
Р а з д е л П

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

УДК 621.762:661.66:519.2

**И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, В. В. Пасичный,
В. М. Емцов, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, О. С. Литвин***

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДНЫЕ И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исследовано изменение морфологии нанопленок Pd, Pt и Rh толщиной до 100 нм, нанесенных на оксидную и карбидную керамики, при их отжиге в различных средах (вакуум, воздух) при высоких температурах вплоть до 1600 °С. Выяснено, что пленки этих металлов при отжиге распадаются на отдельные фрагменты и, в конечном счете, коагулируют с разной интенсивностью в зависимости от природы подложки и среды отжига, покрывая при этом разные площади подложек. Сформулированы рекомендации о применимости нанопленок благородных металлов для пайки оксидных и карбидных керамических материалов.

Введение

Паяные и сварные соединения неметаллических материалов, в частности оксидов, между собой и с металлами находят все большее применение в различных областях техники. Получение таких соединений затруднено из-за плохого смачивания неметаллических поверхностей большинством металлических припоев. Для улучшения смачиваемости неметаллов

* И. И. Габ — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев; Б. Д. Костюк — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; Т. В. Стецюк — научный сотрудник, там же; Д. И. Куркова — научный сотрудник, там же; В. В. Пасичный — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, там же; В. М. Емцов — младший научный сотрудник, там же; С. В. Дукаров — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Харьковский национальный университет им. В. И. Каразина, г. Харьков; А. П. Крышталь — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, там же; О. С. Литвин — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников НАН Украины, г. Киев.

© И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, В. В. Пасичный, В. М. Емцов, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, О. С. Литвин, 2007

припоями применяют различные методы, одним из которых является металлизация поверхностей неметаллических материалов. Этим термином объединяют разные способы нанесения тонких металлических покрытий (обычно из тугоплавких металлов) на поверхности неметаллических материалов, подлежащих соединению (пайка, сварка), поскольку такие покрытия обычно хорошо смачиваются расплавами ряда припойных металлов и сплавов.

Обычно толщина используемых металлических покрытий варьируется от долей миллиметра (200—300 мкм) до 10 мкм и менее (до нескольких микрон) [1—3]. Применение еще более тонких металлических покрытий посредством нанесения нанопленок ряда металлов толщиной 100—200 нм является перспективным, поскольку позволяет существенно уменьшить толщину паяльного зазора, строго дозировать очень малое количество металла пленки в расплаве припоя при ее растворении в последнем в процессе пайки и сварки давлением, а также обеспечивает хорошую адгезию металлического покрытия к неметаллической поверхности. Кроме того, применение металлических нанопокровтий на неметаллах позволит получать прецизионные соединения последних пайкой и сваркой.

Адгезия металлической пленки к керамической или другой неметаллической поверхности (сапфир, кварцевое стекло и др.), особенно в процессе ее отжига, который так или иначе происходит при пайке или сварке, играет большую роль при формировании соединений этих материалов. По этой причине важно изучать поведение и свойства, в частности морфологию, металлических нанопленок в процессе их нагрева. Известны работы по исследованию структуры, морфологии и капиллярных свойств металлических нанопленок Cr, Mo, Ni, Ti, Nb и других металлов, нанесенных на оксидные и карбидные материалы и отожженных при высоких температурах [4—6].

Представляют интерес в этом плане нанопленки благородных металлов Pd, Pt, Rh, применение которых может позволить создание высокотемпературных паяных и сварных соединений различной керамики, причем соединения оксидной керамики могут работать при высоких температурах даже в окислительной среде, что не могут обеспечить покрытия из упомянутых неблагородных металлов.

Цель настоящей работы — исследование морфологии нанопленок Pd, Pt, Rh, нанесенных на оксидные и углеродсодержащие материалы и отожженных при температурах до 1600 °С в различных средах.

Материалы и методика эксперимента

В данной работе использовали электронно-лучевой метод нанесения металлических пленок [7]. Тонкие металлические пленки (80—100 нм) Pd, Pt, Rh наносили на поверхности подложек, изготовленных из алюмооксидной керамики, поликристаллического самосвязанного карбида кремния и стеклоуглерода. При нанесении металлических покрытий на неметаллическую поверхность большую роль играет чистота обработки последней. Обычно при исследовании явлений смачивания и межфазных процессов твердые поверхности материалов обрабатывают до величины шероховатости в пределах 0,01—0,02 мкм. Для выполнения настоящих исследований шероховатость поверхности неметаллических образцов

составляла 3—5 нм. Большое внимание было уделено очистке поверхности неметаллических образцов. После полировки их тщательно обезжиривали органическими растворителями. Затем оксидные образцы подвергали прокаливанию на воздухе при температуре 1100—1150 °С в течение 1—1,5 ч, после чего как оксидные, так и карбидосодержащие подложки отжигали в вакууме $(1—2) \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 1150—1200 °С в течение 1 ч. На очищенные таким образом поверхности наносили нанопленки упомянутых металлов в электронно-лучевой установке ЭЛУ-250.

Толщину покрытий определяли оптическим методом с использованием микроинтерферометра МИИ-4 и профилометра Micron-alpha. С помощью последнего измеряли высоту ступеньки, образованной поверхностью пленки и непокрытой металлом поверхности подложки.

Для изучения морфологии нанесенных пленок применяли методы электронной сканирующей микроскопии и атомно-силовой микроскопии. В последующем пленки благородных металлов отжигали как в вакууме, так и на воздухе до высоких температур (вплоть до 1800 °С) и при этом исследовали изменения морфологии пленок.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Морфология свеженанесенных нанопленок Pd, Pt и Rh была практически идентична, пленки были сплошными (рис. 1). При нагревании этих пленок до высоких температур (вплоть до 1600 °С) они коагулировали, причем коагуляция носила различный характер в зависимости от материала подложки, температуры, среды отжига. Так, палладиевая пленка на алюмооксидной керамике достаточно сильно коагулирует уже при отжиге ее в вакууме до 1200 °С (рис. 2, а). Такая же пленка, нанесенная на керамику на основе SiC и отожженная в вакууме при 1200 °С, сильно коагулирует и взаимодействует с подложкой, разделяясь на множество островков, которые занимают большую часть поверхности керамики (рис. 2, б). При отжиге пленок палладия, нанесенных на монокристалл SiC и стеклогуглерод и отожженных в вакууме при тех же 1200 °С, наблюдается контактное плавление пленки, что хорошо иллюстрируется самой формой капель (рис. 2, в, г).

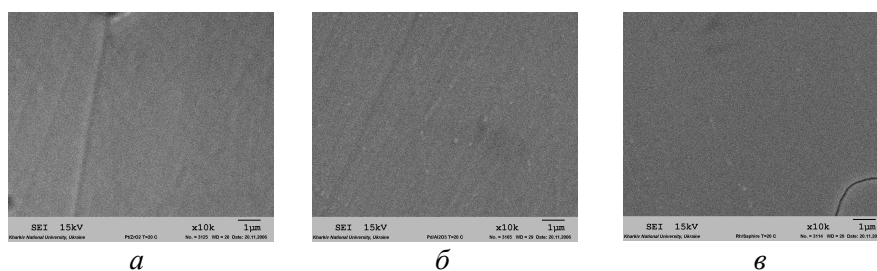


Рис. 1. Морфология ($\times 10\ 000$) свеженанесенных нанопленок благородных металлов на оксидных материалах: а — пленка Pt на керамике на основе ZrO_2 ; б — пленка Pd на керамике на основе Al_2O_3 ; в — пленка Rh на сапфире

Fig. 1. Morphology ($\times 10\ 000$) of initial precious metals nanofilms on oxide materials: а — film Pt on ceramics on base ZrO_2 ; б — film Pd on ceramics on base Al_2O_3 ; в — film Rh on sapphire

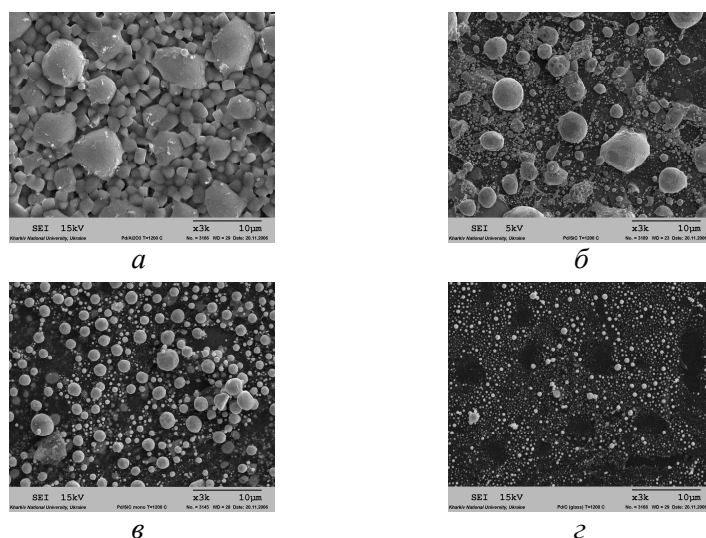


Рис. 2. Микроструктура (x3000) Pd пленки на различных подложках, отожженной при 1200 °С в вакууме: *a* — на керамике на основе Al_2O_3 ; *б* — на керамике на основе SiC; *в* — на монокристалле SiC; *г* — на стеклоуглероде

Fig. 2. Microstructure (x3000) of Pd films on various substrates which was annealed under 1200 °C in vacuum: *a* — on ceramics on base Al_2O_3 ; *б* — on ceramics on base SiC; *в* — on monocrystal SiC; *г* — on glass-carbon

Более тугоплавкая платиновая пленка, нанесенная на алюмооксидную керамику и лейкосапфир, вела себя практически одинаково и значительная коагуляция ее происходила при нагреве в вакууме при 1400 °С. Пленка распалась на островки различных размеров и формы (рис. 3, *a*), а при дальнейшем нагреве до 1600 °С — на отдельные капли (рис. 3, *б*).

При исследовании платиновой пленки под атомно-силовым микроскопом установлено, что свеженанесенная пленка является сплошной и состоит из округлых агломератов, находящихся один возле другого. При этом наибольшая высота неровностей покрытия не превышает 5 нм (рис. 4, *a*), а при отжиге до 1600 °С в вакууме эта пленка распадается на отдельные капли, высота которых достигает 1 мкм (рис. 4, *б*).

Поведение при отжиге до 1600 °С платиновой нанопленки, нанесенной на керамику на основе диоксида циркония, аналогично тому, что наблюдалось на алюмооксидной керамике, то есть при 1400 °С пленка разрывается на большие фрагменты, а при 1600 °С распадается на отдельные капли разной формы и размеров (рис. 3, *в*).

Для сравнения поведения платиновой пленки на алюмооксидной керамике при нагревании ее в разных средах был проведен отжиг образцов на воздухе при 1600 °С с использованием ксеноновой лампы. В этих условиях пленка распадается менее интенсивно по сравнению с нагревом в вакууме (рис. 3, *б*) и площадь, занятая ее фрагментами, значительно больше площади оголенных участков керамики (рис. 5). Таким образом,

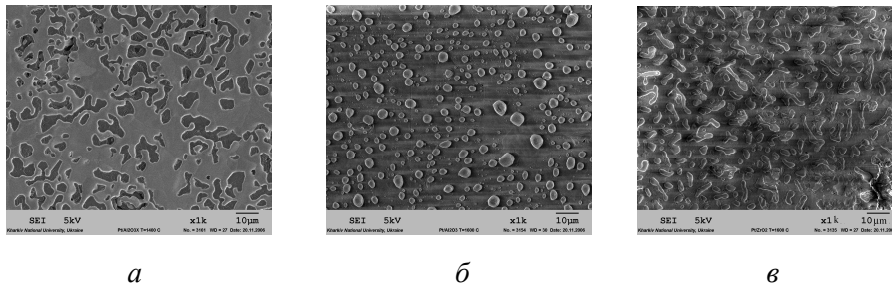


Рис. 3. Микроструктура (x1000) Pt пленки, нанесенной на оксидную керамику, после отжига в вакууме: *а* — керамика на основе Al_2O_3 , отжиг при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (начало разрыва пленки); *б* — керамика на основе Al_2O_3 , отжиг при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (коагулированная пленка); *в* — керамика на основе ZrO_2 , отжиг при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (коагулированная пленка)

Fig. 3. Microstructure (x1000) of Pt films on oxide ceramics after annealing in vacuum: *a* — ceramics on base Al_2O_3 , annealing under $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (beginning breakup of the film); *б* — ceramics on base Al_2O_3 , annealing under $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (coagulated film); *в* — ceramics on base ZrO_2 , annealing under $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (coagulated film)

наличие кислорода при отжиге пленок благородных металлов существенно влияет на их коагуляцию, уменьшая поверхностное натяжение металла пленки и увеличивая его адгезию к неметаллической подложке, что благоприятно для пайки неметаллических (оксидных) материалов на воздухе.

При исследовании морфологии платиновой пленки, нанесенной на углеродсодержащие материалы (керамика на основе SiC и стеклоглерод), было обнаружено, что при нагреве ее в вакууме до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ она не только сильно коагулирует, но и взаимодействует с материалом подложки (рис. 6). Поведение родиевой пленки, нанесенной на оксидную керамику (Al_2O_3 , ZrO_2), в основном похоже на поведение платиновой пленки на тех же материалах и при нагревании ее до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ она распадается на отдельные капли с той же интенсивностью, что и платиновая, несмотря на то, что родий значительно более тугоплавок по сравнению с платиной (рис. 7).

При нагревании родиевой пленки на алюмооксидной керамике на воздухе ее коагуляция происходит гораздо медленнее по сравнению с нагревом в вакууме. Несмотря на то, что изменение микроструктуры пленки начинается уже при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 8, *а*), при дальнейшем нагревании ее вплоть до $1800\text{ }^\circ\text{C}$ фрагменты пленки занимают гораздо большую поверхность подложки, чем при нагреве в вакууме даже до значительно меньшей температуры ($1600\text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 8, *б*).

Таким образом, можно утверждать, что кислород воздуха благоприятно влияет на адгезию пленок благородных металлов, нанесенных на поверхность оксидной керамики, при их отжиге на воздухе значительно замедляет процесс и интенсивность коагуляции. Это весьма существенный фактор с точки зрения пайки и сварки оксидной керамики,

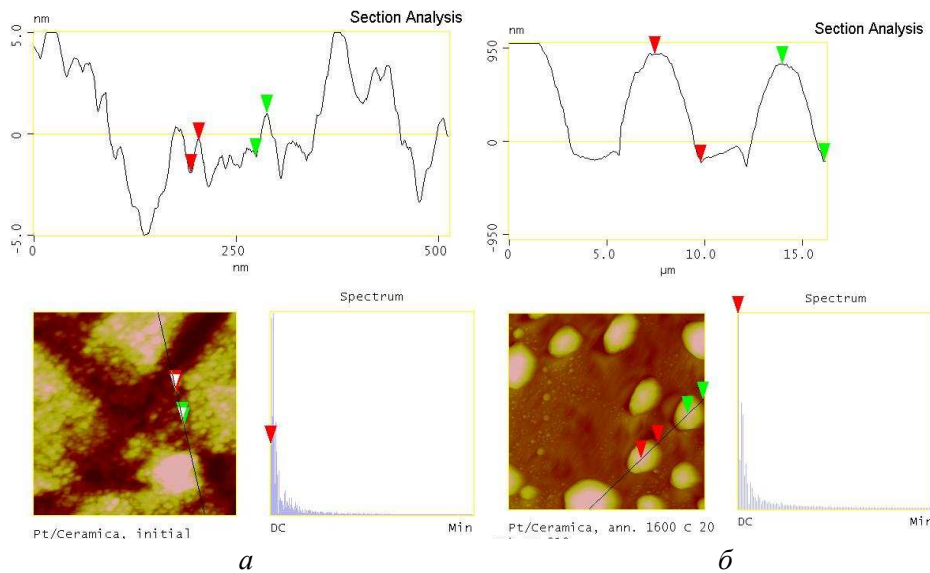


Рис. 4. Рельеф Pt пленки на керамике на основе Al_2O_3 под атомно-силовым микроскопом: *a* — свеженанесенная пленка; *б* — пленка, отожженная в вакууме при $1600\text{ }^\circ C$

Fig. 4. Relief Pt films on ceramics on base Al_2O_3 under atomic-force microscope: *a* — initial film; *б* — annealed film in vacuum under $1600\text{ }^\circ C$

Рис. 5. Микроструктура ($\times 1000$) Pt пленки, нанесенной на оксидную керамику на основе Al_2O_3 , после отжига при $1600\text{ }^\circ C$ на воздухе

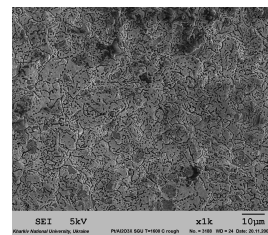
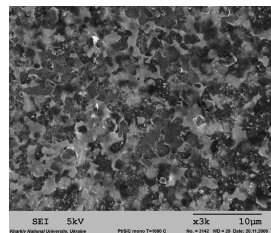
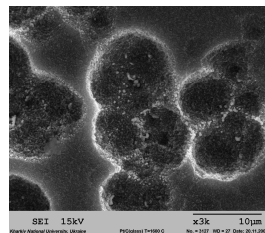


Fig. 5. Microstructure ($\times 1000$) of Pt films on oxide ceramics on base Al_2O_3 after annealing under $1600\text{ }^\circ C$ on air



a



б

Рис. 6. Микроструктура ($\times 3000$) Pt пленки, нанесенной на углеродсодержащие материалы, после отжига в вакууме при $1600\text{ }^\circ C$: *a* — пленка на керамике на основе SiC; *б* — пленка на стеклогуглероде

Fig. 6. Microstructure ($\times 3000$) of Pt films on carbon-contained material after annealing in vacuum under $1600\text{ }^\circ C$: *a* — film on ceramics on base SiC; *б* — film on glass-carbon

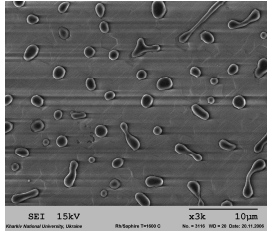
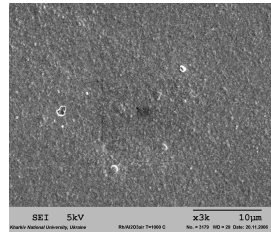
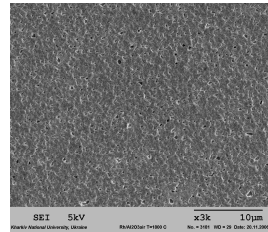


Рис. 7. Микроструктура (x3000) Rh пленки на сапфире, отожженной при 1600 °С в вакууме

Fig. 7. Microstructure (x3000) of Rh films on sapphire which was annealed under 1600 °C in vacuum



a



б

Рис. 8. Морфология (x3000) Rh пленки на керамике на основе Al₂O₃, отожженной на воздухе при 1000 (а) и 1800 °С (б)

Fig. 8. Morphology (x3000) of Rh films on ceramics on base Al₂O₃ which was annealed on air under 1000 (a) and under 1800 °C (b)

поскольку для этих процессов необходимо, чтобы металлические нанопленки коагулировали как можно меньше и при более высокой температуре. Поскольку чем большая площадь керамики покрыта металлической пленкой, тем лучше, ибо саму поверхность оксидной керамики при нагреве на воздухе благородные металлы не смачивают [8].

Выводы

Установлено, что пленки Pd, Pt и Rh, нанесенные на оксидную керамику (Al₂O₃, сапфир), при нагреве их в вакууме уже до температуры 1200—1400 °С сильно коагулируют, тем самым уменьшая площадь неметаллической (оксидной) поверхности, покрытой металлами, а при нагреве до 1600 °С пленки Pt и Rh распадаются на отдельные капли, которые покрывают небольшую часть поверхности оксидной подложки. Это обстоятельство важно для выбора необходимого припоя, а соответственно, и требуемой температуры для пайки или сварки оксидной керамики, покрытой нанопленками благородных металлов. Для получения качественного паяного или сварного соединения керамики площадь поверхности керамики, покрытая металлизационной пленкой, должна быть по возможности большей при температуре соединения (сварки, пайки).

Учитывая характер поведения пленок благородных металлов на углеродсодержащих материалах (керамика на основе SiC, стеклоуглерод) при их нагреве до высоких температур, когда происходит не только

сильная коагуляция этих пленок, но и взаимодействие их с неметаллической поверхностью, по-видимому, с образованием промежуточных фаз, использовать их при сварке и пайке углеродсодержащих материалов не представляется возможным.

Пленки Pt и Rh, нанесенные на оксидные материалы и отожженные при высоких температурах на воздухе, можно использовать для пайки и сварки оксидных материалов на воздухе при температурах до 1800 °С, применяя серебряные, палладиевые и платиновые припои или сплавы на их основе.

РЕЗЮМЕ. Досліджено зміни морфології наноплівки Pd, Pt і Rh товщиною до 100 нм, які нанесені на оксидну та карбідну кераміку, при їх відпалі у різних середовищах (вакуум, повітря) при високих температурах до 1600 °С. З'ясовано, що плівки цих металів при відпалі розпадаються на окремі фрагменти та в решті коагулюють з різною інтенсивністю в залежності від природи підкладки та середовища відпалу, покриваючи при цьому різні площини підкладок. На основі результатів досліджень сформульовано рекомендації про можливість використання наноплівок благородних металів для паяння оксидних та карбідних керамічних матеріалів.

1. *Elssner Gerhard, Diem Wolfgang, Wallace Jay S.* Microstructure and mechanical properties of metal-to-ceramic and ceramic-to-ceramic joints // *Surfaces and Interfaces Ceram. and Ceram.* — Metal Syst. 17 Univ. conf. Ceram., Berkeley, Calif., July 28 — August 1, 1980. — New-York—London, 1981. — P. 629—639.
2. *Pan W. X., Okamoto T., Ning X. S.* Joining of Al-plasma-sprayed Si₃N₄ ceramics // *J. Mater. Sci.* — 1994. — **29**, No. 6. — P. 1436—1440.
3. *Dalgleish B. J., Tomsia A. P., Nakashima K. et al.* Low temperature routes to joining ceramics for high temperature applications / 2nd Internat. Workshop Interfaces, Santiago, Sept. 27—29, 1993 // *Scr. Met. Et Mater.* — 1994. — **31**, No. 8. — P. 1043—1048.
4. *Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др.* Влияние толщины металлических нанопленок, нанесенных на оксидные и карбидные материалы для последующей их сварки и пайки, на структурные и капиллярные свойства пленок и на прочность сварных и паяных соединений // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 2005. — № 38. — С. 69—81.
5. *Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др.* Исследование структурных и капиллярных характеристик металлических нанопленок, нанесенных на оксидные материалы для их пайки и сварки // *Наноструктурное материаловедение.* — 2006. — № 1. — С. 31—40.
6. *Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др.* Исследование процессов соединения (пайки) керамических материалов с использованием нанопленок металлов // *Доп. НАН України.* — 2007. — № 35. — С. 97—104.

7. *Метфессель С.* Тонкие пленки, их изготовление и измерение. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. — 206 с.
8. *Grigorenko N. F., Stegny A. I., Kasich-Pilipenko I. E. et al.* Wetting studies of oxide ceramics by platinum-group metals using light-radiation heating technique // High Temperature Capillary. Smolenice Castle, Bratislava, Slovakia, May 8—11, 1994. — Bratislava, 1994. — P. 123—127.

Поступила 11.12.07

**Gab I. I., Kostyuk B. D., Stetsyuk T. V., Kurkova D. I., Pasichny V. V.,
Emtsov V. M., Dukarov S. V., Kryshtal A. P., Lytvyn O. S.**

**Study of morphology of precious metals nanofilms coatings on oxide
and carbon materials**

The morphology change of Pd, Pt and Rh nanofilms coating thickness up to 100 nm on oxide and carbon ceramics during annealing them in various medium (vacuum, air) under high temperatures up to 1600 °C is investigated. It is ascertained that films of these metals disintegrated on separate fragments during annealing and in the end coagulated with various intensity depending on substrate nature and annealing medium and coated of various area of substrate. Recommendations about applicability of precious metals nanofilms for brazing of oxide and carbide ceramic materials are formulated.