

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

Кінетика диспергування при відпалі у вакуумі хромових та нікелевих наноплівки, нанесених на оксидні матеріали

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: gab@ipms.kiev.ua*

Наведені результати дослідження кінетики диспергування хромових та нікелевих наноплівок завтовшки 100 нм, що нанесені на поверхні зразків, виготовлених з алюмооксидної кераміки, кварцового скла та сапфіру, і відпалені у вакуумі при температурах $1000 \div 1200$ °С впродовж різного часу витримки при кожній температурі в інтервалі 2 - 20 хв.

Ключові слова: кінетика, диспергування, хром, нікель, наноплівка, оксидні матеріали

Стаття постуила до редакції 22.12.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

З'єднання кераміки та інших неметалевих матеріалів (сапфір, кераміка та ін.) між собою та з металами паянням з використанням металевих припоїв або зварюванням тиском з використанням металевих прокладок, що деформуються, широко застосовують у сучасній техніці [1-5]. Для отримання якісних з'єднань неметалеві матеріали доволі часто металізують плівками різних металів. Частіш за все для металізації використовують такі адгезійно-активні метали як титан, ніобій та ін. [6-8], але доволі часто застосовують також хромові та нікелеві покриття різної товщини, які можуть бути нанесеними на метали магнетронним розпиленням тощо [9-11]. Ці два останні метали у вигляді покриттів, в тому числі нанопокриттів, знаходять широке застосування у таких галузях, як напівпровідникова техніка, магнітооптика, сенсорні пристрої та магнітні пристрої збереження інформації. На основі використання цих плівок створені такі напрями в техніці як тонко плівкова електроніка, спеціальні розділи оптики. Загалом через тонкі плівки можлива практична реалізація нанокристалічного стану матеріалів з метою досягнення стійкості матеріалів проти зношування, корозії тощо.

Застосування хрому та нікелю в якості тонких металізаційних покриттів дозволяє розробляти технології створення прецизійних та міцних з'єднань різнорідних матеріалів з дуже тонкими паяними швами. Оскільки у процесі паяння або зварювання тиском металізовані деталі, які підлягають з'єднанню, мають бути нагрітими до високих

температур ($1000 \div 1200$ °С і навіть більше), то дослідження процесів диспергування, котрі відбуваються при нагріванні в металізаційних тонкоплівкових покриттях, являє собою не тільки науковий інтерес, але й практичне значення при розробці нових технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Отже вивчення процесів, що відбуваються при відпалі в наноплівках хрому та нікелю, які були нанесені на оксидні матеріали та відпалені у вакуумі до температури 1200 °С, є метою даного дослідження.

I. Матеріали та методика експерименту

Хромову та нікелеву плівки завтовшки 100 нм наносили на підкладки розміром $4 \times 4 \times 1$ мм, які були виготовлені з алюмооксидної кераміки, кварцового скла та штучного лейкосапфіру (в подальшому сапфіру) електронно-променевим розпиленням [12]. Параметр шорсткості поверхні R_z дорівнював $0,03 \div 0,05$ мкм.

Відполіровані поверхні підкладок знежирювали ацетоном та етиловим спиртом, після чого відпалювали на повітрі при температурі 1200 °С протягом 2 годин, а потім їх ще відпалювали у вакуумі не нижчому ніж $2 \cdot 10^{-3}$ Па при тій же температурі протягом однієї години. Товщину металевих наноплівок 100 нм вибрали, зважаючи на те, що такі плівки є суцільними, повністю вкривають оксидні поверхні, мають добру адгезію до них та забезпечують добре розтікання припою [13]. Більш

товсті плівки мають властивість злушуватися завдяки наявності в них залишкових напружень як внаслідок ростових напружень при багатошаровому напыленні, так і через велику різницю в температурних коефіцієнтах лінійного розширення (ТКЛР) металів плівок та матеріалів підкладок. Плівки наносили протягом 10 - 15 хв. на підкладки, температура яких була в межах 100 °С, а товщину плівок визначали за допомогою спеціального пристрою, чутливим елементом якого є кварцовий датчик.

Плівки на всі підкладки були нанесені в однакових умовах, а їх якість контролювали за допомогою металографічного мікроскопу XJL-17.

Відпал вкритих металевими плівками оксидних зразків виконували у вакуумній камері протягом різних проміжків часу (від 2 до 20 хв.) при різних температурах (1000 ÷ 1200 °С) у вакуумі не гіршому ніж $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Відпалені зразки досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів Neo Score, JCM-5000, ZEISS EVO SO XVP та атомно-силового мікроскопу Nano Scope III а, отримуючи при цьому мікрофотографії.

Шляхом використання цих мікрофотографій була вирахована частина поверхні підкладок вкрита острівцями плівок металів планіметричним методом зважування, тобто визначали вагу вирізаних з мікрофотографій елементів металізованих покриттів зразків [14]. Дані, які були отримані за цим методом були оброблені у вигляді залежності площ поверхонь зразків, що залишилися вкритими фрагментами металевих плівок після відпалу, від параметрів відпалу (температури та часу відпалу).

II. Результати досліджень та їх обговорення

Вихідні плівки обох металів на всіх трьох оксидах були суцільними, без будь яких суттєвих дефектів і на мікрофотографіях, отриманих з використанням електронних скануючих мікроскопів видно лише темне поле однорідного темно-сірого кольору. При відпалі у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па при певних температурах плівки починали диспергувати з різною інтенсивністю в залежності від металу та поверхні певного оксиду, але після тривалого відпалу (20 хв.) при 1200 °С плівки на всіх досліджених оксидах розпадалися повністю на окремі фрагменти різної форми та тверді «краплі». Слово краплі написано в лапках тому, що при такій температурі (1200 °С), яка є набагато нижчою за температуру плавлення обох металів, і досить значній товщині вихідних плівок (100 нм) неможливе утворення рідких крапель. В результаті відпалу спостерігались деякі відмінності в інтенсивності та ступеню розпаду хромових та нікелевих наноплівки. Так, хромові наноплівки при нагріванні її до 1000 °С виявила деякі ознаки диспергування на всіх оксидах лише після 20-хвилинної витримки (рис. 1, а). З підвищенням температури відпалу до 1100 °С процес

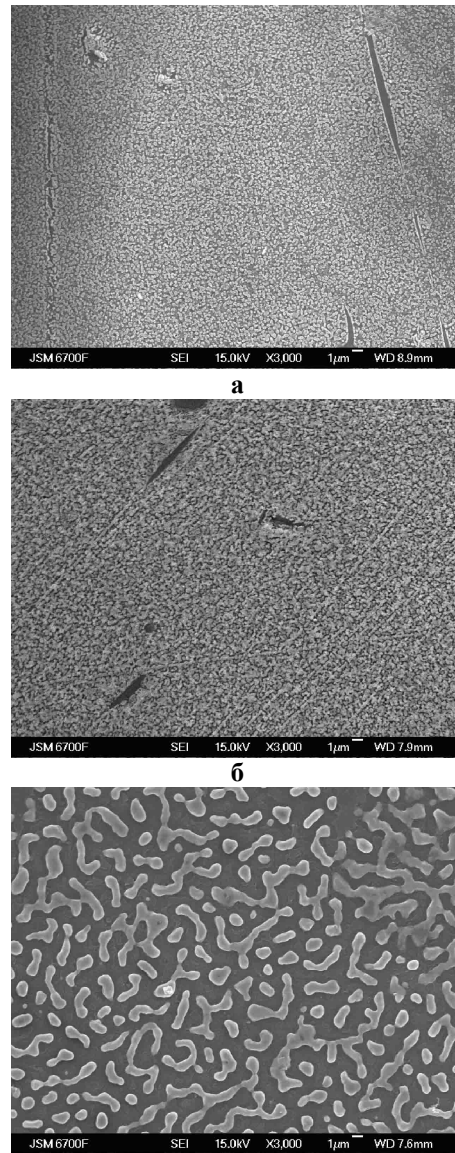


Рис. 1. Плівка металу завтовшки 100 нм на оксидних матеріалах відпалена при 1000 °С у вакуумі, x3000: а – хром на кварцовому склі, відпал 20 хв; б – нікель на кварцовому склі, відпал 2 хв; в – нікель на алюмооксидній кераміці відпал 20 хв.

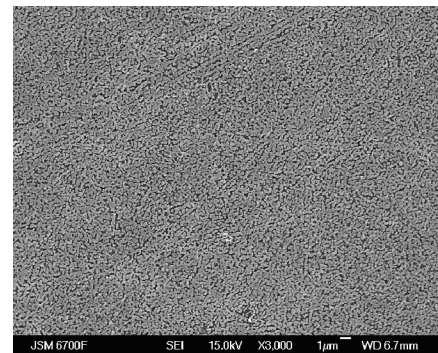


Рис. 2. Плівка хрому завтовшки 100 нм на лейкосапфірі відпалена при 1100 °С протягом 2 хв у вакуумі, x3000.

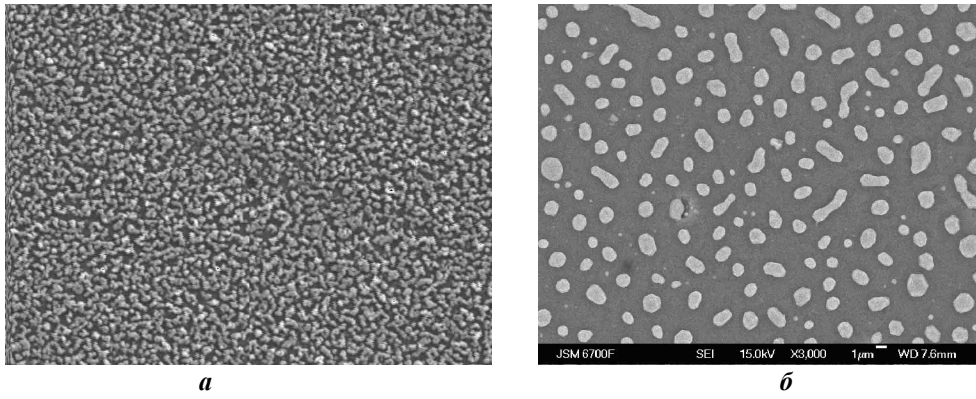


Рис. 3. Плівка металу завтовшки 100 нм на оксидному матеріалі відпалена при 1100 °С протягом 20 хв у вакуумі, х3000: а – хром на кварцовому склі; б – нікель на алюмооксидній кераміці.

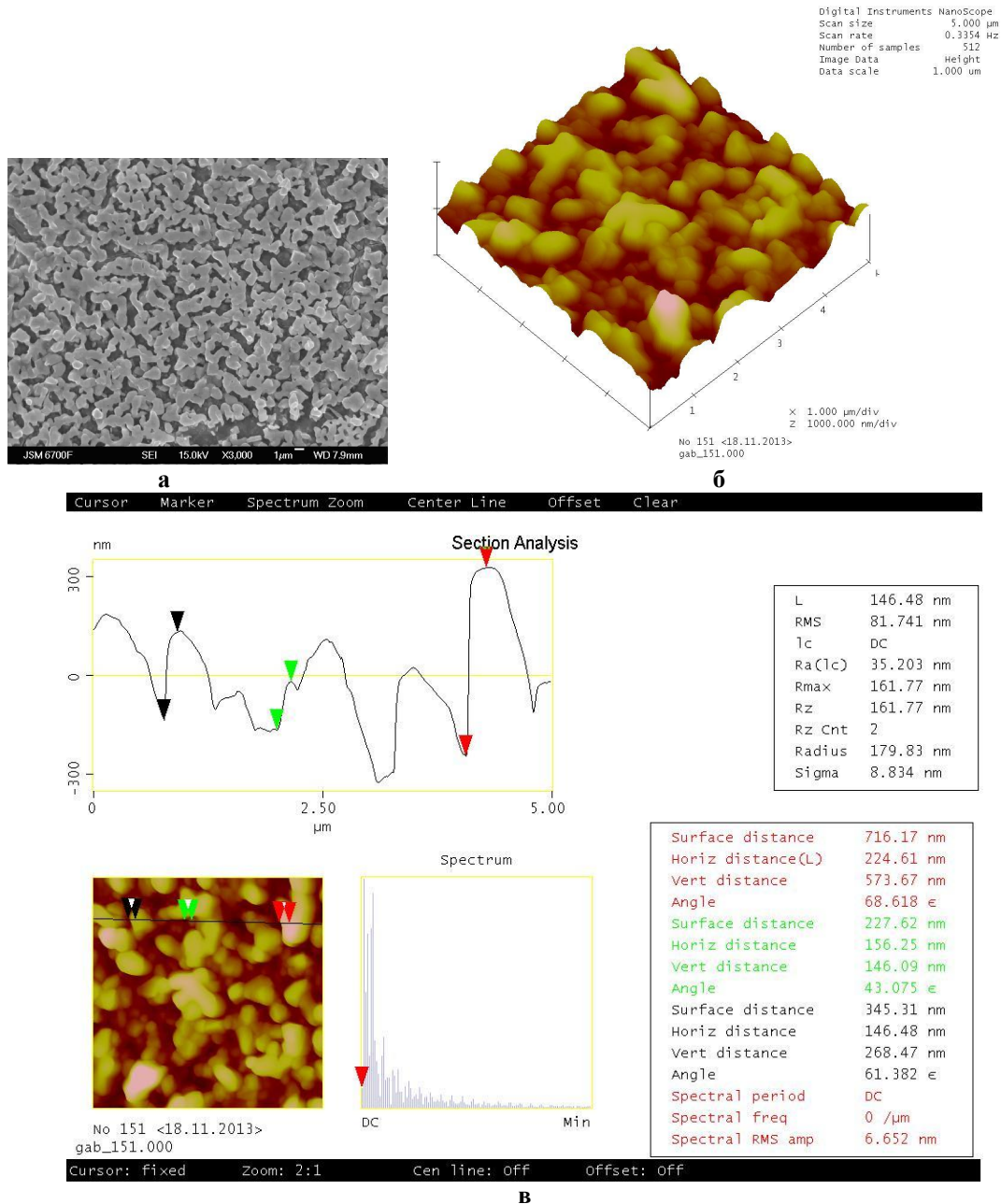
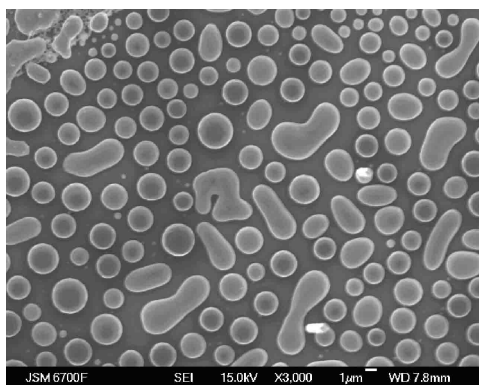
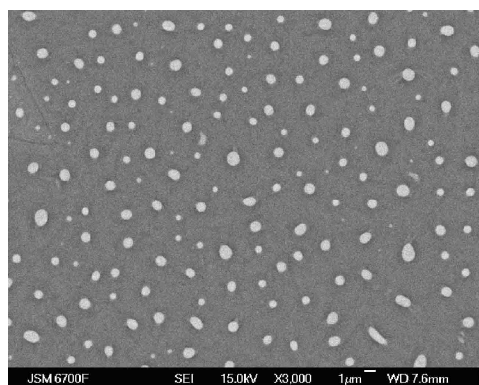


Рис. 4. Плівка хрому завтовшки 100 нм на кварцовому склі відпалена при 1200 °С протягом 5 хв у вакуумі: а – вигляд плівки під скануючим мікроскопом, х3000; б – вигляд плівки під атомно-силовим мікроскопом; в – профілограма плівки.



а

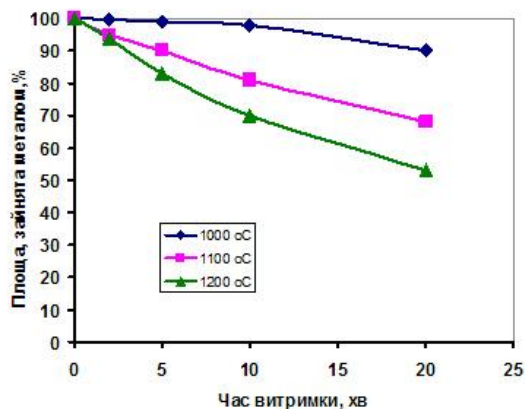


б

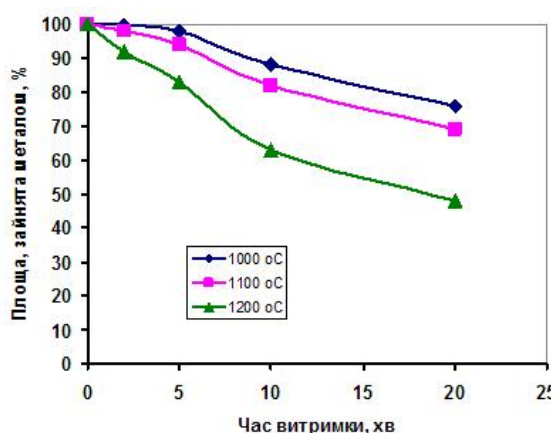
Рис. 5. Плівка металу завтовшки 100 нм на алюмооксидній кераміці відпалена при 1200 °С протягом 20 хв у вакуумі, х3000: а – хром; б – нікель.

диспергування хромової плівки на всіх оксидах прискорився і перші ознаки диспергування помітні вже після двохвилинної витримки (рис. 2), а після двадцятихвилинного відпалу плівка вже повністю розпалася на окремі фрагменти, які вкривали 60 - 75 % поверхні оксидної підкладки (рис. 3, а). При підвищенні температури відпалу до 1200 °С хромові плівки суттєво диспергували після п'ятихвилинної витримки (рис. 4, а) на окремі фрагменти та «краплі», що зображено на мікрофотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопу (рис. 4, б), на якій видно, як щільно скупчилися тверді фрагменти хрому неправильної форми, висота яких сягає 300 нм (рис. 4, в) і це при тому, що вихідна плівка була завтовшки 100 нм. Двадцятихвилинний відпал при 1200 °С призводить до повного розпаду плівки на окремі тверді «краплі» переважно округлої форми, хоча є «краплі» і продовгуваті (рис. 5, а), а площа оксидної підкладки, яка вкрита цими «краплями» становить 35 – 50 % (рис. 6).

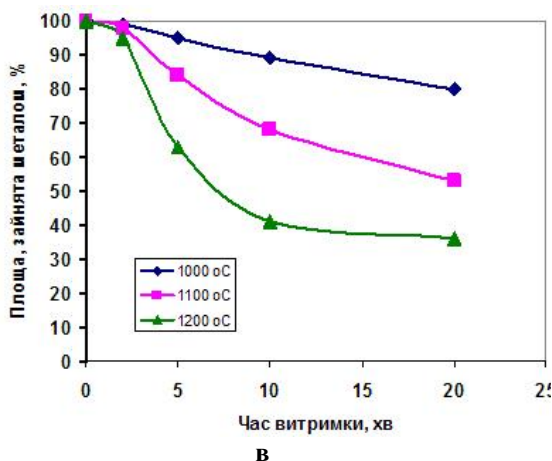
Нікелева плівка на всіх досліджених оксидах починає диспергувати раніше, очевидно завдяки набагато гіршій змочуваності нікелем оксидних поверхонь порівняно з хромом. При відпалі цієї плівки перші ознаки її диспергування були помітні на всіх оксидах вже після двохвилинної витримки (рис. 1, б) при 1000 °С, а при збільшенні часу відпалу



а



б



в

Рис. 6. Залежність площі оксиду, вкритої хромовою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (1000 – 1200 °С): а – алюмооксидна кераміка; б – лейкосапфір; в – кварцове скло.

при даній температурі диспергування плівки значно прискорилось і після двадцятихвилинної витримки плівки на всіх оксидах практично повністю розпалася на окремі продовгуваті фрагменти різної форми з невеликою кількістю твердих округлих «крапель» (рис. 1, в). З підвищенням температури відпалу до 1100 °С процес розпаду нікелевої плівки на всіх

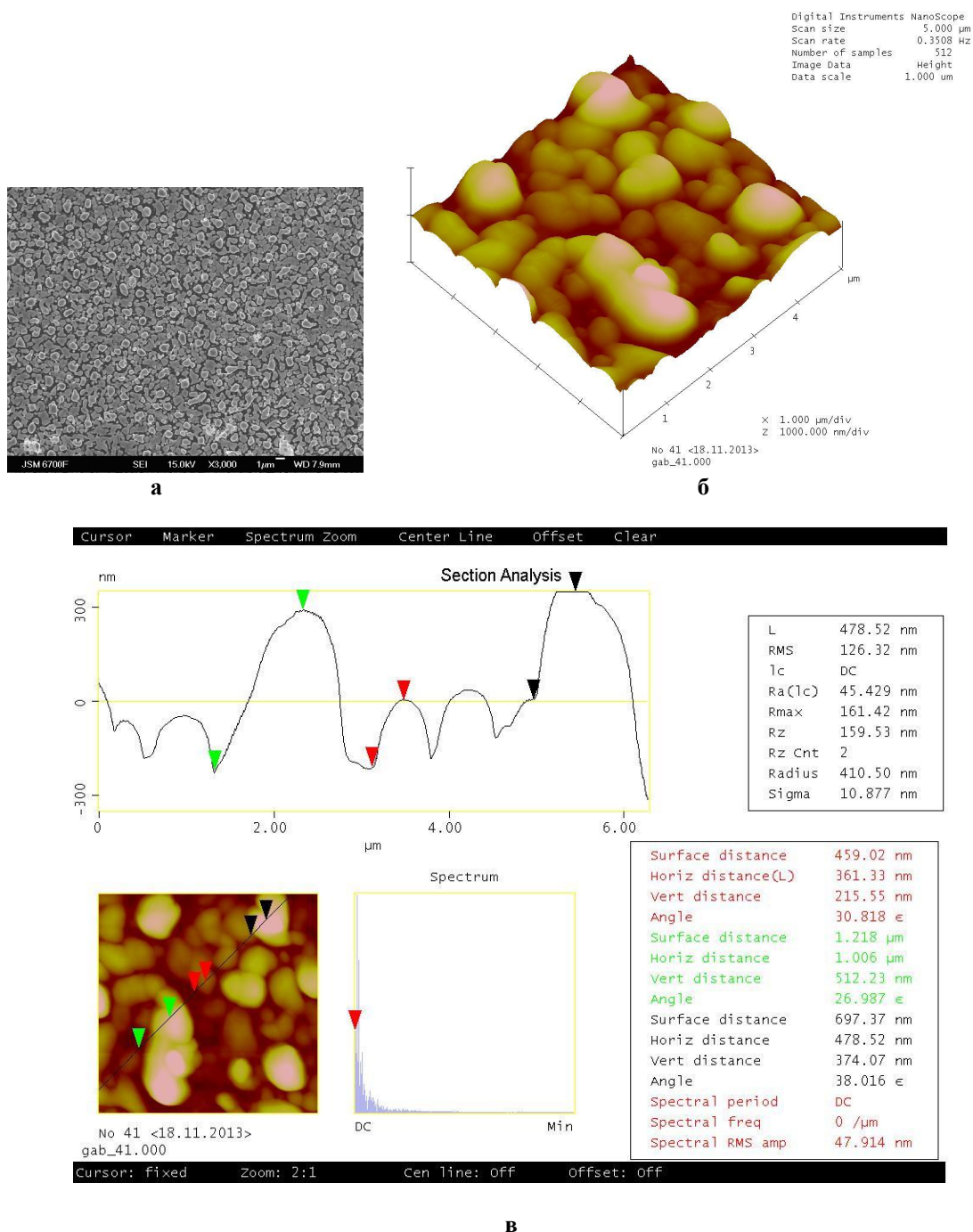
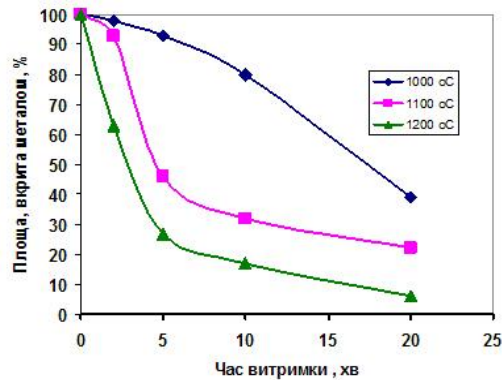


Рис. 7. Плівка нікелю завтовшки 100 нм на лейкосапфірі відпалена при 1200 °С протягом 2 хв у вакуумі: а – вигляд плівки під скануючим мікроскопом, x3000; б – вигляд плівки під атомно-силовим мікроскопом; в – профілограма плівки.

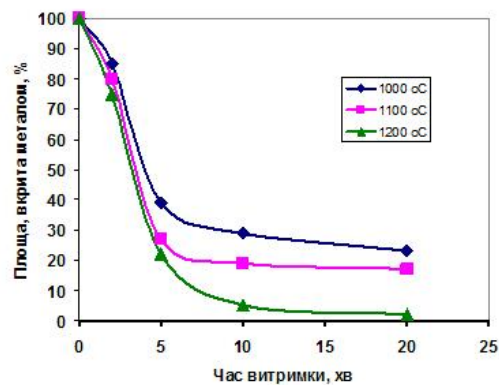
оксидах також інтенсифікується, але більш відчутно ніж у випадку з хромовою плівкою, і після двадцятихвилинної витримки плівка також повністю розпалася на окремі тверді «краплі» різної форми, але при цьому вони вкривали лише 20 – 30 % поверхні оксидів (рис. 3, б).

В результаті відпалу при 1200 °С нікелева плівка починає помітно розпадатися вже після двоххвилинної витримки (рис. 7, а). На мікрофотографії, яка зроблена за допомогою атомно-силового мікроскопу (рис. 7, б, в) видно, що плівка після відпалу в

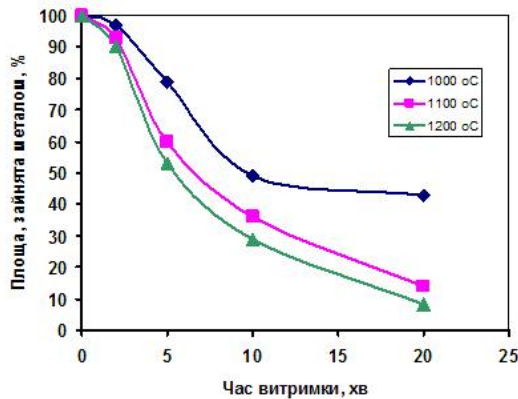
наведених умовах розпалася на окремі фрагменти та тверді «краплі» різного розміру та форми, які більш-менш щільно притулені одна до одної, при цьому висота крапель вже сягає 300 нм, тобто фрагменти плівки зростають у вишину і тим самим відкривають оголені місця поверхні оксиду. Після 20 хв. при 1200 °С плівка повністю розпадається на окремі округлі тверді «краплі», яких залишається дуже мало, очевидно за рахунок випаровування нікелю(рис. 5, б), і вони вкривають лише близько 10 % площі оксидного зразка (рис. 8).



а



б



в

Рис. 8. Залежність площі оксиду, вкритої нікелевою плівкою, від часу відпалу при різних температурах (1000 – 1200 °C): а – алюмооксидна кераміка; б – лейкосапфір; в – кварцове скло.

Якщо порівняти процеси диспергування при відпалі хромової та нікелевої плівок на оксидних поверхнях, то можна визначити, що вони подібні для

обох металів на всіх оксидах, тобто, до 1000 °C плівки ще є суцільними, з подальшим підвищенням температури до 1100 °C плівки майже повністю розпадаються при достатньо великому часі відпалу (20 хв.), а в результаті відпалу при 1200 °C розпад плівок починається вже після 2-хвилинної витримки, протікає досить інтенсивно і завершується повністю після двадцятихвилинного відпалу. Хромові плівки розпадаються повільніше у порівнянні з нікелевою і в підсумку вкриває значно більшу частину площі поверхні оксиду (45 – 60 % проти приблизно 10 % для нікелевої плівки) завдяки значно більшій адгезії хрому до оксидів, ніж нікелю. Оскільки для паяння неметалевих матеріалів металевими розплавами важливо розтікання припою по металізованій поверхні неметалів, в даному випадку по хромовим та нікелевим покриттям поверхонь оксидів, важливо щоб метал покриття при температурі паяння вкривав хоча б 70 – 80 % площі неметалевої поверхні. Виходячи з отриманих результатів, можна рекомендувати або вибирати температуру паяння не більш, ніж 1000 °C, або обмежувати час процесу паяння, котрий не повинен перевищувати 5 хв. при температурах паяння 1100 ÷ 1200 °C.

Висновки

Встановлено, що диспергування при відпалі хромових та нікелевих наноплівок завтовшки 100 нм, нанесених на кварцове скло, алюмооксидну кераміку та сапфір має приблизно однаковий перебіг і складається з того, що обидві плівки на досліджених оксидах до 1000 °C зберігають свою цілісність, а з підвищенням температури та часу відпалу диспергують з різною інтенсивністю. Після двадцятихвилинного відпалу при 1200 °C наноплівки обох металів на всіх оксидах повністю розпадаються на окремі тверді «краплі».

На основі отриманих результатів побудовані графіки залежностей ступеню розпаду плівок від температури та часу відпалу. Використовуючи дані графіки, можна підібрати потрібну температуру та час паяння оксидних матеріалів, які металізовані хромовим та нікелевим покриттям, металевими припоями.

Найдіч Ю.В. - доктор технічних наук, академік НАНУ, завідувачий відділом;

Габ І.І. - кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

Стецюк Т.В. - науковий співробітник;

Костюк Б.Д. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] V.N. Batygin, I.I. Metelkin, A.M. Reshetnikov, Vakuumpolotnaja keramika i ee spai s metallami (Jenergija, Moskva, 1982).
- [2] I.I. Metelkin, M.A. Pavlov, N.V. Pozdeeva, Svarka keramiki s metallami (Metallurgija, Moskva, 1977).
- [3] M.L. Shalz, B.J. Dagleish, A.P. Tomsia et al., J. Mater. Sci. 29(14), 3678 (1994).
- [4] R.A. Marks, J.D. Sugar, A.M. Glaeser, J. Mater. Sci. 36(23), 5609 (2001).

- [5] R.A. Marks, D.R. Chapmen, D.T. Danielson et al., *Acta Mater.* 48(18-19), 4425 (2000).
- [6] Ju.V. Najdich, I.I. Gab, B.D. Kostjuk i dr., *Nanostrukturnoe materialovedenie* 1, 31 (2006).
- [7] Ju.V. Najdich, I. I. Gab, T.V. Stecjuk i dr., *Tehnika mashinostroenija* 1, 28 (2006).
- [8] Ju.V. Najdich, *Kontaktnye javlenija v metallicheskih rasplavah* (Naukova dumka, Kiev, 1972).
- [9] Z.L.Xiao, C.Y. Han, U. Welp et al., *Appl. Phys. Lett.* 81(15), 2869 (2002).
- [10] B. S. Lunin, S. N. Torbi. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Himija.* 45 (5), 297 (2004).
- [11] G.M. Abramova, N.I. Kiselev, G.S. Patrin. i dr., *Fizika tverdogo tela* 41(3), 380 (1999).
- [12] S. Metfessel', *Tonkie plenki, ih izgotovlenie i izmerenie* (Gosjenergoizdat, Moskva–Leningrad, 1963).
- [13] Ju.V. Najdich, B.D. Kostjuk, G.A. Kolesnichenko i dr., *Smachivaemost' v sisteme metallicheskoj rasplav – tonkaja metallicheskaja plenka – nemetallicheskaja podlozhka* (Naukova dumka, Kiev, 1975).
- [14] Ju.V. Najdich, I.I. Gab, B.D. Kostjuk, T.V. Stecjuk, D.I. Kurkova, S.V. Dukarov, *Dopovidi Nacional'noi akademii nauk Ukraini* 5, 97 (2007).

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

Dispergation Kinetics under Annealing in Vacuum Chromium and Nickel Nanofilms which Were Deposited Onto Oxide Materials

*Frantsevich Institute for Materials Science Problems of NAS of Ukraine,
Krzhyzhanovskogo st., 3, Kyiv, 03142, e-mail: gab@ipms.kiev.ua*

Results of research of dispergation kinetics chromium and nickel nanofilms by thickness of 100 nm which were deposited onto surfaces of samples which have been made from alumina ceramics, quartz glass and sapphire, and have been annealed in vacuum at temperatures 1000 ÷ 1200 °C during different time of endurance at each temperature inside interval 2 ÷ 20 min

Keywords: kinetics, dispergation, chromium, nickel, nanofilms, oxide materials.