

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 68.08.Bc, 68.35.Np, 68.37.Hk, 68.37.Ps, 68.55.-a, 81.15.Jj, 82.70.-y

Кинетика диспергирования–коагуляции при отжиге металлических наноплёнок, нанесённых на поверхность неметаллических материалов

Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк

*Інститут проблем матеріаловедения ім. І. Н. Францевича НАН України,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Київ, Україна*

Исследована кинетика процессов диспергирования–коагулирования наноплёнок различных металлов (Ag, Au, Cu, Nb, Hf) толщиной 100 нм, нанесённых на оксидные и неоксидные подложки и отожжённых в широком диапазоне температур от 600 до 1600°C. Предложено объяснение механизма распада металлических наноплёнок с учётом процессов, происходящих на межфазной границе плёнка–твердодифазная основа.

Досліджено кінетику процесів диспергування–коагулювання наноплівок різних металів (Ag, Au, Cu, Nb, Hf) завтовшки у 100 нм, яких нанесено на оксидні та неоксидні підложжя та відпалено в широкому діапазоні температур від 600 до 1600°C. Запропоновано пояснення механізму розпаду металевих наноплівок з урахуванням процесів, які відбуваються на міжфазній межі плівка–твердодифазна основа.

Kinetics of dispersion–coagulation processes of various metal (Ag, Au, Cu, Nb, Hf) nanofilms of 100 nm thickness, which are deposited onto oxide and nonoxide substrates and are annealed in a wide range of temperatures from 600 up to 1600°C, is investigated. The explanation of metal-nanofilm decomposition mechanism with regard to the processes occurring in film–solid base interphase boundary is proposed.

Ключевые слова: кинетика диспергирования и коагуляции, отжиг, наноплёнки.

(Получено 28 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

При соединении многих неметаллических материалов, в частности ок-

сидной и неоксидной керамики, монокристаллов, углерода и материалов на его основе часто используются металлические покрытия разных толщин, нанесённые на неметаллические материалы [1–5]. Тонкие плёнки металлов (в интервале нанотолщин), нанесённые на неметаллические неорганические материалы имеют первостепенное значение в процессах соединения (пайки) неметаллов (керамика, стекло, монокристаллы, углеродные материалы, сверхтвёрдые материалы). Металлизация поверхностей таких материалов обеспечивает достаточное смачивание их расплавленными металлами, что определяет саму технологическую возможность формирования паяного соединения, а также обуславливает прочность и другие характеристики соединений.

Тонкие плёнки находят широкое применение в разных областях науки и техники. По своей структуре и свойствам они могут существенным образом отличаться от своих массивных аналогов. Получение плёнок может быть выполнено различными методами, например, химическим или электролитическим осаждением из раствора вещества. В настоящей работе рассматриваются тонкие плёнки, полученные при конденсации молекулярных (атомных) потоков вещества на поверхности твёрдого тела [6]. Поскольку в процессе пайки или сварки давлением детали, которые соединяются, должны быть нагретыми до определённой температуры, важно знать характер поведения тонких металлических плёнок при нагревании. Ранее мы исследовали термодинамику процессов преобразования морфологии и структуры металлических наноплёнок, нанесённых на оксидные и неоксидные неметаллические материалы и отожжённых при разных температурах [7–12], в результате чего было выявлено различие в поведении их при отжиге. Первоначально сплошные металлические наноплёнки могут оставаться таковыми и при высоких температурах, либо распадаться на отдельные фрагменты — островки, которые затем превращаются в отдельные каплеобразные элементы, высота которых превышает первоначальную толщину исходной плёнки.

В данной работе исследовали кинетику, т.е. эволюцию во времени, структурных изменений плёнки — от монолитного состояния к диспергированию и дальнейшему коагулированию отдельных капель при отжиге плёнок ряда металлов (Cu, Ag, Au, Nb, Hf), которые были нанесены на разные оксидные и неоксидные материалы (алюмооксидная керамика, кварцевое стекло, сапфир, стеклоуглерод, нитрид кремния).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе использовали электронно-лучевой [13] метод нанесения плёнок серебра, золота, меди, ниобия и гафния толщиной ≥ 100 нм на поверхности подложек, изготовленных из кварцевого стекла, алюмооксидной керамики, технического лейкосапфира, стеклоуглерода и керамики на основе нитрида кремния. Поверхность неметал-

лических подложек полировали до шероховатости 0,01–0,02 мкм и обезжиривали бензином и ацетоном. Подложки из оксидных материалов отжигали на воздухе при температуре 1000°C в течение часа. А затем их вместе с подложками из стеклоуглерода и нитридокремневой керамики отжигали в вакууме при такой же температуре также в течение часа. Неметаллические образцы с нанесёнными на них металлическими плёнками (кроме серебряных и золотых плёнок) отжигали в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па при температурах от 900°C до 1600°C в течение разных промежутков времени от 2 мин до 20 мин. Образцы с серебряными и золотыми плёнками отжигали на воздухе в интервале температур от 400°C до 1100°C, при этом время выдержки изменяли от 15 с до 20 мин. Отожжёные металлические наноплёнки исследовали методами оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, а также методом измерения электропроводности плёнок, которому посвящён ряд работ [14–18]. Учитывая, что многие неметаллические керамические материалы являются изоляторами с удельным электросопротивлением $\sim 10^6$ – 10^{12} Ом·м, удобным средством исследования является измерение электропроводности плёнок металлов (неметаллическая основа плёнки не шунтирует проводимость плёнки).

Исследование электропроводности плёнок выполняли на образцах из оксидаалюминиевой керамики размерами $40 \times 10 \times 4$ мм³, на полированную поверхность которых наносили плёнку серебра толщиной 100 нм, а на её торцах были припаяны серебросодержащим припоем платиновые выводы, идущие к измерительному прибору (омметру).

Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа микрофотографии обрабатывали планиметрическим методом, а именно, взвешиванием вырезанных изображений металлических фрагментов и капель с целью определения величины площади образца, занятой этими фрагментами в зависимости от температуры и времени, что затем было интерпретировано графически.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате отжига на всех неметаллических подложках происходило сначала диспергирование металлических плёнок вплоть до их полного распада при высоких температурах и длительных временах выдержки. В ряде случаев при длительных отжигах наблюдали коагулирование фрагментов плёнок. В результате чего мелкие фрагменты («капли») собирались в более крупные (речь идёт о твёрдых «каплях» металлов, поскольку температура отжига была намного ниже температуры плавления металлов) даже с учётом влияния на неё размеров «капель». Наиболее ярко эти процессы проявились при отжиге на воздухе серебряных наноплёнок, нанесённых на оксидные материалы (сапфир, кварцевое стекло, алюмооксидная керамика). Минимальная температура, при которой начинается распад серебряных плёнок, со-

ставляет 400°C , а при 600°C происходит активное коагулирование капель уже после 15 с выдержки. И на протяжении первых минут отжига этот процесс практически завершается (рис. 1, 2).

В данной работе было исследовано изменение проводимости серебряной наноплёнки толщиной 100 нм на керамике Al_2O_3 при отжиге на воздухе в зависимости от температуры отжига (рис. 3, *a*), а также кинетика изменения проводимости плёнки при разных температурах (рис. 3, *б*).

Следует отметить стремительное уменьшение площади керамики, покрытой плёнкой, в первые секунды-минуты отжига (рис. 2), что практически совпадает со столь же резким падением проводимости плёнки (рис. 3, *б*).

Медная (рис. 4, 5, *а*) и золотая (рис. 5, *б*) наноплёнки интенсивно диспергируют при отжиге в вакууме лишь в интервале температур $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ на всех исследованных неметаллах.

Ниобиевые (рис. 6, 7, *а*) и гафниевые (рис. 7, *б*) наноплёнки на оксидах при отжиге в вакууме начинают распадаться только при высоких температурах (1500°C и выше). Эти плёнки на стеклоуглероде и нитридокремниевой керамике сохраняют свою сплошность до температуры 1200°C , а при дальнейшем повышении температу-

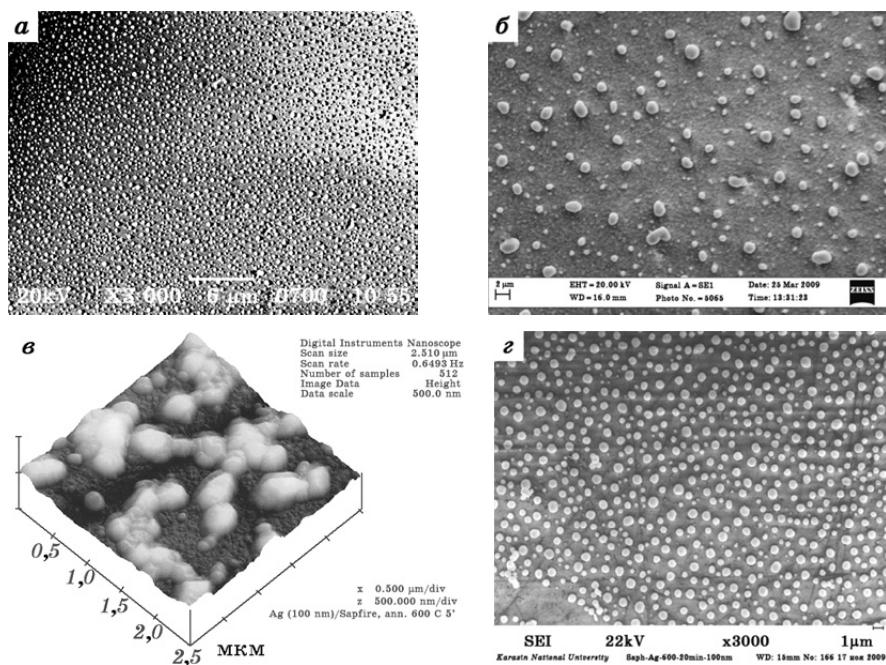


Рис. 1. Отожжённая на воздухе при 600°C в течение различных времён плёнка серебра толщиной 100 нм на сапфире под сканирующим (*а*, *б*, *г*) $\times 3000$ и атомно-силовым микроскопами (*в*): *а* — 30 с, *б* и *в* — 5 мин, *г* — 20 мин.

ры отжига в них наблюдаются структурные изменения, очевидно в результате взаимодействия металлов с поверхностями подложек.

В настоящей работе внимание было сосредоточено на анализе термодинамических и кинетических свойств контактных систем плёнка металла–неметаллическая основа. Рассмотрение ведётся преимущественно относительно адгезионного взаимодействия металл плёнки–неметаллическое твёрдое тело. Если адгезия металла к неметаллическому материалу W_A меньше, чем когезия самого металла W_K , состояние сплошной плёнки на неметаллической поверхности термодинамически неустойчиво. По аналогии с жидким металлом устойчивость или неустойчивость плёнки определяется коэффициентом растекания (K_p) (по Гаркинсу):

$$K_p = W_A - W_K; \quad (1)$$

плёнка устойчива, если $K_p > 0$.

Металлические расплавы характеризуются в целом высоким поверхностным натяжением, и требуется весьма высокая адгезия, чтобы смачиваемость неметалла металлическим расплавом была достаточно хороша. Ряд металлов типа Cu, Ag, Au, Ni и др. образуют достаточно большие краевые углы смачивания (Θ) оксидных материалов.

Вообще возможны такие случаи: $\Theta = 0$, $K_p > 0$ — сплошная плёнка металла на твёрдой поверхности устойчива; $\Theta \neq 0$, краевой угол может достигать 90° и более — плёнка неустойчива.

Работа адгезии жидкого металла записывается:

$$W_A = \sigma_{жг} (1 + \cos\Theta), \quad (2)$$

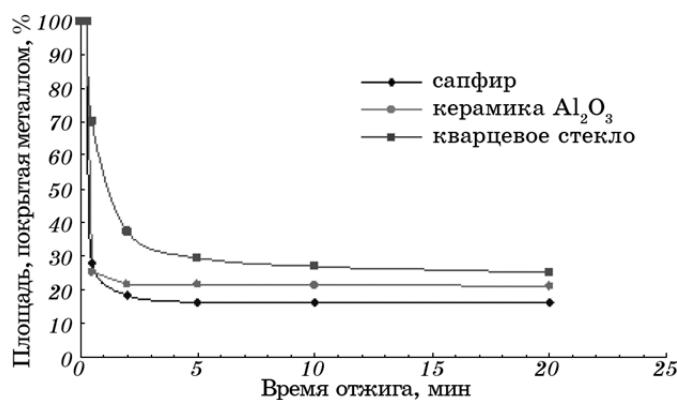


Рис. 2. Зависимость дисперсионно-коагуляционных процессов от времени отжига в серебряных наноплёнках толщиной 100 нм, нанесённых на оксидные материалы и отожжённых при 600°C на воздухе.

где $\sigma_{жг}$ — величина поверхностного натяжения на границе раздела жидкость—газ.

В свою очередь работа когезии записывается следующим образом:

$$W_K = 2\sigma_{жг}. \quad (3)$$

Исходя из формул (2) и (3) получаем формулу для определения коэффициента растекания:

$$K_P = W_A - W_K = \sigma_{жг}(\cos\Theta - 1). \quad (4)$$

Все сказанное можно применить и к металлам в твёрдом состоянии при условии достаточной подвижности их атомов, что реализуется при повышенной температуре. При длительной выдержке контактной системы неметаллическая подкладка—металл, в конце

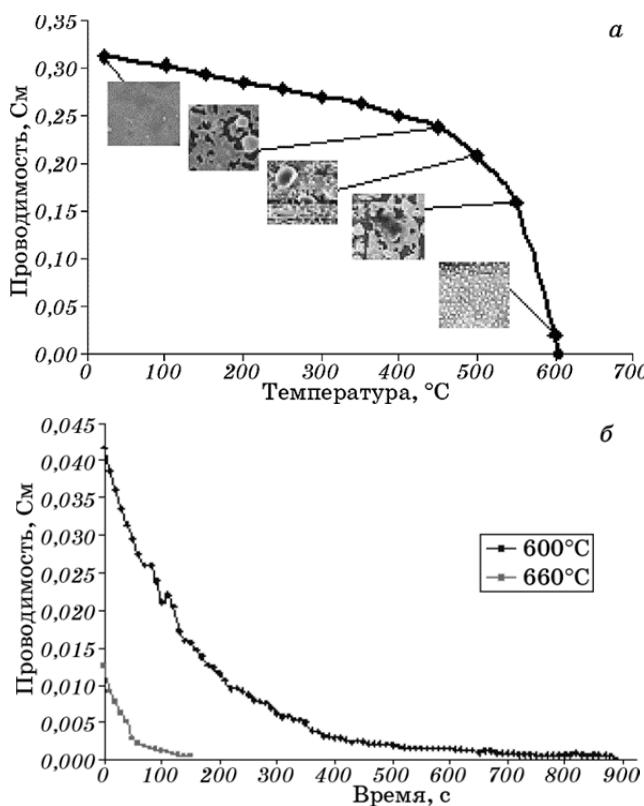


Рис. 3. Зависимость проводимости серебряной наноплёнки 100 нм толщиной на Al_2O_3 : *а* — от температуры отжига, *б* — от времени выдержки при определённой температуре.

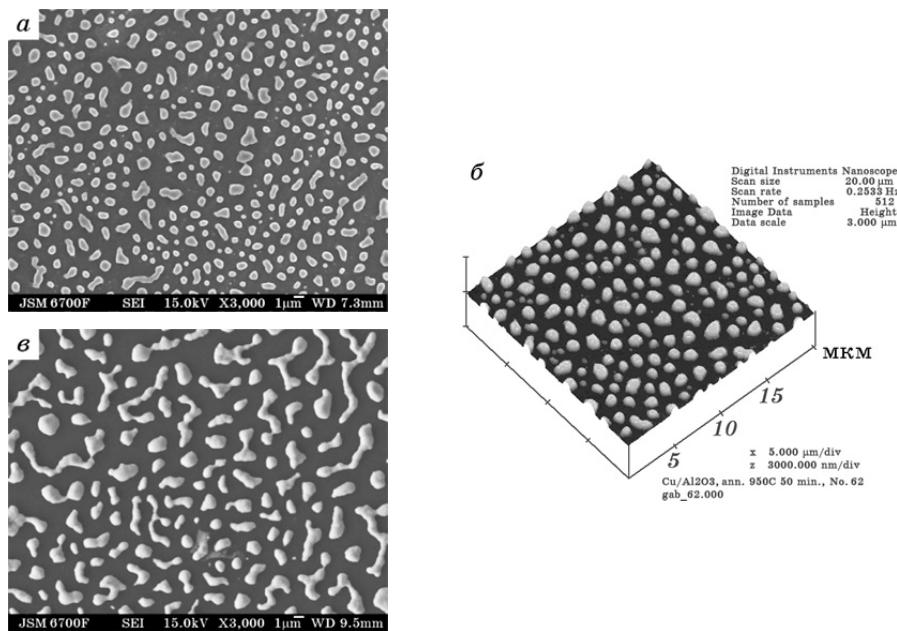


Рис. 4. Плёнка меди толщиной 100 нм на сапфире, отожжённая в вакууме, под сканирующим (*а*, *в*) $\times 3000$ и атомно-силовым микроскопами (*б*): *а*, *б* — 950°C, 20 мин; *в* — 1000°C, 5 мин.

концов, должно установиться равновесное состояние (употребляется термин «твёрдое смачивание»). Эти соображения были рассмотрены нами ранее [8, 10] при исследовании морфологии плёнок с использованием электронно-микроскопических методов.

Возможную причину резкого (в начале) падения электропровод-

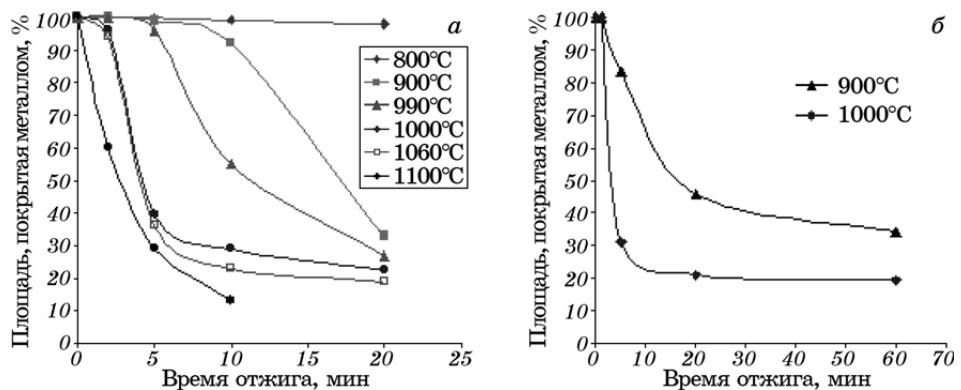


Рис. 5. Зависимость площади сапфира, покрытой металлической плёнкой, от времени отжига при разных температурах (800–1100°C): *а* — медь, *б* — золото.

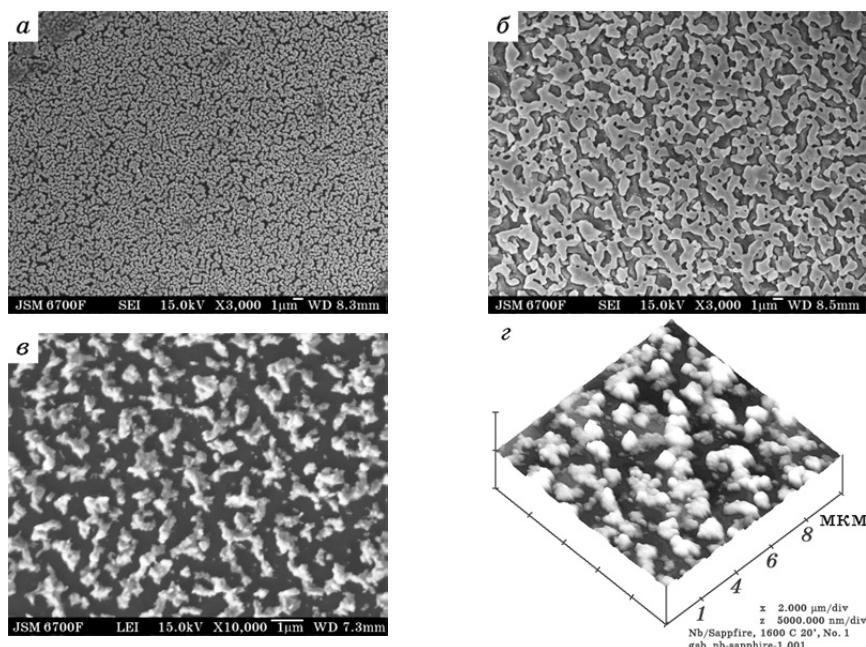


Рис. 6. Плёнка ниобия толщиной 100 нм на сапфире, отожжённая в вакууме, под сканирующим (*а*, *б*, *в*) и атомно-силовым микроскопами (*г*): *а* — 1500°C, 5 мин, ×3000; *б* — 1500°C, 10 мин, ×3000; *в*, *г* — 1600°C, 20 мин, ×10000.

ности тонкой плёнки металла, нанесённой на поверхность неметаллического материала, при отжиге можно объяснить следующим образом. При нанесении (электронно-лучевое испарение) металла и его осаждении на твёрдой холодной поверхности и при достижении толщины плёнки ≥ 100 нм уже наблюдается поликристаллическое зёренное строение плёнки (данные электронографии).

При нагревании такой контактной системы плёнка–подкладка до определённой температуры (ниже температуры плавления металла даже с учётом влияния размерного фактора — снижение температуры плавления малых по размеру частиц вещества) происходит процесс диспергирования плёнки металла. Причина — неравновесное, неустойчивое состояние сплошной плёнки металла (меди, серебра), т.е. $K_p < 0$, а краевой угол не равен нулю или даже больше 90° . Механизм — при нагреве диффузионная подвижность атомов металла приводит к образованию разрывов в плёнке, формированию отдельных утолщённых участков, а затем твёрдых «капель» металла.

По аналогии со спеканием порошков, при котором в начальной стадии происходит консолидация отдельных участков, объединя-

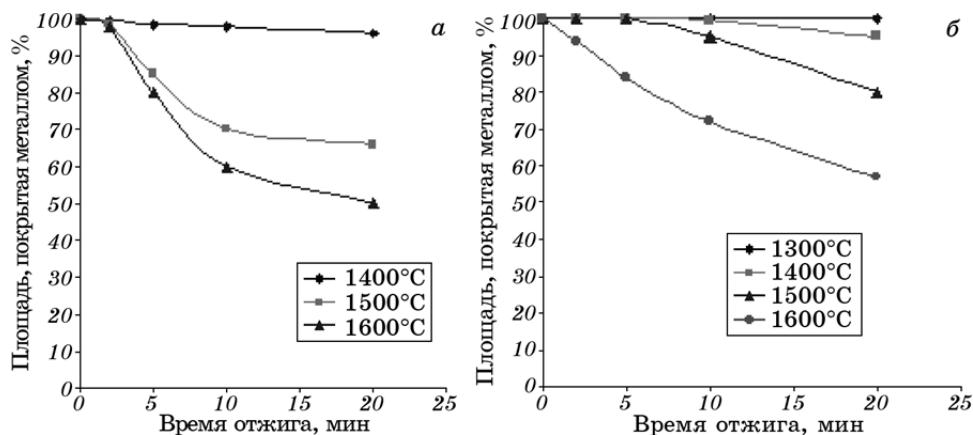


Рис. 7. Зависимость площади сапфира, покрытой плёнками тугоплавких металлов, от времени отжига при разных температурах (1400–1600°C): *a* — ниобий, *б* — гафний.

ющих группу частиц и разуплотнение, нарушение контактов между различными группами — это зональное групповое обособление частиц. При этом пористость внутри группы [19] может быть нулевая, а межгрупповая пористость — велика. Это приводит к разрывам между отдельными группами частиц. Необходимо заметить, что рассматриваемые процессы происходят в твёрдой фазе (металл плёнки), поэтому слово «капли» взято в кавычки. Вовсе не обязательно полагать, что нарушение сплошности плёнки происходит только при её плавлении, как это предполагается в работе [18]. Кроме того немаловажным фактором в процессе разрушения первоначальной целостности плёнки является существенное различие в термических коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) металлов и неметаллов, что проявляет себя при нагреве. Так, например, ТКЛР серебра составляет $19,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, а керамики Al_2O_3 — $8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Таким образом, следует считать, что в нашей работе предложен отвечающей действительности механизм изменения электропроводности наноплёнок при отжиге их до температуры, при которой диффузационная подвижность атомов металла достаточно велика. При этом учитывается как основной адгезионно-капиллярно-твердодофазный фактор, так и дополнительный — поведение частиц спеивающегося тела в порошково-металлургических процессах (групповое обособление многих частиц) и определённое отделение групп частиц друг от друга.

Для практики очень важным является то обстоятельство, что ниобиевая и гафниевая наноплёнки на оксидных материалах сохраняют свою целостность вплоть до температуры 1400°C. Это делает её

пригодной для металлизации керамических материалов с целью их последующей высокотемпературной пайки и высокотемпературной эксплуатации при рабочих температурах 1500°C и выше.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что характер разрушения при отжиге всех исследованных плёнок практически одинаков. Он заключается в диспергировании первоначально сплошных плёнок на относительно крупные фрагменты неправильной формы, которые затем дробятся на более мелкие фрагменты и твёрдые капли, растущие ввысь и приобретающие все более правильную округлую форму. Это хорошо видно на снимках, сделанных с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 1, в и 4, б).

Исследование изменения проводимости при отжиге серебряных наноплёнок показало, что проводимость последних находится практически в полном соответствии со степенью диспергирования плёнок и соответственно функцией площади образца покрытой металлом.

Полученные результаты по диспергированию и коагулированию металлических наноплёнок на неметаллических подложках являются значимыми при разработке технологических процессов соединения — пайки неметаллических материалов с металлами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Elssner, W. Diem, and J. Wallace, *Materials of 17 University Conference on Ceramics (July 28–August 1, 1980, Berkeley, California)* (New York–London: 1981), p. 629.
2. W. X. Pan, T. Okamoto, and X. S. Ning, *J. Mater. Sci.*, **29**, No. 6: 1436 (1994).
3. B. J. Dagleish, A. P. Tomsia, K. Nakashima, M. R. Locatelli, and A. M. Glaser, *Scr. Met. et Mater.*, **31**, No 8: 1043 (1994).
4. M. Z.-C. Hu, R. D. Hunt, E. A. Payzant, and C. R. Hubbard, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **82**, No. 9: 2313 (1999).
5. R. R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc, and S. Axinte, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, Iss. 10–11: 2057 (2001).
6. В. В. Новиков, *Теоретические основы микроэлектроники* (Москва: Высшая школа: 1972).
7. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, В. Ю. Куликовский, А. А. Оноприенко, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, № 38: 69 (2005).
8. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, В. Ю. Куликовский, А. А. Оноприенко, *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 31 (2006).
9. И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, О. С. Литвин, В. В. Пасичный, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, № 40: 46 (2007).

10. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, *Техника машиностроения*, № 4: 13 (2006).
11. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров, *Доповіді Академії наук*, № 35: 97 (2007).
12. Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 6, вип. 4: 1185 (2008).
13. С. Метфесель, *Тонкие плёнки, их изготовление и измерение* (Москва–Ленинград: Госэнергоиздат: 1963).
14. С. В. Рябцев, О. А. Чувенкова, А. Е. Попов, Ф. М. Чернышев, Н. С. Рябцева, Э. П. Домашевская, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 14, № 3: 328 (2012).
15. Г. М. Абрамова, Н. И. Киселев, Г. С. Патрин, Г. А. Петраковский, *Физика твёрдого тела*, 41, вып. 3: 380 (1999).
16. Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, Е. И. Газукина, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 6: 45 (2000).
17. М. А. Гавриленко, Н. А. Филатова, М. С. Бурметьева, *Известия Томского политехнического университета*, 322, № 3: 42 (2013).
18. Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев, Р. М. Амосов, *Физика твёрдого тела*, 49, вып. 1: 172 (2007).
19. М. Ю. Бальшин, С. С. Кипарисов, *Основы порошковой металлургии* (Москва: Металлургия: 1978).

REFERENCES

1. G. Elssner, W. Diem, and J. Wallace, *Materials of 17 University Conference on Ceramics (July 28–August 1, 1980, Berkeley, California)* (New York–London: 1981), p. 629.
2. W. X. Pan, T. Okamoto, and X. S. Ning, *J. Mater. Sci.*, 29, No. 6: 1436 (1994).
3. B. J. Dagleish, A. P. Tomsia, K. Nakashima, M. R. Locatelli, and A. M. Glaeser, *Scr. Met. et Mater.*, 31, No. 8: 1043 (1994).
4. M. Z.-C. Hu, R. D. Hunt, E. A. Payzant, and C. R. Hubbard, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 82, No. 9: 2313 (1999).
5. R. R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc, and S. Axinte, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, Iss. 10–11: 2057 (2001).
6. V. V. Novikov, *Teoreticheskie Osnovy Mikroelektroniki* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1972) (in Russian).
7. Yu. V. Naydich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, S. V. Dukarov, V. Yu. Kulikovskiy, and A. A. Onoprienko, *Adheziya Rasplavov i Payka Materialov*, No. 38: 69 (2005) (in Russian).
8. Yu. V. Naydich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, S. V. Dukarov, V. Yu. Kulikovskiy, and A. A. Onoprienko, *Nanostruktturnoe Materialovedenie*, No. 1: 31 (2006) (in Russian).
9. I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, S. V. Dukarov, A. P. Kryshchal', O. S. Litvin, and V. V. Pasichnyy, *Adheziya Rasplavov i Payka Materialov*, No. 40: 46 (2007) (in Russian).
10. Yu. V. Naydich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, and S. V. Dukarov, *Tekhnika Mashinostroeniya*, No. 4: 13 (2006) (in Russian).
11. Yu. V. Naydich, I. I. Gab, B. D. Kostyuk, T. V. Stetsyuk, D. I. Kurkova, and

12. S. V. Dukarov, *Dopovidi Akademiyi Nauk*, No. 35: 97 (2007) (in Russian).
13. Yu. V. Naydich, I. I. Gab, and B. D. Kostyuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **6**, No. 4: 1185 (2008) (in Ukrainian).
14. S. Metfessel', *Tonkie Plenki, Ikh Izgotovlenie i Izmerenie* (Moscow–Leningrad: Gosehnergoizdat: 1963) (in Russian).
15. S. V. Ryabtsev, O. A. Chuvenkova, A. E. Popov, F. M. Chernyshev, N. S. Ryabtseva, and E. P. Domashevskaya, *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy*, **14**, No. 3: 328 (2012) (in Russian).
16. G. M. Abramova, N. I. Kiselev, G. S. Patrin, and G. A. Petrakovskiy, *Fizika Tvyordogo Tela*, **41**, No. 3: 380 (1999) (in Russian).
17. Ju. A. Bykov, S. D. Karpukhin, and E. I. Gazukina, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 6: 45 (2000) (in Russian).
18. M. A. Gavrilenko, N. A. Filatova, and M. S. Burmet'eva, *Izvestiya Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta*, **322**, No. 3: 42 (2013) (in Russian).
19. D. G. Gromov, S. A. Gavrilov, E. N. Redichev, and R. M. Amosov, *Fizika Tvyordogo Tela*, **49**, No. 1: 172 (2007) (in Russian).
19. M. Yu. Bal'shin and S. S. Kiparisov, *Osnovy Poroshkovoy Metallurgii* (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).