

PACS numbers: 68.35.-p, 68.47.Gh, 68.55.-a, 81.40.Ef

Вплив відпалу у вакуумі на диспергування нікелевих наноплівкок, нанесених на оксидні матеріали

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

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Досліджено поведінку нікелевих наноплівкок завтовшки 150 нм, нанесених на алюмооксидну кераміку, лейкосапфір та діоксидноцирконієву кераміку та відпалених у вакуумі за температур до 1100°C протягом різного часу (5–20 хв) за кожної температури. Виявлено, що плівки на всіх оксидах після відпалу за температури до 1000°C поведуть себе ідентично і переважно зберігають свою суцільність. З підвищенням температури відпалу до 1100°C 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, нікелева наноплівка, відпал, оксидний матеріал.

The behaviour of nickel 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. As found, the 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

Corresponding author: Ivan Ivanovych Gab
E-mail: gab@ipms.kiev.ua

*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. I. Gab, T. V. Stetsyuk, B. D. Kostyuk, and Yu. V. Naidich, Influence of Annealing in Vacuum on Dispersion of Chromium Nanofilms Deposited onto Oxide Materials, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 12: 1575–1585 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.12.1575](https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1575).

exposure time at each temperature.

Key words: kinetics, disintegration, nickel nanofilm, annealing, oxide material.

Исследовано поведение никелевых наноплёнок толщиной 150 нм, нанесённых на алюмооксидную керамику, лейкосапфир и диоксидноциркониевую керамику и отожжённых в вакууме при температурах до 1100°C в течение разного времени (5–20 мин) при каждой температуре. Обнаружено, что плёнки на всех оксидах после отжига при температурах до 1000°C ведут себя идентично и преимущественно сохраняют свою целостность. С повышением температуры отжига до 1100°C плёнка начинает интенсивно диспергировать. Построены кинетические кривые распада плёнок на всех оксидах в зависимости от температуры отжига и времени выдержки при каждой температуре.

Ключевые слова: кинетика, диспергирование, никелевая наноплёнка, отжиг, оксидный материал.

(Отримано 20 лютого 2019 р.)

1. 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 через тонкі плівки 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) неметалів (кераміка, скло, монокристали, вуглецеві матеріали, надтверді матеріали). Металізація поверхонь таких матеріалів забезпечує достатнє змочування їх розплав-

леними 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°C і навіть більше), вивчення процесів диспергування – коагулювання, які відбуваються під час відпалу в цих металевих наноплівках завтовшки $100 \div 150$ 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 алюмооксидну та діоксидноцирконієву кераміку та відпалені у вакуумі за температури до 1100°C .

2. 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, який знаходиться у вакуумній камері напилення безпосередньо біля зразку, на який напилюють плівку.

Тверді неметалеві підкладки виготовлені з лейкосапфіру, алюмооксидної та діоксидноцирконієвої керамік і являють собою невеликі тонкі пластинки розмірами $4 \times 3 \times 2$ мм. Одна з плоских поверхонь кожного зразка добре відполірована до шорсткості $R_z = 0,03 \div 0,05$ мкм. Після полірування всі зразки ретельно знежирені та відпалені в вакуумі за температури 1100°C протягом однієї години.

Якість всіх нанесених наноплівок контролювали за допомогою металографічного мікроскопу ХJL-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°C) 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 островців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом, тобто визначення маси 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).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вихідна плівка нікелю на лейкосапфірі товщиною 150 нм. Відпал цієї плівки при 900°C протягом п'яти та десяти хвилин майже не змінив її вигляду і тільки після двадцятихвилинного відпалу вона дещо втратила свою цілісність, вкриваючи при цьому близько 85% площі поверхні керамічної підкладки (рис. 1, *a*; 2). Відпал при

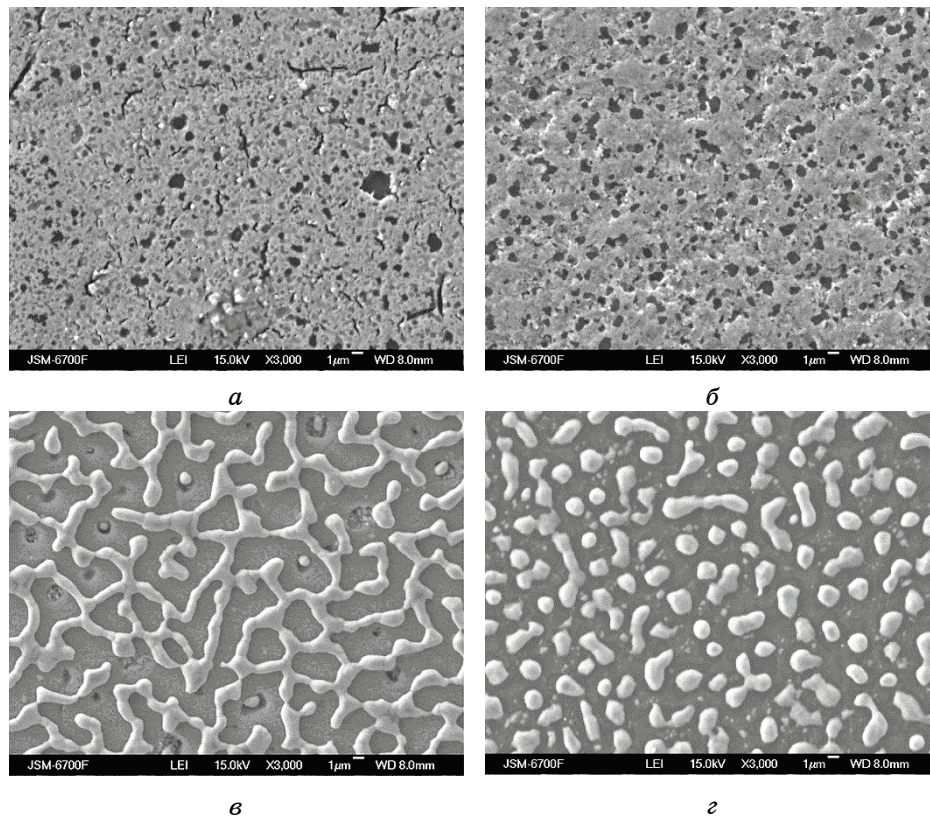


Рис. 1. СЕМ зображення плівки нікелю завтовшки 150 нм на лейкосапфірі, відпаленої у вакуумі протягом 20 хв при різних температурах, $\times 3000$: *a* — 900°C; *б* — 1000°C; *в* — 1050°C; *г* — 1100°C.

Fig. 1. SEM image nickel film 150 nm thickness onto leucosapphire which was annealed in vacuum during 20 min at various temperatures, $\times 3000$: *a*— 900°C; *б*—1000°C; *в*—1050°C; *г*—1100°C.

1000°C незначно прискорив процес диспергування плівки (рис. 1, б; 2). Підйом температури до 1050°C значно інтенсифікував процес зміни морфології плівки. Деякі ознаки зміни морфології можна спостерігати вже після п'ятихвилинного відпалу (рис. 2), а після десятихвилинної витримки плівка почала розпадатись на великі фрагменти, які вкривали близько 75% площі поверхні підкладки. Після двадцятихвилинної витримки при 1050°C плівка повністю розпалася на продовгуваті фрагменти, які вкривали майже 50% площі поверхні підкладки (рис. 1, в; 2), а після відпалу при 1100°C фрагменти плівки вкривали біля 70% площі поверхні після п'ятихвилинної витримки, а вже при десятихвилинному відпалі площа поверхні підкладки вкрита металом сягала всього 58%. При двадцятихвилинній витримці при 1100°C плівка продовжувала інтенсивно на округлі та продовгуваті фрагменти, які вкривали близько 45% площі поверхні підкладки (рис. 1, г; 2).

Отже, процес з'єднання металізованого нікелем лейкосапфіра бажано виконувати при температурах не вищих за 1050°C з обмеженням часу процесу до десяти хвилин, тобто, коли фрагменти плівки ще вкривають більшу частину поверхні підкладки.

На рисунку 2 наведені криві швидкості та ступеню розпаду нікелевої плівки на лейкосапфірі в залежності від температури та часу відпалу.

Вихідна плівка нікелю на алюмооксидній кераміці, також як і на лейкосапфірі була суцільною. Відпал нікелевої плівки завтовшки

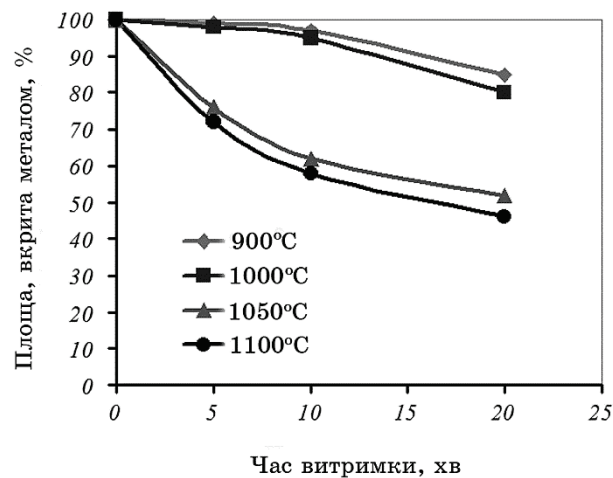


Рис. 2. Залежність площі лейкосапфіру, вкритої нікелевою плівкою завтовшки 150 нм, від часу відпалу при різних температурах (900–1100°C).

Fig. 2. Leucosapphire area covered by nickel film 150 nm thickness depending on annealing time at various temperatures (900–1100°C).

150 нм на алюмооксидній кераміці при температурах 900°C та 1000°C дав майже такий же результат як і відпал цієї плівки на лейкосапфірі при тих же температурах (рис. 3, а, б; 4). Відпал плівки при 1050°C незначно прискорив процес диспергування плівки після п'яти- та десятихвилинної, а от уже після двадцятихвилинної витримки ознаки диспергування плівки дуже помітні, оскільки вони охопили всю площу плівки. Плівка при цьому вкривала близько 75% площі підкладки (рис. рис. 3, в; 4).

З підйомом температури до 1100°C процес диспергування плівки дещо пришвидшився, і після двадцятихвилинного відпалу вона диспергувала на великі фрагменти по всій площі, які поєднувались між собою, вкриваючи близько 70% площі поверхні (рис. 3, г; 4).

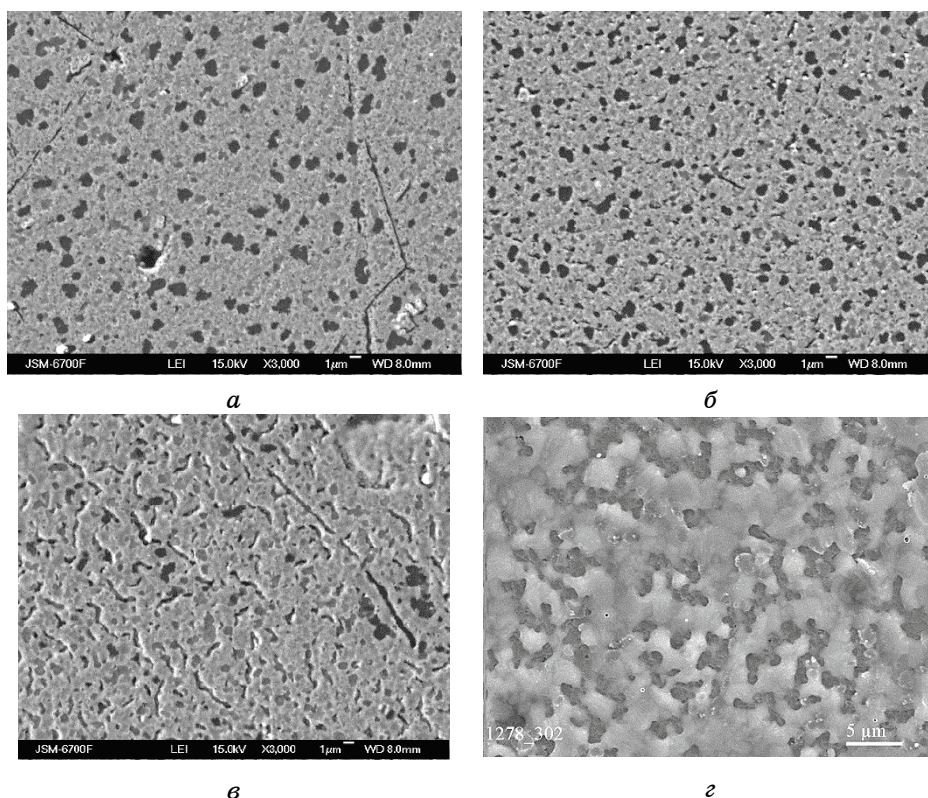


Рис. 3. СЕМ зображення плівки нікелю завтовшки 150 нм на алюмооксидній кераміці, відпаленої у вакуумі протягом 20 хв при різних температурах, $\times 3000$: а — 900°C; б — 1000°C; в — 1050°C; г — 1100°C.

Fig. 3. SEM image nickel film 150 nm thickness onto alumina ceramics which was annealed in vacuum during 20 min at various temperatures, $\times 3000$: а — 900°C; б — 1000°C; в — 1050°C; г — 1100°C.

Це дає можливість застосовувати нікелеву металізацію алюмооксидної кераміки для подальшого з'єднання її навіть при температурі 1100°C.

На рисунку 4 наведені криві швидкості та ступеню розпаду нікелевої плівки на алюмооксидній кераміці в залежності від температури та часу відпалу. Якщо порівняти кінетику диспергування нікелевої плівки на алюмооксидній кераміці та лейкосапфірі, то можна побачити, що вони досить подібні, але на алюмооксидній кераміці плівка диспергує дещо повільніше, мабуть за рахунок пор та домішок, які є в кераміці.

Згідно з отриманими результатами досліджень паяння металізованої нікелем алюмооксидної кераміки можна виконувати при 1100°C навіть при тривалості процесу паяння протягом двадцяти хвилин, коли плівка ще вкриває більш, ніж 70% поверхні підкладки.

Суцільна вихідна нікелева наноплівка, нанесена на диоксидно-цирконієву кераміку, в результаті відпалу її при 900°C (рис. 5, а, 6) та 1000°C мала такий же вигляд, як і на двох попередніх оксидах і залишалась майже суцільною за винятком двадцятихвилинного відпалу при 1000°C, коли вона диспергувала на безліч дрібних фрагментів, які вкривали майже 75% поверхні підкладки (рис. 5, б; 6). В результаті відпалу при 1050°C плівка частково втратила свою цілісність вже після п'ятихвилинної витримки, а після десятихвилинної витримки вона почала швидко розпадатись і після двадцяти-

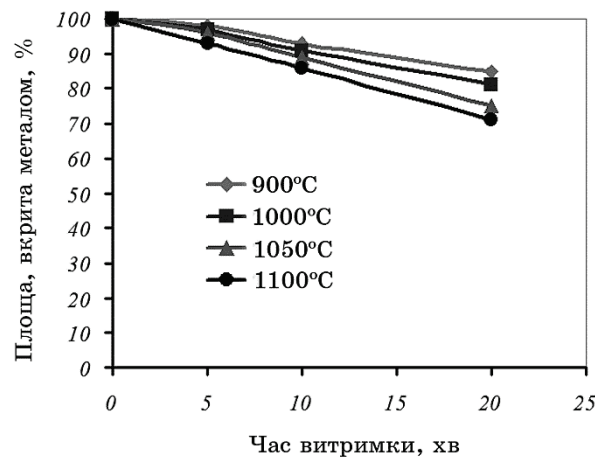


Рис. 4. Залежність площі алюмооксидної кераміки, вкритої нікелевою плівкою завтовшки 150 нм, від часу відпалу при різних температурах (900–1100°C).

Fig. 4. Alumina ceramics area covered by nickel film 150 nm thickness depending on annealing time at various temperatures (900–1100°C).

тихвилинного відпалу поверхня підкладки вкрилась мереживом поєднаних між собою фрагментів плівки, які вкривали біля 65% поверхні підкладки (рис. 5, в; 6).

Відпал при 1100°C призвів до повного розпаду плівки вже після п'ятихвилинної витримки, залишивши майже незмінну картину навіть після десятихвилинної витримки. Після двадцятихвилинного відпалу плівка інтенсивно диспергувала на невеликі фрагменти, які вкривали не більш, ніж 45% поверхні підкладки (рис. 5, з; 6). Отже, температуру з'єднання паянням або зварюванням тиском металізованого нікелем диоксидноцирконієвої кераміки слід обмежити 1050°C і бажано, щоб час процесу паяння не перевищував десять хвилин.

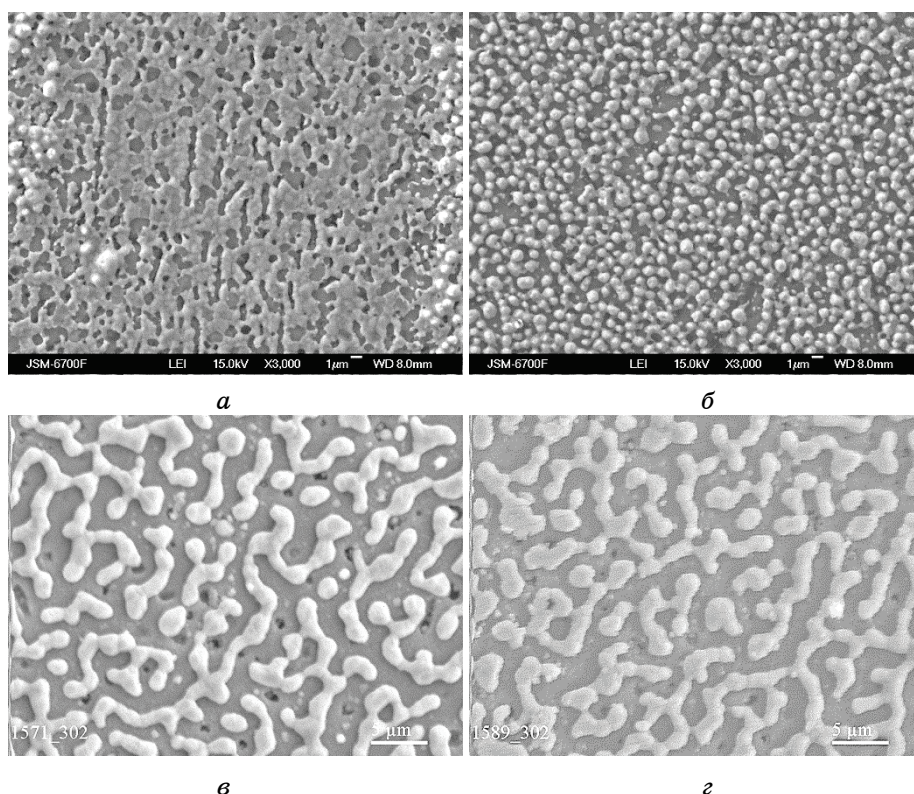


Рис. 5. СЕМ зображення плівки нікелю завтовшки 150 нм на диоксидно-цирконієвій кераміці, відпаленої у вакуумі протягом 20 хв при різних температурах, $\times 3000$: а — 900°C; б — 1000°C; в — 1050°C; з — 1100°C.

Fig. 5. SEM image nickel film 150 nm thickness onto zirconia ceramics which was annealed in vacuum during 20 min at various temperatures, $\times 3000$: а — 900°C; б — 1000°C; в — 1050°C; з — 1100°C.

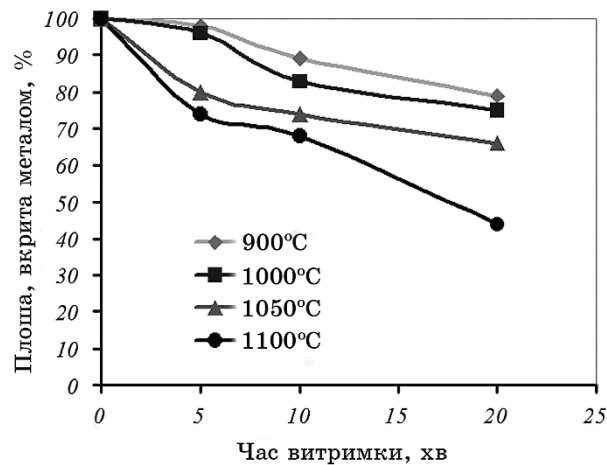


Рис. 6. Залежність площі діоксидноцирконієвої кераміки, вкритої нікелевою плівкою завтовшки 150 нм, від часу відпалу при різних температурах (900–1100°C).

Fig. 6. Zirconia ceramics area covered by nickel film 150 nm thickness depending on annealing time at various temperatures (900–1100°C).

Графіки залежності ступеню розпаду нікелевої плівки на діоксидноцирконієвій кераміці в залежності від температур відпалу та часу витримки при кожній температурі наведені на рис. 6.

4. ВИСНОВКИ

Виявлено, що плівки на всіх оксидах після відпалу за температур до 1000°C поведуть себе ідентично і переважно зберігають свою суцільність. З підвищенням температури відпалу до 1100°C плівка починає інтенсивно диспергувати, інтенсивність та ступінь диспергування плівки на різних оксидах дещо відрізняються. Так, після двадцяти-хвилинного відпалу при 1100°C залишки нікелевої плівки на лейкосапфірі та діоксидноцирконієвій кераміці вкривають лише близько половини площі поверхні підкладки, в той час, як залишки цієї плівки на алюмооксидній кераміці вкривають близько 70% 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).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Н. Батыгин, И. И. Метелкин, А. М. Решетников, *Вакуумноплотная керамика и ее спаи с металлами* (Энергия: Москва: 1982).
2. В. Е. Хряпин, *Справочник паяльщика* (Машиностроение: Москва: 1981).
3. И. И. Метелкин, М. А. Павлов, Н. В. Поздеева, *Сварка керамики с металлами* (Металлургия: Москва: 1977).
4. T. Qiao-ying, C. Lai-Fei, and Z. Li-Tong, *J. Aviation Material*, **24**, No. 1: 53 (2004) (in Chinese).
5. N. Masaaki, S. Tohru, and O. Ikuo, *Transactions of JWRI*, **17**, No. 2: 67 (1988).
6. M. L. Shalz, B. J. Dalglish, A. P. Tomsia, and A. M. Glaeser, *J. Mater. Sci.*, **29**, Iss. 14: 3678 (1994).
7. R. A. Marks, J. D. Sugar, and A. M. Glaeser, *J. Mater. Sci.*, **36**, No. 23: 5609 (2001).
8. R. A. Marks, D. R. Chapmen, D. T. Danielson, and A. M. Glaeser, *Acta Mater.*, **48**, Nos. 18–19: 4425 (2000).
9. Ю. В. Найдич, *Контактные явления в металлических расплавах* (Киев: Наукова думка: 1972).
10. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, *Техника машиностроения*, **1**: 28 (2006).
11. Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев, Р. М. Амосов, *Физика твердого тела*, **49**, № 1: 2012 (2009).
12. Т. А. Точицкий, В. М. Федосюк, *Электролитически осажженные наноструктуры* (Минск: БГУ: 2002).
13. Б. С. Лунин, С. Н. Торбин, *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*, **45**, № 5: 297 (2004).
14. H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, and T. Tamamura, *Adv. Mater.*, **13**, No. 3: 189 (2001).
15. Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, V. K. Vlasko-Vlasov, W. K. Kwok, D. J. Miller, J. M. Hiller, R. E. Cook, G. A. Willing, and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, No. 15: 2869 (2002).
16. D. Navas, M. Hernandez-Velez, M. Vazques, W. Lee, and K. Nielsch, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 19: 192501 (2007).
17. С. Метфессель, *Тонкие пленки, их изготовление и измерение* (Москва–Ленинград: Госэнергоиздат: 1963).
18. Г. Хаас, Р. Э. Тун, *Физика тонких пленок* (Москва: Мир: 1968).
19. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, *Доповіді Національної академії наук України*, **35**: 97 (2007).

REFERENCES

1. V. N. Batygin, I. I. Metelkin, and A. M. Reshetnikov, *Vakuumnoplottnaya Keramika i Ego Spai s Metallami* (Moscow: Energiya: 1982) (in Russian).
2. V. Ye. Khryapin, *Spravochnik Payal'shchika* (Moscow: Mashinostroenie: 1981) (in Russian).
3. I. I. Metelkin, M. A. Pavlov, and N. V. Pozdeeva, *Svarka Keramiki s Metallami* (Moscow: Metallurgiya: 1977) (in Russian).
4. T. Qiao-ying, C. Lai-Fei, and Z. Li-Tong, *J. Aviation Material*, **24**, No. 1: 53

- (2004) (in Chinese).
5. N. Masaaki, S. Tohru, and O. Ikuo, *Transactions of JWRI*, **17**, No. 2: 67 (1988).
6. M. L. Shalz, B. J. Dagleish, A. P. Tomsia, and A. M. Glaeser, *J. Mater. Sci.*, **29**, Iss. 14: 3678 (1994).
7. R. A. Marks, J. D. Sugar, and A. M. Glaeser, *J. Mater. Sci.*, **36**, No. 23: 5609 (2001).
8. R. A. Marks, D. R. Chapmen, D. T. Danielson, and A. M. Glaeser, *Acta Mater.*, **48**, Nos. 18–19: 4425 (2000).
9. Yu. V. Naidich, *Kontaknyye Yavleniya v Metallicheskih Rasplavakh* (Kyiv: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).
10. Yu. V. Naidich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, and S. V. Dukarov, *Tekhnika Mashinostroyeniya*, **1**: 29 (2006) (in Russian).
11. D. G. Gromov, S. A. Gavrilov, Ye. N. Redichev, and R. M. Amosov, *Fizika Tverdogo Tela*, **49**, No. 1: 2012 (2009) (in Russian).
12. T. A. Tochitskiy and V. M. Fedosyuk, *Elektroliticheski Osazhdennye Nanostrukturny* (Minsk: BGU: 2002) (in Russian).
13. B. S. Lunin and S. N. Torbin, *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser. 2. Khimiya*, **45**, No. 5: 297 (2004) (in Russian).
14. H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, and T. Tamamura, *Adv. Mater.*, **13**, No. 3: 189 (2001).
15. Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, V. K. Vlasko-Vlasov, W. K. Kwok, D. J. Miller, J. M. Hiller, R. E. Cook, G. A. Willing, and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, No. 15: 2869 (2002).
16. D. Navas, M. Hernandez-Velez, M. Vazques, W. Lee, and K. Nielsch, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 19: 192501 (2007).
17. S. Metfessel, *Tonkie Plyonky, Ikh Izgotovlenie i Izmerenie* (Moscow–Leningrad: Gosenergoizdat: 1963) (in Russian).
18. G. Khaas and R. E. Tun, *Fizika Tonkikh Plyonok* (Moscow: Mir: 1968) (in Russian).
19. Yu. V. Naidich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, and S. V. Dukarov, *Dopovidi Natsionalnoyi Akademii Nauk Ukrayiny*, **35**: 97 (2007) (in Russian).