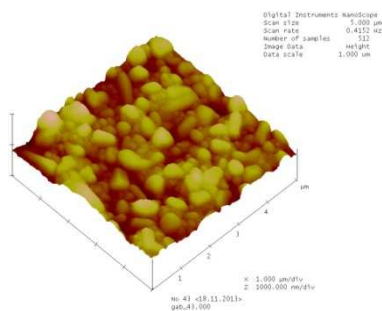
Підйом температури відпалу до 1200 °С, як і очікувалось, спричинив подальшу інтенсифікацію розпаду плівки. Так, вже перші ознаки руйнації плівки можна помітити вже після 2-хвилинної витримки при цій температурі, а далі розпад плівки посилюється після 5- та 10-хвилинних витримок і, нарешті, після 20-хвилинного відпалу при 1200 °С плівка повністю розпалася на окремі фрагменти та тверді краплі.

Графічне зображення кінетики диспергування при відпалі нікелевої наноплівки, нанесеної на поверхню нітридокремнієвої кераміки та скловуглецю, наведено на рис. 4.

Хромова плівка на нітридокремнієвій кераміці при відпалі поводить себе подібно до нікелевої на тій же кераміці, тобто лише після 20-хвилинного відпалу при 1000 °С вона розпалася на тверді конгломерати (рис. 5, *a*). З підвищенням температури до 1100 °С розпад плівки прискорився і вона розпалася вже після 10-хвилинної витримки.

Рис. 3. Плівка нікелю завтовшки 100 нм на скловуглеці, відпалена при 1100 °С впродовж 10 хв у вакуумі (атомно-силовий мікроскоп)

Fig. 3. Nickel film 100 nm thickness onto carbon glass which was annealed at 1100 °С in vacuum during 10 min under atomic-power microscope



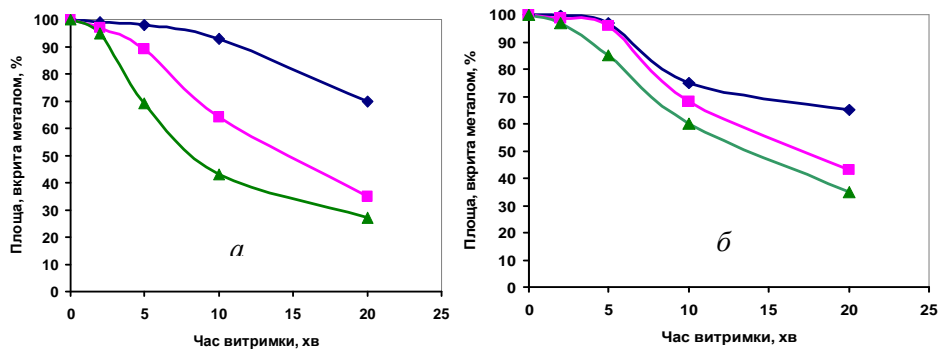


Рис. 4. Залежності ступеня диспергування нікелевої плівки завтовшки 100 нм на безкисневих неорганічних матеріалах від часу відпалу при температурах 1000 (◆), 1100 (■) та 1200 °C (▲): *a* — кераміка на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; *б* — скло вуглець

Fig. 4. Dependence of nickel film 100 nm thickness onto oxygen-free inorganic materials dispersion degree from annealing time at temperatures 1000 (◆), 1100 (■) and 1200 °C (▲): *a* — Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics; *б* — carbon glass

Після відпалу 20 хв при цій температурі плівка розпалася на окремі фрагменти й, очевидно, тут має місце взаємодія металу плівки з поверхнею нітридокремнійової підкладки (рис. 5, *б*). На користь такої взаємодії свідчить мікрофотографія плівки, зроблена за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 5, *в*), на якій видно, що контури багатьох фрагментів плівки розпливчасті й переважно дорівнюють 100—150 нм при максимальних висотах деякої частини фрагментів до 200 нм, тобто фрагменти плівки не дуже охоче ростуть у висоту, а радше розпливаються по поверхні підкладки. Подальший відпал плівки при 1200 °C після витримки 20 хв майже не змінив її загального вигляду (рис. 5, *г*).

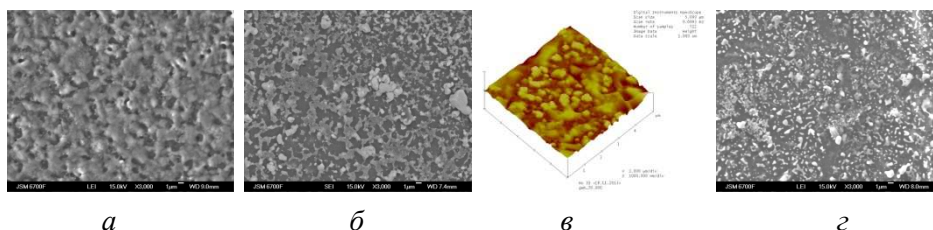


Рис. 5. Плівка хрому (x3000) завтовшки 100 нм на нітридокремнійовій кераміці, відпалена впродовж 20 хв у вакуумі при температурах 1000 (*a*), 1100 (*б*), та 1200 °C (*г*) під скануючим (*a*, *б*, *г*) та атомно-силовою мікроскопом (*д*): *a* — 1000; *б*, *в* — 1100; *г* — 1200 °C

Fig. 5. Chromium film (x3000) 100 nm thickness onto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics which was annealed under various temperatures in vacuum during 20 min at scanning microscope (*a*, *б*, *г*) and atomic-power microscope (*д*): *a* — 1000; *б*, *в* — 1100; *г* — 1200 °C

Процес розпаду хромової наноплівки на скловуглеці при відпалі відбувався дещо повільніше в порівнянні з цією ж плівкою на нітридокремнієвій кераміці. Так, в результаті відпалу при 1000 °С навіть після 20-хвилинної витримки цілісність плівки не була порушена. Мало змінився її зовнішній вигляд і після відпалу при 1100 °С, а уже при 1200 °С навіть після 5-хвилинної витримки вона розпалася на багато фрагментів чудернацької форми (рис. 6), котрі після 10-хвилинного відпалу перетворилися на “краплі” неправильної форми, завершивши тим самим повний розпад плівки.

На рис. 7 зображено кінетичні криві диспергування при відпалі хромової плівки, нанесеної на нітридокремнієву кераміку та скловуглець. Як випливає з наведених графіків (рис. 4, 7), поверхні нітридокремнієвої кераміки та скловуглецю, які металізовані нікелевими та хромовими наноплівками завтовшки 100 нм, придатні для з'єднання їх паянням відповідними припоями при температурах до 1000 °С без обмежень часу паяння. При більш високих температурах 1100—1200 °С з'єднання паянням нікельованих поверхонь даних неметалів можливе в межах витримки при цих температурах 5—7 хв, тобто коли поверхні, що з'єднуються, вкриті металевими плівками не менш ніж на 60%.

В разі використання хромового покриття тривалість паяння при 1100—1200 °С може становити 10—12 хв, за винятком паяння хромової поверхні скловуглецю при 1200 °С, коли цей процес не може перебільшувати 3 хв у зв'язку з різким оголенням при цій температурі поверхні скловуглецю.

Рис. 6. Плівка хрому завтовшки 100 нм на скловуглеці, відпалена при 1200 °С впродовж 5 хв у вакуумі, х3000

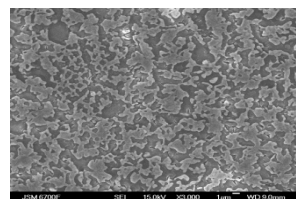


Fig. 6. Chromium film 100 nm thickness onto carbon glass which was annealed at 1200 °C in vacuum during 5 min, x3000

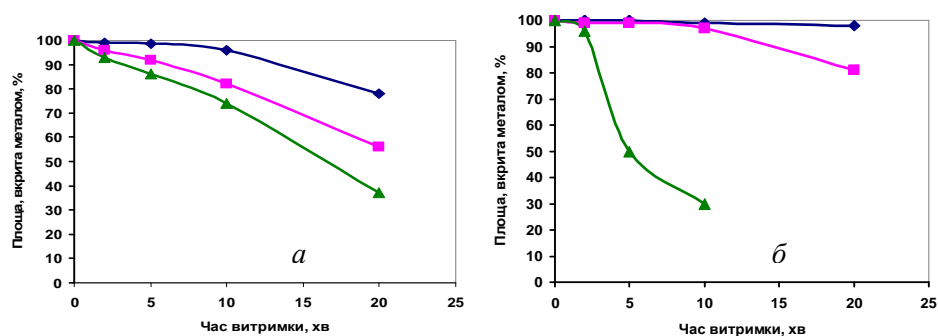


Рис. 7. Залежності ступеня диспергування хромової плівки завтовшки 100 нм на безкисневих неорганічних матеріалах від часу відпалу при температурах 1000 (◆), 1100 (■) та 1200 °С (▲): а — кераміка на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; б — скловуглець

Fig. 7. Dependence of chromium film 100 nm thickness onto oxygen-free inorganic materials dispergation degree from annealing time at temperatures 1000 (◆), 1100 (■) and 1200 °С (▲): а — Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics; б — carbon glass

### Висновки

Встановлено, що відпал при 1000 °С мало впливає на цілісність плівок нікелю та хрому на обох досліджених неметалевих матеріалах навіть після 20-хвилинної витримки при цій температурі. Помітні ознаки диспергування плівок на даних матеріалах з'являються лише після відпалу при 1100 °С. В результаті відпалу при 1200 °С ці плівки розпадаються повністю після 10- та 20-хвилинних витримок та ще й взаємодіють в цих умовах з матеріалом підкладки.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована кинетика диспергирования хромовых и никелевых нанопленок толщиной 100 нм, нанесенных на поверхность керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и стеклоглереда и отожженных в вакууме при температурах 1000—1200 °С в течение различных промежутков времени (2—20 мин). Установлено, что пленки обоих металлов на керамике на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и стеклоглереде полностью распадаются при 1200 °С, кроме того, пленки никеля еще и взаимодействуют с материалом подложки. Использовать такие пленки на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и стеклоглереде можно для пайки при температурах до 1100 °С.

**Ключевые слова:** кинетика, диспергирование, хромовые нанопленки, ниобиевые нанопленки, отжиг, бескислородные неорганические материалы.

1. Батыгин В. Н. Вакуумно-плотная керамика и ее спай с металлами / В. Н. Батыгин, И. И. Метелкин, А. М. Решетников. — М. : Энергия, 1982. — 197 с.
2. Хряпин В. Е. Справочник паяльщика. — М. : Машиностроение, 1981. — 390 с.
3. Метелкин И. И. Сварка керамики с металлами / И. И. Метелкин, М. А. Павлов, Н. В. Поздеева. — М. : Metallurgia, 1977. — 160 с.
4. Qiao-ying T. Infiltration bonding C/SiC composite and niobium [J] / T. Qiao-ying, C. Lai-fei, Z. Li-tong // J. of Aviation Mater. — 2004. — **24**, No. 1. — P. 53—56.
5. Masaaki N. Bonding behavior between niobium and reaction-sintered SiC / N. Masaaki, S. Tohru, O. Ikuo // Transaction of JWRI. — 1988. — **17**, No. 2. — P. 67—71.
6. Shalz M. L. Ceramic joining. III. Bonding of alumina via Cu/Nb/Cu interlayers / [M. L. Shalz, B. J. Dalglish, A. P. Tomsia et al.] // J. Mater. Sci. — 1994. — **29**, No. 14. — P. 3678—3690.
7. Marks R. A. Ceramic joining. IV. Effects of processing conditions on the properties of alumina joined via Cu/Nb/Cu interlayers / R. A. Marks, J. D. Sugar, A. M. Glaeser // Ibid. — 2001. — **36**, No. 23. — P. 5609—5624.
8. Marks R. A. Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers / [R. A. Marks, D. R. Chapman, D. T. Danielson et al.] // Acta Mater. — 2000. — **48**, No. 18/19. — P. 4425—4438.
9. Точицкий Т. А. Электролитически осажденные наноструктуры / Т. А. Точицкий, В. М. Федосюк. — Минск : БГУ, 2002. — 363 с.

10. *Лунин Б. С.* Влияние сорбции атмосферных газов и паров на внутреннее трение в тонких пленках хрома / Б. С. Лунин, С. Н. Торбин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2004. — **45**, № 5. — С. 297—299.
11. *Masuda H.* Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina / [H. Masuda, H. M. Asoh, M. Watanabe et al.] // *Adv. Mater.* — 2001. — **13**, is. 3. — P. 189—192.
12. *Xiao Z. L.* Nickel antidot arrays on anodic alumina substrates / [Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — **81**, No. 15. — P. 2869—2871.
13. *Navas D.* Ordered Ni nanohole arrays with engineered geometrical aspects and magnetic anisotropy / [D. Navas, M. Hernandez-Velez, M. Vazques et al.] // *Ibid.* — 2007. — **90**, No. 19. — P. 192501—192503.
14. *Найдич Ю. В.* Исследование процессов соединения (пайки) керамических материалов с использованием нанопленок металлов / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк и др.] // *Доп. НАН України.* — 2007. — № 35. — С. 97—104.

Надійшла 21.12.14

**Naidich Yu. V., Gab I. I., Stetsyuk T. V., Kostyuk B. D., Martynyuk S. I.,  
Konovalenko T. B.**

**Kinetics of dispersion of chromium and nickel nanofilms deposited  
onto oxygen-free inorganic materials which was a result  
of annealing them in vacuum**

Dispersion kinetics which is proceeds in chromium and nickel nanofilms by thickness of 100 nm deposited onto oxygen-free inorganic materials as a result of them annealing in vacuum at temperatures 1000—1200 °C during various time (2—20 min) is investigated. It is established that both metal films onto carbon glass and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics are completely disintegrated at 1200 °C besides nickel film also interact with the substrate material. These films onto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and carbon glass can be used for brazing at temperatures up to 1100 °C.

**Keywords:** *kinetics, dispersion, chromium nanofilms, nickel nanofilms, annealing, oxygen-free inorganic materials.*