

Академик НАН Украины Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк,
Т. В. Стецюк, Д. И. Куркова, С. В. Дукаров

Нанопленки металлов в процессах соединения (пайки) керамических материалов

The relief and morphology of metal nanofilms of thicknesses $30 \div 100$ nm from Ag, Ti, Nb, Cr, Ni which are deposited on Al_2O_3 ceramics and silicon carbide are investigated on great magnification (up to 2×10^6) with the use of atomic force and electron microscopies. The mutual relation of the morphology of films with their wettability by silver and copper is established. The criterion $K = W_{Amet-cer}/\sigma_{met}$ which determines the process of coagulation and the final structure of metal nanofilms is offered. The influence of the nanofilm covering thickness on the wettability and strength of welded and brazed ceramics joints which reached 260 MPa is investigated.

В современной технике увеличивается спрос на паяные и сварные соединения керамических материалов. К этим соединениям предъявляются жесткие требования, в частности, зачастую необходима высокая их прочность. Как следует из теоретических соображений и некоторых экспериментальных данных [1–3], уменьшение толщины паяльного зазора до нескольких микрон и даже долей микрона может существенно увеличить прочность паяных соединений.

Получение столь малых паяльных зазоров возможно путем использования тонких (20–100–200 нм) металлических покрытий соединяемых поверхностей. Тонкие однородные покрытия можно получить разными методами: химическим осаждением из растворов, вакуумным напылением, электронно-лучевым испарением, магнетронным распылением и др.

В данной работе использовали электронно-лучевой метод нанесения металлических пленок [4] и метод магнетронного распыления [5].

Этими методами наносили тонкие металлические пленки (30–100 нм) хрома, молибдена, никеля, титана и ниобия на поверхности подложек, изготовленных из алюмооксидной керамики и сапфира. При нанесении таких тонких покрытий на неметаллическую поверхность большую роль играет чистота обработки последней. Этому было уделено повышенное внимание. Обычно при исследовании явлений смачивания и межфазных процессов твердые поверхности материалов обрабатывают до величины шероховатости в пределах 0,01–0,02 мкм.

В настоящей работе использовали метод механической полировки, разработанный Харьковским НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины, и достигнутая шероховатость поверхности неметаллических образцов (сапфира) составляла $5 \div 7$ Å.

Морфология и структура пленок. Часть полученных пленок отжигали в вакууме 2×10^{-3} Па при 700 и 950 °, а титановую и ниобиевую пленки, кроме того, отжигали в таком же вакууме при 1200 °С. Морфологию и микрорельеф полученных пленок изучали с помощью атомно-силовой и сканирующей микроскопии.

Интересно исследование рельефа поверхности пленок при большом увеличении (2×10^6 , микроскоп AFM_N. SCA). На рис. 1 представлены результаты такого исследования пленки хрома, напыленной магнетронным распылением на поверхность сапфира. Поверхность

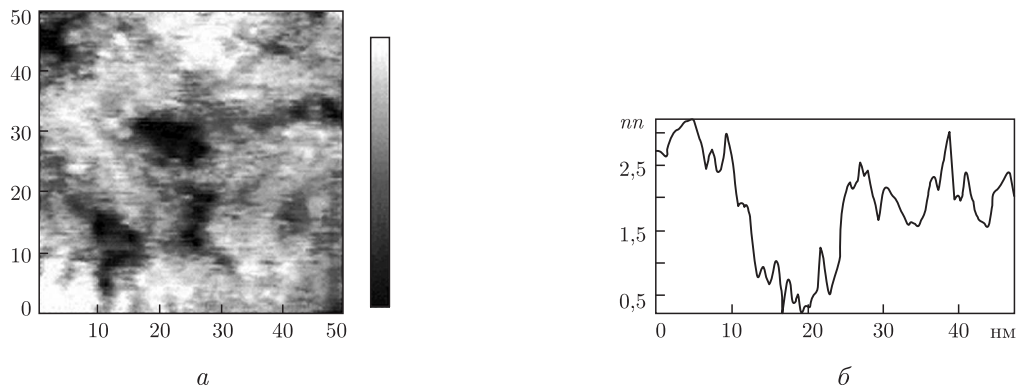


Рис. 1. Вид хромовой пленки толщиной 65 нм на сапфире (а) и ее рельеф (б) под атомно-силовым микроскопом AFM_N. SCA при увеличении 2×10^6 раз

пленки весьма гладкая, величина шероховатости (средняя высота микронеровностей рельефа) не превышает 5 нм. Величину ступенек, выступов и отдельных образований на поверхности пленки составляют кристаллики в одну или несколько элементарных ячеек решетки хрома (параметр решетки хрома 2,885 Å; при увеличении 2×10^6 размер атомных элементов микрорельефа составит 0,6 нм), причем эти кристаллики “лежат” на поверхности сапфира, т. е. каждый отдельный кристалл контактирует с сапфиром большей частью своей поверхности, что очевидно энергетически выгодно.

Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии (увеличения от 1000 до 10000 раз) показали, что свеженанесенные пленки всех упомянутых металлов независимо от их толщины в интервале от 30 до 100 нм являются сплошными и достаточно гладкими (рис. 2, а). В результате дальнейшего отжига металлические нанопленки вели себя по-разному. Для пленки хрома при нагреве от 700 до 950 °С наблюдается изменение вида ее поверхности, очевидно, в результате коагуляционных процессов (см. рис. 2).

Изменения морфологии поверхности никелевой пленки проявляются сильнее: более выраженное начало коагуляции при 700 °С и полный распад на отдельные островки в районе 950 °С.

Иная картина наблюдается у более тугоплавких пленок титана и ниобия. Обе пленки остаются сплошными при температуре отжига до 950 °С. Для ниобия очень небольшие изменения морфологии обнаруживаются при отжиге до температуры ~ 1200 °С.

Титановая пленка оставалась сплошной после отжига на основной ее площади. Поверхность пленки покрывается, однако, сетью тонких трещин, разделяющих ее на отдельные участки. Это действие разницы коэффициентов термического расширения материала пленки и подложки при высоком значении адгезии пленки к подложке.

Очевидно, что различное поведение пленок металлов можно связать с различной адгезией определенного металла к твердой поверхности неметаллического материала (сапфира в данном случае), а также с поверхностным натяжением металла. Кинетически действие этих факторов будет сказываться при достаточной подвижности атомов металла пленки, т. е. с достаточной температурой отжига. Последовательно объяснить различное поведение металлических нанопленок в результате отжига можно следующим образом.

Состояние, когда сплошная металлическая пленка равномерно покрывает поверхность неметаллического (в частности, оксидного) материала может быть либо: 1 — термодинамически стабильным; 2 — неравновесным. Благодаря действию высокого поверхностно-

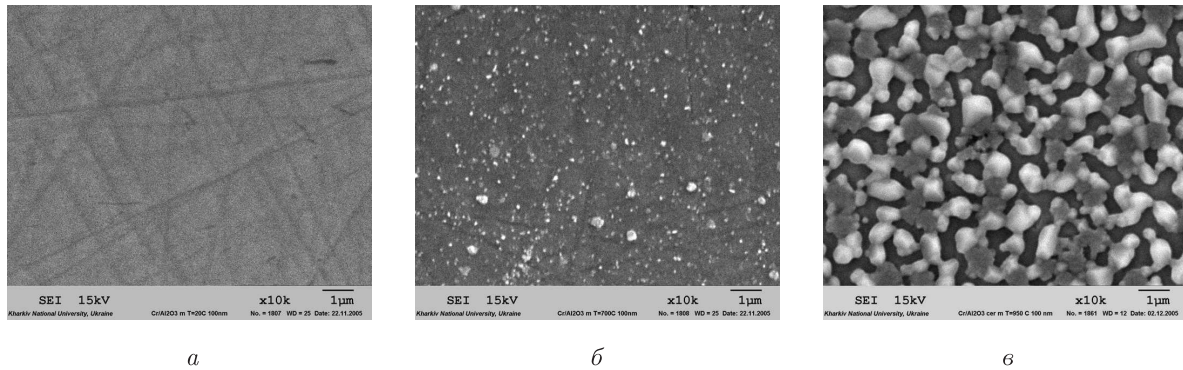


Рис. 2. Изменение поверхности хромовой пленки толщиной 100 нм на алюмооксидной керамике при отжиге, $\times 10000$: *a* — свеженанесенная пленка, 20 °С; *б* — пленка после отжига при 700 °С; *в* — пленка после отжига при 950 °С

го натяжения металла покрытия сплошная сначала пленка (после напыления) является нестабильной при толщинах 5–100 нм, и в процессе отжига при температурах, когда подвижность атомов металла становится достаточно высокой, превращается в островковую, т. е. лишь часть поверхности неметаллической основы занята металлом пленки. При этом имеет место приближение системы к равновесному состоянию.

Фактором, препятствующим коагуляции пленки и собиранию ее в отдельные островки, является адгезия металла покрытия к основе. Может быть предложен критерий K :

$$K = \frac{W_{\text{Амет-кер}}}{\sigma_{\text{мет}}}, \quad (1)$$

где $W_{\text{Амет-кер}}$ — адгезия металла пленки к основе, мДж/м²; $\sigma_{\text{мет}}$ — поверхностное натяжение металла, мДж/м².

Этот критерий определяет как способность пленки сохраняться сплошной (или коагулировать), так и краевой угол смачивания металлом пленки (в жидком состоянии) поверхности основного неметаллического материала в соответствии с уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{W_A}{\sigma_{\text{ж-г}}} - 1, \quad (2)$$

где θ — краевой угол смачивания, градус; W_A — работа адгезии; $\sigma_{\text{ж-г}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ.

Следовательно, структура пленки может быть сопоставлена со смачиванием неметаллической поверхности основы металлом пленки (в данном случае речь идет о так называемом твердом смачивании). Обычно в большинстве случаев равновесное значение краевого угла смачивания при распадении пленки на отдельные островки в процессе отжига при температуре ниже, чем температура плавления металла для реального (практически) времени отжига (десятки минут или 1–2 ч) не достигается. Тем не менее можно ожидать, что площадь поверхности подложки, занятая островками пленки, при сравнительных условиях коагуляции будет коррелировать с соотношением $W_{\text{Амет-кер}}/\sigma_{\text{мет}}$. Обычно достаточно толстая пленка сохраняет сплошность после отжига и рекристаллизационных явлений, хотя состояние системы с такой пленкой может остаться и неравновесным (по нашим данным, для металло-оксидных систем толщина такой пленки должна быть больше 200–500 нм).

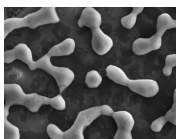
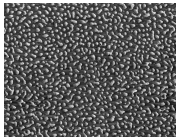
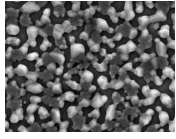
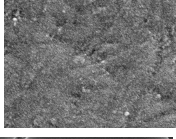
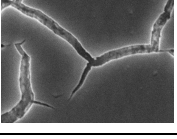
Экспериментально были определены площади островков металла пленки на поверхности оксида алюминия для разных металлов (Ni, Ag, Cr, Ti) при одинаковых первоначальных толщинах пленок (100 нм) в условиях отжига (950 °С, 30 мин) и сопоставлены с адгезивно-поверхностными свойствами этих металлов. При этом использовались электронно-микроскопические снимки поверхностей пленок (сканирующая электронная микроскопия) при увеличении в 10000 раз.

По электронно-микроскопическому изображению среднюю площадь островков определяли методом взвешивания (существуют разные методы планиметрии, в том числе фотоэлектрические, механические и др., но метод взвешивания является простым и достаточно надежным и в настоящее время), который заключается в точном определении веса вырезанных элементов поверхности (на бумаге достаточной толщины).

Результаты измерений приведены в табл. 1. Значения краевых углов смачивания взяты из литературы для жидкого состояния этих металлов в контакте с оксидом алюминия [6].

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о следующем. Никель не смачивает поверхность оксида алюминия, имеет высокое поверхностное натяжение и легко коагулирует, из начального состояния сплошной пленки после напыления создавая после отжига островковую структуру пленки. Часть поверхности, покрытая никелем, составляет 36%. Хром смачивает

Таблица 1. Микрорельеф, процессы коагуляции нанопленок Ni, Ag, Cr, Nb, Ti, нанесенных на Al₂O₃, и сопоставление степени смачивания, критерия $K = W_{\text{Амет-кер}}/\sigma_{\text{мет}}$ и морфологии пленки металлов (толщина пленок 100 нм; отжиг 950 °С; продолжительность 30 мин)

Пленки	Краевой угол смачивания θ , град	Поверхностное натяжение $\sigma_{\text{мет}}$, мДж/м ²	Работа адгезии $W_{\text{Амет-кер}}$, мДж/м ²	K	Площадь, $S_{\text{мет}}$, %	Микрофотография пленки, $\times 10000$
Ni	130	1750	600	0,34	36	
Ag	90	750	750	1	42	
Cr	65	1600	2200	1,42	68	
Nb*	36	2100	3800	1,8	100	
Ti	~ 0	1500	~ 3000	2	99–100	

Примечание. Температура отжига 1200 °С. Для θ и K использованы теоретические оценки [6].

оксид алюминия (краевой угол 65°), и поверхность оксида алюминия, занятая островками хрома, составляет 68%. Адгезия титана к оксиду алюминия очень высока, поверхностное натяжение умеренное и пленка титана практически полностью покрывает поверхность оксида алюминия (т. е. около 98–100%). Это состояние — состояние сплошной пленки после отжига является термодинамически равновесным. Некоторое отклонение от 100% объясняется тем, что термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) титана ($\sim 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) не совпадает с ТКЛР оксида алюминия. Для монокристалла Al_2O_3 в разных направлениях кристаллографической плоскости [0001] ТКЛР $\sim 4,5 \div 5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, т. е. меньше, чем у титана. Это приводит при охлаждении образца (сапфир с титановой пленкой) после отжига к возникновению тангенциальных напряжений, разрывающих пленку, которая прочно адгезирует к подложке. Пленка, как видно на фотографии, покрыта сетью трещин (площадь этих трещин и есть тем самым остатком от 100%). Эффект возникновения трещин еще более ярко выражен в системе титановая пленка — кварцевое стекло (ТКЛР кварцевого стекла очень мал — $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$).

Ниобиевая пленка сохраняет сплошность и при более высоких температурах отжига (1200°C , 30 мин). Это состояние остается термодинамически неравновесным согласно критерию $W_{\text{Амет-кер}}/\sigma_{\text{мет}}$ (который равен по теоретической оценке 1,8), но существует благодаря значительно меньшей, чем для Ni, Cr, Ti, диффузионной подвижности атомов. Если ориентироваться на температуру рекристаллизации $T_{\text{рекр}} \sim 0,4T_{\text{пл.}}$, то для ниобия при высокой температуре плавления $\sim 2500^\circ\text{C}$ и, соответственно температура его рекристаллизации выше, чем у Ti. Адгезия ниобия к оксиду алюминия также достаточно высока. В целом все это объясняет высокую стабильность ниобиевой пленки при отжиге.

Таким образом, проведенные исследования позволяют понимать и предсказывать морфологические и структурные особенности строения тонких пленок металла, нанесенных на неметаллические неорганические материалы, и использовать их при разработке технологий пайки и сварки неметаллических материалов.

Смачиваемость пленок металлическими расплавами. При пайке неметаллических материалов важнейшим фактором является высокая степень смачиваемости расплавленным припоем неметаллической поверхности. Нанесение металлических нанопленок приводит к хорошему растеканию припоя.

Смачиваемость нанопленок благодаря рассмотренным выше процессам коагуляции может быть неполной и меняться в зависимости от структуры островковых пленок металла. Эти процессы изучались на примере системы сапфир — пленка Mo — серебро и сапфир — пленка Mo — медь, а также некоторых других систем. Сапфир не смачивается расплавленными медью и серебром; пленка Mo, нанесенная на поверхность сапфира, способствует росту смачиваемости (уменьшению краевого угла смачивания).

Изучалась также зависимость смачиваемости от общей толщины нанесенной пленки. Установлено, что при увеличении толщины наносимой металлической пленки краевой угол уменьшается, смачиваемость растет (рис. 3). Зависимость Θ — толщина пленки близка к линейной с достижением конечного угла смачивания, характерного для системы жидкий металл — компактный металл пленки. Предельная толщина пленки, при которой достигается это конечное значение Θ , составляет ~ 50 нм для меди и ~ 30 нм — для серебра. Близкое к линейному падению значения краевого угла в зависимости от толщины пленки может быть объяснено следующим образом. Учитывая островковую структуру пленки, т. е. тот факт, что часть поверхности твердого несмачиваемого тела (сапфир) покрыта металлом, а остальная часть свободна от покрытия, смачиваемость керамического материала при достаточно

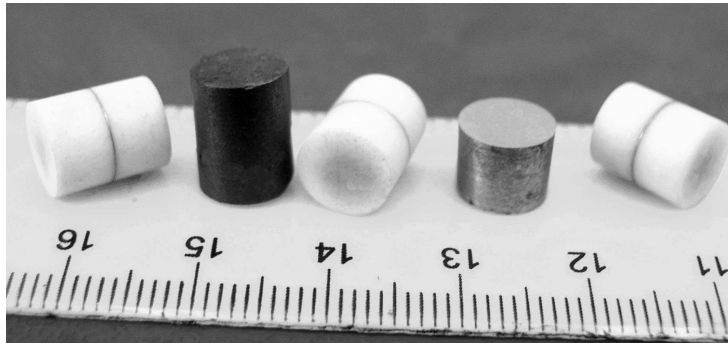


Рис. 4. Сварные и паяные соединения керамических и металлических материалов, полученных с использованием металлических нанопленок

Пайка керамики с использованием нанопленок. Завершающим этапом данной работы явилось изготовление и прочностные испытания (на сдвиг) образцов соединений алюмооксидной и карбидокремниевой керамики, покрытой нанопленками из Cr, Ni, Nb и Ti толщиной 50 и 100 нм. Образцы были изготовлены, в основном, методом сварки давлением через тонкие серебряную и медную прокладки и представляли собой металлизированные керамические диски \varnothing 8 мм, $H = 5$ мм, соединенные попарно (рис. 4). Часть керамических образцов с никелевым покрытием получена методом пайки расплавленным алюминием с небольшим пригружением с использованием эффекта хорошего смачивания и растекания алюминия по никелю при температуре 800 °C [9]. На модельных образцах из армкоже-леза, металлизированных нанопленками серебра толщиной 100 нм и соединенных сваркой давлением, определяли прочность на сдвиг при очень малом паяльном зазоре, не превышающем 200 нм. Прочность таких образцов достигала 450 МПа, т. е. значительной величины. Результаты прочностных испытаний представлены в табл. 2.

Таким образом, изучение структуры, морфологии и других особенностей строения нанопленок металлов позволяет успешно использовать их в процессах соединения (пайки) этих материалов.

Таблица 2. Прочность на сдвиг соединений керамики Al_2O_3 , SiC^* , а также армкоже-леза**, полученных с использованием металлических нанопленок

Материал пленки	Толщина пленки, нм	Материал прокладки	Прочность, МПа
Nb	50	Cu	30
	100		140
	100		50
Ti	50	Ag	100
	100		164
	200		169
	100		149*
	100	Cu	260
Cr	50	Ag	90
	100		150
Ni	50	Ag	90
	100	Ag	250
		Al	150
Ag	200	Ag	450**

1. Colbus J., Keel C. C., Blanc D. M. Notes on the strength of brazed joints // Welding J. – 1962. – 41, No 9. – P. 413.
2. Moffatt W. G., Wulff J. Strength of silver brazed joints in mild steel transaction AIME // J. Metals. – 1957. – 9, No 4. – P. 442–445.
3. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Пайка металлов. – Москва: Машиностроение, 1967. – 368 с.
4. Метфессель С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. – Москва; Ленинград: Госэнергоиздат, 1963. – 206 с.
5. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
6. Batirev I. C., Alavi A., Finnis M., Deuter T. First Principles Calculation of Ideal Cleavage Energy // Phys. Rev. Letters. – 1999. – 82, No 7. – P. 1510–1514.
7. Cassie A. Contact angles // Discuss. Faraday Soc. – 1948. – 3, No 1. – P. 11–15.
8. Naidich Y., Voitovich R., Zabuga V. Wetting and Spreading in Heterogeneous Solid Surface – Metal Melt Systems // J. Colloid and Interface Sci. – 1995. – 174. – P. 104–111.
9. Красовский В. П., Костюк Б. Д., Чувашиов Ю. Н. Смачивание базальтового материала расплавом алюминия // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1997. – № 33. – С. 31–34.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 17.11.2006

УДК 539.184.26:592.2

© 2007

П. К. Ніколюк, В. Я. Ніколайчук, В. Г. Дзісь, В. М. Чубатюк,
А. В. Ющенко

Явище дегібридизації в купратах

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. Б. Молодкіним)

The physical essence of the dehybridization phenomenon is clarified. This question is a matter of principle for the explanation of the physical nature of the δ -resonance peaks of electronic states in high- T_c superconductors. It has been shown that the main cause of the dehybridization is the relative energy compactness of Cu–O–Cu bonds.

Протягом останніх років в науковій літературі з'явилися повідомлення [1–3] про мікроскопічні неоднорідності розподілу заряду у високотемпературних надпровідниках (ВТНП). Мова йде про так звані смужки (stripes), що виникають в результаті модуляцій електронних станів. Поява таких аномальних особливостей в розподілі електронних станів викликає особливий інтерес, оскільки може бути пов'язана із створенням умов для виникнення стану високотемпературної надпровідності. З метою виявлення фізичної природи описаних аномалій в даній роботі проведено теоретичне дослідження впливу електронних дефектів на електронну структуру ВТНП. Дане дослідження базується на відкритому одним із авторів явищі дегібридизації. Вперше це явище спостерігалось для сполуки EuCu_2Si_2 [4, 5]. В подальшому аналогічний феномен був знайдений для інтерметалідів CeCu_2Si_2 [6, 7], LaCu_2Si_2 , YbCu_2Si_2 та ScCu_2Si_2 [8]. Характерно, що всі перелічені вище тернарні сполуки є ізоструктурними гомологами і належать до структурного типу ThCr_2Si_2 . Проте дослідження електронно-енергетичної структури сполук ряду RCuSi (R–Ce, Yb), що належать до