

**Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк, Д. И. Куркова, Т. В. Стецюк,
С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, О. С. Литвин***

МОРФОЛОГИЯ И КОАГУЛЯЦИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ЗОЛОТЫХ НАНОПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ НА АЛМАЗ И СТЕКЛОУГЛЕРОД

Исследованы изменения морфологии и коагуляционные явления, которые происходят в золотых нанопленках толщиной 200—300 нм, нанесенных на поверхности алмаза и стеклоуглерода и отожженных в вакууме при температурах до 1100 °С. Определены контактные углы смачивания в твердой фазе золотом этих материалов и показан механизм изменения морфологии пленок в зависимости от температуры отжига.

Введение

Нанопленки различных металлов, нанесенные на ряд неорганических материалов, в частности на керамику, графит, монокристаллы и т. п., часто применяются для соединения этих материалов пайкой или сваркой давлением и поэтому важно знать поведение таких пленок при отжиге [1—3].

В ряде случаев для соединения неметаллических материалов используют золотые припои и даже чистое золото [4, 5], например в ювелирном деле, поэтому исследование поведения золотых пленок, в частности на алмазе, при отжиге представляет интерес. В данной работе исследовали изменения морфологии и происходящие при этом коагуляционные процессы в золотых нанопленках толщиной 200—300 нм, нанесенных на алмаз и стеклоуглерод и отожженных при температурах 900—1100 °С.

Методы и объекты исследования

Для проведения исследований использовали монокристаллы алмазов Якутского месторождения величиной 1—1,5 карата и образцы из стеклоуглерода размерами 10x10x2 мм. Образцы из стеклоуглерода шлифовали и полировали наждачной бумагой с постепенным уменьшением номера абразива до чистоты поверхности $R_a = 0,025—0,002$ мкм. Поверхности граней монокристаллов алмаза механически не обрабатывали, поскольку их шероховатость находилась в тех же пределах. Перед нанесением нанопленок монокристаллы алмаза обрабатывали в кипящей хромовой смеси (соотношение H_2SO_4 и K_2CrO_7 1 : 1), затем

* Ю. В. Найдич — академик НАН Украины, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев; И. И. Габ — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, там же; Б. Д. Костюк — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; Д. И. Куркова — научный сотрудник, там же; Т. В. Стецюк — 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.

хорошо промывали дистиллированной водой, высушивали, после чего отжигали вместе со стеклоглеродными пластинками в вакууме при 1200 °С в течение часа.

Золотые нанопленки наносили на поверхности стеклоглерода и алмаза посредством электронно-лучевого распыления на установке ЭЛУ-250, а затем их отжигали в вакууме не хуже $2 \cdot 10^{-3}$ Па при температурах 900, 1000 и 1100 °С в течение 20 мин и 3 ч. Отожженные таким образом пленки исследовали с использованием сканирующего микроскопа JSM-840 и атомно-силового микроскопа NanoScope IIIa.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исходные золотые пленки как на алмазе, так и на стеклоглероде были сплошными, без каких-либо повреждений (рис. 1). Здесь и далее параллельно с микрофотографиями золотых пленок, полученных посредством сканирующего микроскопа при увеличении 3000, приведены фотографии, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа при достаточно большом увеличении для отождествления поведения пленок даже при таком увеличении.

При отжиге наблюдалось некоторое различие в поведении этих пленок: при нагревании пленки золота на алмазной грани до 900 °С в течение 20 мин на ее поверхности уже появляются в небольшом количестве крупные капли (рис. 2), а при дальнейшем отжиге при 1000 °С в течение 3 ч пленка коагулирует на множество мелких капель (рис. 3).

При нагревании до 1100 °С (то есть выше температуры плавления золота) уже в течение 10 мин фрагменты пленки золота превращаются в отдельные круглые капли, которые не смачивают поверхность алмаза (рис. 4). По нашим данным, краевой угол смачивания золотом поверхности алмаза составляет $153 \pm 3^\circ$, что согласуется с литературными данными [6].

В процессе отжига золотой пленки на стеклоглероде в течение 20 мин при 900 °С в ней происходят небольшие изменения, которые не нарушают ее целостность (рис. 5). А в результате трехчасового отжига при 1000 °С пленка коагулирует на отдельные круглые капли, количество которых невелико и которые совсем не смачивают поверхность стеклоглерода (рис. б).

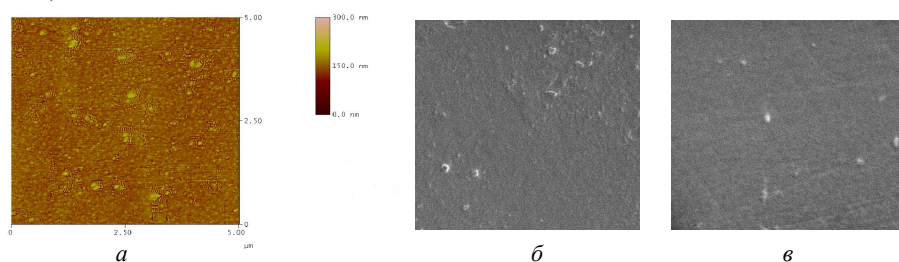


Рис. 1. Исходные пленки золота толщиной 200 нм: *а* — на алмазе (атомно-силовой микроскоп); *б* — на алмазе (сканирующий микроскоп), $\times 3000$; *в* — на стеклоглероде (сканирующий микроскоп), $\times 3000$

Fig. 1. Initial gold films by thickness of 200 nanometers: *a* — on diamond (atomic-power microscope); *b* — on diamond (scanning microscope), $\times 3000$; *v* — on carbonglass (scanning microscope), $\times 3000$

Рис. 2. Пленка золота на алмазе толщиной 200 нм, отожженная при 900 °С в течение 20 мин, х3000

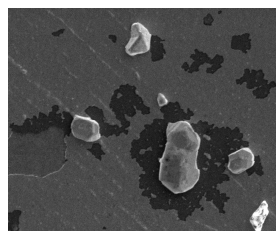


Fig. 2. Gold film thickness of 200 nanometers on diamond which was annealed at 900 °C during 20 min, х3000

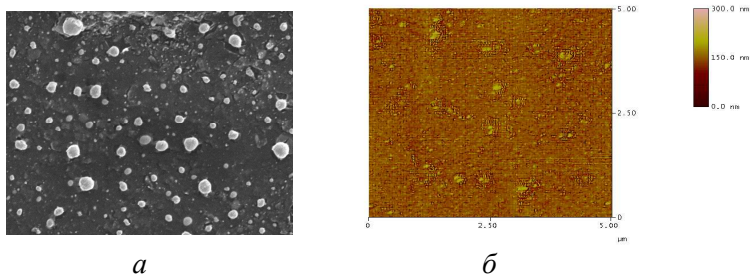


Рис. 3. Пленка золота на алмазе толщиной 200 нм, отожженная при 1000 °С в течение 3 ч: *a* — сканирующий микроскоп, х3000; *б* — атомно-силовой микроскоп

Fig. 3. Gold film thickness of 200 nanometers on diamond which was annealed at 1000 °C during 3 h: *a* — scanning microscope, х3000; *б* — atomic-power microscope

Рис. 4. Пленка золота на алмазе толщиной 200 нм, отожженная при 1100 °С в течение 10 мин, х3000

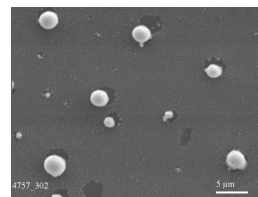


Fig. 4. Gold film thickness of 200 nanometers on diamond which was annealed at 1100 °C during 10 min, х3000

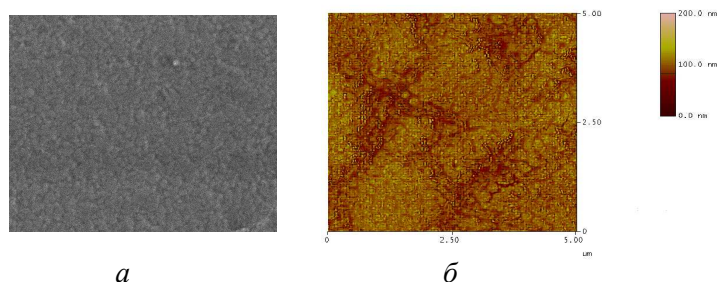


Рис. 5. Пленка золота на стеклоглереде толщиной 200 нм, отожженная при 900 °С в течение 20 мин: *a* — сканирующий микроскоп, х3000; *б* — атомно-силовой микроскоп

Fig. 5. Gold film thickness of 200 nanometers on carbonglass which was annealed at 900 °C during 20 min: *a* — scanning microscope, х3000; *б* — atomic-power microscope

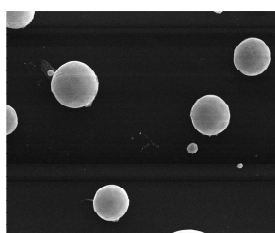
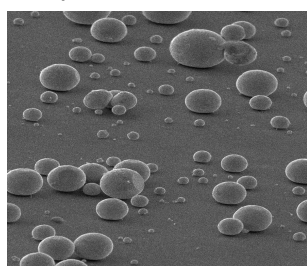


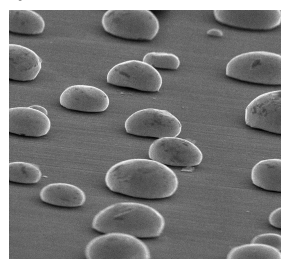
Рис. 6. Пленка золота на стеклоглереде толщиной 200 нм, отожженная при 1000 °С в течение 3 ч, х3000

Fig. 6. Gold film thickness of 200 nanometers on carbonglass which was annealed at 1000 °С during 3 h, х3000

При помощи изображений, сделанных под углом 60—70° к поверхности образца, был вычислен краевой угол “твердого” смачивания золотом стеклоглереда при отжиге 1000 °С, который составил $135 \pm 3^\circ$ (рис. 7, *a*). При температуре отжига 1100 °С происходит уже жидкофазное смачивание золотом стеклоглереда, при этом вычисленный краевой угол смачивания равен $140 \pm 3^\circ$ (рис. 7, *б*). Близость величин краевых углов “твердого” и жидкого смачивания каплями золота поверхности стеклоглереда показывает, что для твердых капель золота было достигнуто состояние, близкое к равновесному.



a



б

Рис. 7. Отожженная при 1000 (*a*) и 1100 °С (*б*) пленка золота толщиной 200 нм на стеклоглереде. Фотография под углом 70°, х3000

Fig. 7. Annealing gold film annealing at 1000 (*a*) and 1100 °С (*б*) thickness of 200 nanometers on carbonglass. Photo made with inclination 70°, х3000

При анализе микрофотографий поверхности стеклоглереда, покрытой золотой нанопленкой и отожженной при разных температурах, установлено распределение “твердых” и жидких капель золота по площади поверхности стеклоглереда в зависимости от их размеров. Закономерность этого распределения при температурах отжига 1000 и 1100 °С представлена в виде гистограмм на рис. 8.

При подсчете площади, занятой каплями золота на стеклоглереде, который был выполнен планиметрическим методом, установлено, что в результате отжига при 1000 °С эта площадь составляет 12% всей исследованной площади образца, а при отжиге 1100 °С она немного уменьшается, — 11%. Из этих расчетов следует, что с увеличением температуры отжига золотые капли растут в размерах, при этом большие капли (меньшая поверхностная энергия) поглощают малые капли (большая поверхностная энергия) с общим балансом уменьшения поверхностной энергии. Гистограммы распределения капель золота на алмазе по размерам в результате отжига практически аналогичны гистограммам, приведенным на рис. 8.

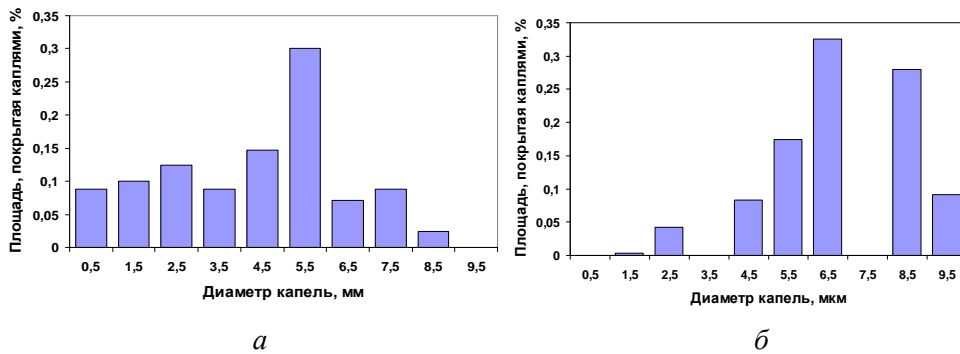


Рис. 8. Гистограммы распределения капель золота на стеклоуглероде по размерам в результате отжига при 1000 (а) и 1100 °С (б)

Fig. 8. The histogram of distribution of gold drops on in the sizes in result of annealing 1000 (a) and 1100 °C (b)

Выводы

Основываясь на проведенных исследованиях, можно рекомендовать использование золотых нанопленок на алмазе и стеклоуглероде для последующего соединения этих материалов пайкой или сваркой давлением при температурах, ненамного превышающих 900 °С, то есть когда золотая пленка либо еще сплошная, либо процессы ее фрагментирования и коагуляции находятся еще в начальной стадии.

РЕЗЮМЕ. Досліджено зміни морфології та коагуляційні явища, що відбуваються в золотих наноплівках товщиною 200—300 нм, які нанесені на поверхні алмазу та скловуглецю та відпалені у вакуумі при температурах до 1100 °С. Визначено контактні кути змочування в твердій фазі золотом цих матеріалів та показаний механізм зміни морфології плівок в залежності від температури відпалу.

1. *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.
2. *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.
3. *Габ И. И., Костюк Б. Д., Стецюк Т. В. и др.* Исследование морфологии нанопленок благородных металлов, нанесенных на оксидные и углеродные материалы // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 2007. — № 40. — С. 46—54.
4. *Хрятин В. Е.* Справочник паяльщика. — М.: Машиностроение, 1981. — 348 с.

5. *Лоцманов С. Н.* Справочник по пайке. — М.: Машиностроение, 1975. — 407 с.
6. *Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. — К.: Наук. думка, 1967. — 90 с.

Поступила 11.11.08

**Naidich Yu. V., Gab I. I., Kostyuk B. D., Kurkova D. I., Stetsyuk T. V.,
Dukarov S. V., Kryshtal A. P., Lytvyn O. S.**

**Morphology and coagulation during annealing of gold nanofilms deposited
onto diamond and carbonglass**

Changes of morphology and coagulation phenomena which occur in gold nanofilms by thickness of 200—300 nanometers deposited onto surface of diamond and carbonglass during annealing in vacuum at temperatures up to 1100 °C are investigated. Wetting contact angles of these materials by gold in solid phase are determined and mechanism of nanofilms morphology change depending on temperature annealing is shown.