

Ю. В. Найдіч, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк*

КІНЕТИКА ДИСПЕРГУВАННЯ ХРОМОВИХ НАНОПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ НА ОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ, ПІД ЧАС ВІДПАЛУ ЇХ У ВАКУУМІ

Досліджено поведінку хромових наноплівки завтовшки 150 нм, нанесених на алюмооксидну кераміку, лейкосапфір та діоксидноцирконієву кераміку та відпалених у вакуумі за температур до 1100 °С протягом різного часу (5—20 хв) за кожної температури. Виявлено, що плівки на всіх оксидах після відпалу за температур до 1000 °С поведуть себе ідентично і переважно зберігають свою суцільність. З підвищенням температури відпалу до 1100 °С плівка починає інтенсивно диспергувати. Побудовано кінетичні криві розпаду плівок на всіх оксидах залежно від температури відпалу та часу витримки за кожної температури.

Ключові слова: кінетика, диспергування, хромові наноплівки, відпал, оксидний матеріал.

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 для з'єднання неметалевих матеріалів, зокрема кераміки, сапфіру, нітриду кремнію тощо [1—10]. Для металізації як металевих, так і неметалевих матеріалів часто застосовують нікелеві та хромові покриття різної товщини [11—13], які можуть бути нанесені різними способами: електролітичним, хімічним, магнетронним розпиленням тощо.

Для паяння кераміки та інших неметалевих матеріалів між собою 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 [14—16]. На основі використання 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 в процесах з'єднання (паяння) металів (кераміка, скло, монокристали, вуглецеві матеріали, надтверді матеріали). Металізація поверхонь таких

* Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, головний науковий співробітник Інституту 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.

матеріалів забезпечує достатнє змочування їх розплавленими металами, що визначає саму технологічну можливість формування паяного з'єднання, а також зумовлює міцність та інші властивості з'єднань.

Оскільки в процесі паяння або зварювання тиском металізовані неметалеві деталі мають бути нагрітими до досить високих температур (1000 °С і навіть більше), вивчення процесів диспергування-коагулювання, які відбуваються під час відпалу в цих металевих наноплівках завтовшки 100—150 нм, становить не тільки пізнавальний інтерес, але й практичне значення для розробки технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Отже, метою даної роботи є дослідження кінетики диспергування хромових наноплівок завтовшки 150 нм, які нанесені на лейкосапфір, алюмооксидну та диоксидноцирконієву кераміку та відпалені у вакуумі за температур до 1100 °С.

Матеріали та методика експерименту

В даній роботі використано електронно-променевий спосіб напилення металевих та неметалевих наноплівок, яким наносили хромові наноплівки завтовшки 150 нм на оксидні матеріали за допомогою електронно-променевого устаткування ЕЛУ-5.

Товщину нанесених наноплівок вимірювали двома методами:

- 1) метал заданої маси (розрахованої для плівок потрібної товщини) повністю випаровують, тоді товщину плівки можна легко розрахувати за законом Ламберта [17, 18];
- 2) за допомогою спеціального кварцового датчика, що знаходиться у вакуумній камері напилення безпосередньо біля зразку, на який напилюють плівку.

Тверді неметалеві підкладки виготовлені з лейко сапфіру, алюмооксидної та диоксидноцирконієвої керамік і являють собою невеликі тонкі пластинки розмірами 4 x 3 x 2 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 в вакуумі за температури 1100 °С протягом однієї години.

Якість всіх нанесених наноплівок контролювали за допомогою металографічного мікроскопу XJL-17.

Зразки з нанесеними на них металевими плівками відпалювали у вакуумній камері протягом різних проміжків часу (від 5 до 20 хв) та за різних температур (від 900 до 1100 °С) у вакуумі не гірш, ніж $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Відпалені зразки досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів JSM-6700 F та Superprobe-733, отримуючи мікрофотографії. З використанням цих мікрофотографій були визначені площі острівців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом, тобто маса вирізаних з паперових відбитків мікрофотографій елементів металізованих поверхонь зразків [19]. Отримані експериментальні дані були оброблені у вигляді графіків, які демонстрували залежність площ поверхонь зразків, вкритих металевими наноплівками, від параметрів відпалу (температура, час).

Результати досліджень та їх обговорення

Вихідні хромові наноплівки на всіх трьох оксидах мали практично однаковий вигляд та були суцільними, без тріщин та інших помітних дефектів. Після відпалу цих плівок були помітні деякі відмінності в їх поведінці на різних оксидах. Так, після відпалу хромової плівки, нанесеної на лейкосапфірі впродовж 5 хв за 900 °С, вона ще залишається суцільною, а перші ознаки зміни її морфології з'являються лише після 10-хвилинного відпалу і після 20-хвилинної витримки плівка також вкриває близько 95% площі поверхні підкладки (рис. 1, *а*; 2, *а*). Підвищення температури відпалу до 1000 °С (рис. 1, *б*; 2, *а*), а потім і до 1050 °С дещо інтенсифікує процес диспергування плівки, але в кінцевому підсумку після 20-хвилинного відпалу за температури 1050 °С плівка вкривала вже тільки 70% поверхні площі підкладки (рис. 1, *в*; 2, *а*). Відпал плівки за 1100 °С стрімко прискорив процес її диспергування так, що після 20-хвилинного відпалу її рештки вкривали близько 50% поверхні підкладки (рис. 1, *г*; 2, *а*). Отже, для паяння металізованого хромом сапфіру бажано виконувати цей процес за температур, не вищих 1050 °С, обмеживши активну стадію паяння 10 хв.

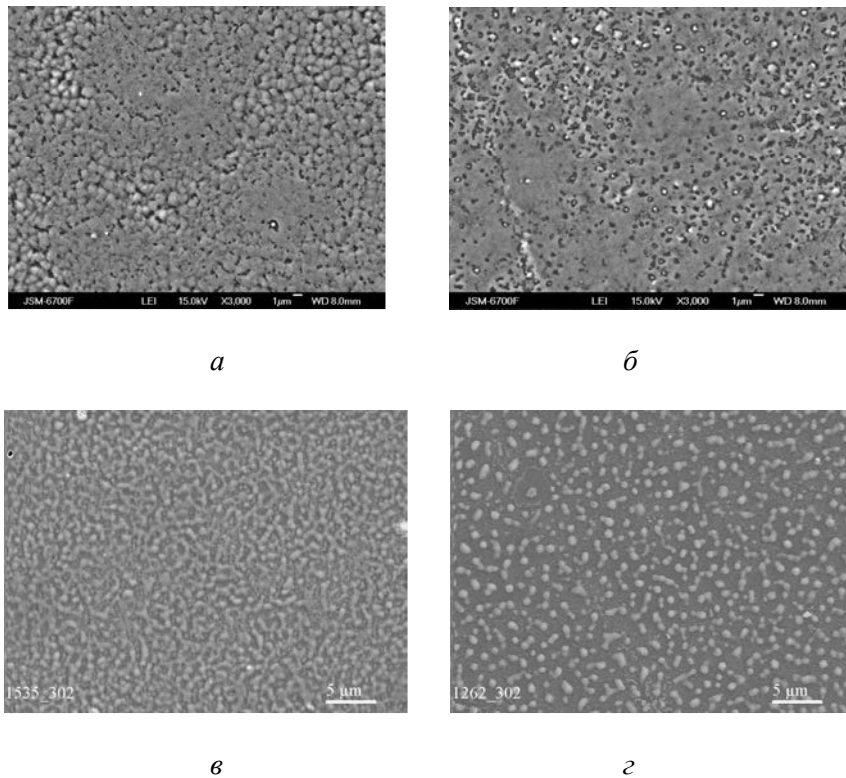


Рис. 1. СЕМ зображення (x3000) плівки хрому завтовшки 150 нм на лейкосапфірі, відпаленої у вакуумі протягом 20 хв за температур: 900 (*а*), 1000 (*б*), 1050 (*в*) та 1100 °С (*г*)

Fig. 1. SEM image (x3000) chromium film 150 nm thickness onto leucosapphire which was annealed in vacuum during 20 min at temperature 900 (*a*), 1000 (*b*), 1050 (*v*) and 1100 °C (*z*)

На рис. 2, *a* наведено кінетичні криві розпаду хромової наноплівки завтовшки 150 нм на лейкосапфірі залежно від температури відпалу (900—1100 °С) та часу витримки (5—20 хв) за кожної температури.

Поведінка металізаційної плівки хрому на алюмооксидній кераміці під час відпалу подібна поведінці цієї плівки на лейкосапфірі. Суцільна вихідна плівка хрому на алюмооксидній кераміці після відпалу її протягом 5 хв за 900 °С ще залишається суцільною, а перші зміни її морфології стають помітними після 10-хвилинного відпалу і після 20-хвилинної витримки за цієї температури плівка дещо втрачає свою цілісність, хоча вкриває ще близько 92% площі поверхні підкладки (рис. 3, *a*; 2, *б*). З підвищенням температури відпалу до 1000 °С загальний вигляд плівки майже не змінився і після 20-хвилинної витримки вона вкривала також близько 90% поверхні підкладки (рис. 3, *б*; 2, *б*). Зростання температури відпалу ще на 50 °С, тобто до 1050 °С, дещо прискорило процес диспергування плівки, але після 20-хвилинної витримки плівка вкривала трохи менш, ніж 90% поверхні площі

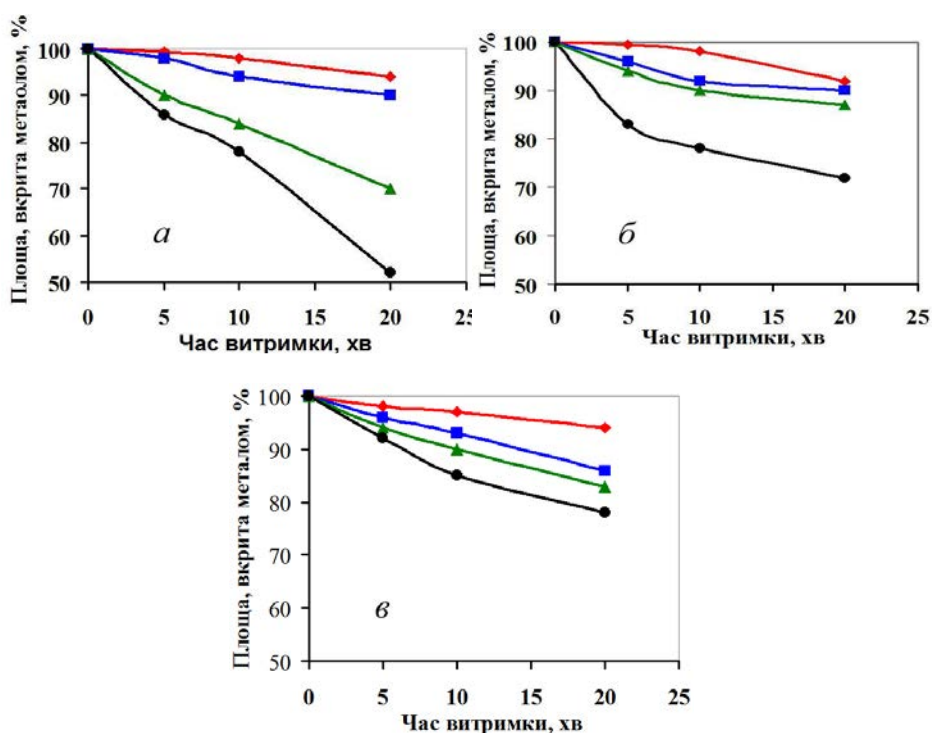


Рис. 2. Залежності площі лейкосапфіру (*a*), алюмооксидної кераміки (*б*) та диоксидноцирконієвої кераміки (*в*), вкритої хромовою плівкою завтовшки 150 нм, від часу відпалу за різних температур (°С): ♦ — 900; ■ — 1000; ▲ — 1050; ● — 1100

Fig. 2. Leucosapphire (*a*), alumina ceramics (*б*) and zirconia ceramics (*в*) area covered by chromium film 150 nm thickness dependence on annealing time at various temperatures (°C): ♦ — 900; ■ — 1000; ▲ — 1050; ● — 1100

підкладки (рис. 3, *в*; 2, *б*). В результаті відпалу плівки за 1100 °С вона почала інтенсивно диспергувати вже після 5-хвилинної витримки і після 20-хвилинного відпалу вкривала близько 70% поверхні площі підкладки (рис. 3, *г*; 2, *б*), що дає можливість використовувати її в подальшому для паяння навіть за цієї температури, але слід обмежувати час паяння 10 хв.

Порівнюючи кінетичні криві розпаду хромової плівки на лейкосапфірі (рис. 2, *а*) та алюмооксидній кераміці (рис. 2, *б*), можна констатувати, що розпад хромової плівки на лейкосапфірі значно інтенсивніший, ніж на алюмооксидній кераміці.

Поверхня діоксидноцирконієвої кераміки впливала на поведінку металізаційної хромової плівки під час відпалу аналогічно двом попереднім оксидам. Тобто в результаті відпалу за температур 900, 1000 та 1050 °С плівка після 20-хвилинної витримки за цих температур вкривала, відповідно, близько 95, 85 та 83% площі поверхні підкладки (рис. 4, *а—в*; 2, *в*) і навіть після відпалу за 1100 °С плівка все ще вкривала близько 80% поверхні підкладки (рис. 4, *г*; 2, *в*), що дає змогу використовувати діоксидноцирконієву кераміку, металізовану хромом, для подальшого паяння за температур 900—1100 °С навіть під час тривалості процесу паяння до 20 хв.

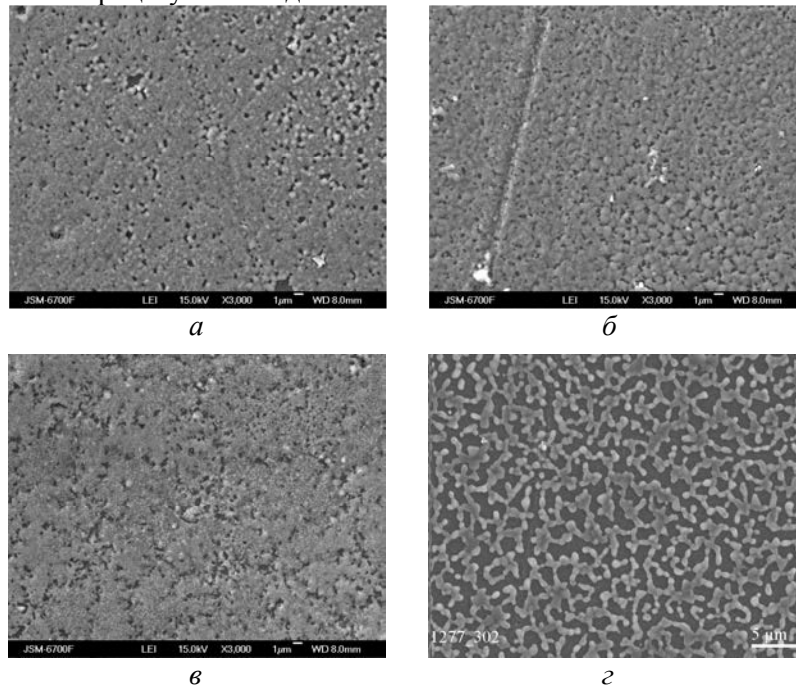


Рис. 3. СЕМ зображення (x3000) плівки хрому завтовшки 150 нм на алюмооксидній кераміці, відпаленої у вакуумі протягом 20 хв за температур: 900 (*а*), 1000 (*б*), 1050 (*в*) та 1100 °С (*г*)

Fig. 3. SEM image (x3000) chromium film 150 nm thickness onto alumina ceramics which was annealed in vacuum during 20 min at temperature: 900 (*a*), 1000 (*b*), 1050 (*v*) and 1100 °С (*г*)

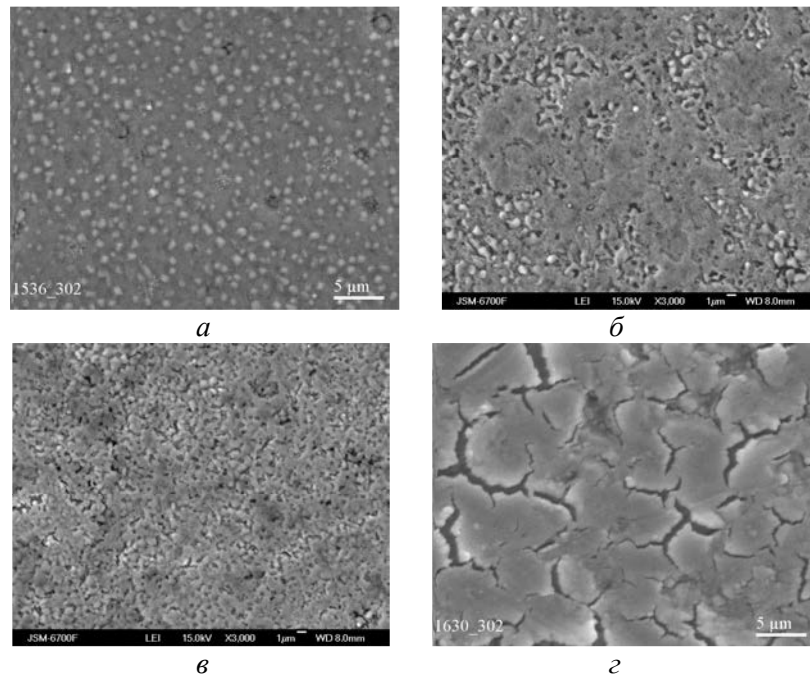


Рис. 4. СЕМ зображення (x3000) плівки хрому завтовшки 150 нм на диоксидноцирконієвій кераміці, відпаленій у вакуумі протягом 20 хв за температур: 900 (а), 1000 (б), 1050 (в) та 1100 °С (г)

Fig. 4. SEM image (x3000) chromium film 150 nm thickness onto zirconia ceramics which was annealed in vacuum during 20 min at temperature: 900 (a), 1000 (b), 1050 (c) and 1100 °C (d)

Отже, з наведених графіків (рис. 2) та СЕМ зображень (рис. 1, 3, 4) впливає, що найбільш стійкою до відпалу є хромова плівка на диоксидноцирконієвій кераміці, а найменш стійкою — плівка на лейкосапфірі. На наш погляд, це обумовлено різницею в стані поверхонь зразків та їх складу. Лейкосапфір — це монокристал оксиду алюмінію, що має щільну безпористу поверхню без всіляких домішок.

Оксидноалюмінієва та диоксидноцирконієва кераміки мають достатньо пористу поверхню і, крім того, в їхньому складі є, хоч і в невеликій кількості, спеціальні домішки, зокрема оксиди кальцію та ітрію, і, таким чином, ці фактори можуть впливати на процес диспергування хромової плівки, нанесеної на ці оксиди, під час відпалу.

Висновки

Виявлено, що плівки на всіх оксидах після відпалу за температур до 1000 °С поведуть себе ідентично і переважно зберігають свою суцільність. З підвищенням температури відпалу до 1100 °С плівка починає інтенсивно диспергувати, інтенсивність та ступінь диспергування плівки на різних оксидах дещо відрізняються. Так, після 20-хвилинного відпалу за 1100 °С залишки хромової плівки

на лейкосапфірі вкривають лише близько половини площі поверхні підкладки, в той час як залишки цієї плівки на діоксидноцирконієвій кераміці — близько 80% поверхні підкладки.

Побудовано кінетичні криві розпаду плівки під час відпалу для всіх досліджених оксидів залежно від температури відпалу та часу витримки за кожної температури. Використовуючи ці графіки, можна визначити оптимальні параметри (температуру, час витримки) процесу з'єднання паянням досліджених оксидів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано поведение хромовых нанопленок толщиной 150 нм, нанесенных на алюмооксидную керамику, лейкосапфир и диоксидноциркониевую керамику и отожженных в вакууме при температурах до 1100 °С в течение разного времени (5—20 мин) при каждой температуре. Обнаружено, что пленки на всех оксидах после отжига при температурах до 1000 °С ведут себя идентично и преимущественно сохраняют свою целостность. С повышением температуры отжига до 1100 °С пленка начинает интенсивно диспергировать. Построены кинетические кривые распада пленок на всех оксидах в зависимости от температуры отжига и времени выдержки при каждой температуре.

Ключевые слова: кинетика, диспергирование, хромовая нанопленка, отжиг, оксидный материал.

1. Батыгин В. Н. Вакуумноплотная керамика и ее спаи с металлами / В. Н. Батыгин, И. И. Метелкин, А. М. Решетников. — М. : Энергия, 1982. — 197 с.
2. Хрятин 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. : Металлургия, 1977. — 160 с.
4. Qiao-ying T. Infiltration bonding C/SiC composite and niobium / T. Qiao-ying, C. Lai-fei, Z. Li-tong // J. Aviation Mat. — 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. Dalgleish, 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. Chapmen, D. T. Danielson et al.] // Acta Mater. — 2000. — **48**, No. 18—19. — P. 4425—4438.
9. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — Киев : Наук. думка, 1972. — 196 с.

10. *Найдич Ю. В.* Исследование структуры, морфологии и смачивания металлами металлических нанопленок, нанесенных на поверхность оксида алюминия с целью получения сварных и паяных соединений материалов на его основе / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк и др.] // *Техника машиностроения*. — 2006. — № 1. — С. 28—40.
11. *Громов Д. Г.* Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди / [Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев и др.] // *Физика тв. тела*. — 2009. — **49**, вып. 1. — С. 2012—2021.
12. *Точицкий Т. А.* Электролитические осажденные наноструктуры / Т. А. Точицкий, В. М. Федосюк. — Мн. : БГУ, 2002. — 363 с.
13. *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.
14. *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.
15. *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.
16. *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.
17. *Метфессель С.* Тонкие пленки, их изготовление и измерение. — М.-Л. : Госэнергоиздат, 1963. — 206 с.
18. *Хаас Г.* Физика тонких пленок / Г. Хаас, Р. Э. Тун. — М. : Мир, 1968. — **2**. — 305 с.
19. *Найдич Ю. В.* Исследование процессов соединения (пайки) керамических материалов с использованием нанопленок металлов / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк и др.] // *Доп. НАНУ*. — 2007. — № 35. — С. 97—104.

Надійшла 07.07.18

Naidich Yu. V., Gab I. I., Stetsyuk T. V., Kostyuk B. D.

Kinetics disintegration of chromium nanofilms deposited onto oxide materials during annealing in vacuum

The behavior of chromium nanofilms 150 nm thickness deposited onto alumina ceramics, leucosapphire and zirconia ceramics and annealed in vacuum at temperatures up to 1100 °C for different times (5–20 min) at each temperature was studied. It was found that films onto all oxides after annealing at temperatures up to 1000 °C behave identically and preserve their integrity predominantly. With an increase in the annealing temperature up to 1100 °C, the film begins to disperse intensively. The kinetic curves of films decomposition on all oxides are constructed depending on the annealing temperature and the exposure time at each temperature.

Keywords: *kinetics, disintegration, chromium nanofilm, annealing, oxide material.*