

І. І. Габ, Б. Д. Костюк, Т. В. Стецюк, С. В. Дукаров, О. П. Кришталь\*

## КІНЕТИКА ДИСПЕРГУВАННЯ ПРИ ВІДПАЛІ НА ПОВІТРІ ЗОЛОТИХ НАНОПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ НА ОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ

Досліджено кінетику диспергування, що відбувається в золотих наноплівках товщиною 100 нм, нанесених на поверхні алюмооксидної кераміки, лейкосапфіру і кварцового скла та відпалених на повітрі при температурах 800—1000 °С протягом різних часових проміжків. Виявлено, що кінетика диспергування має практично однаковий характер для всіх трьох досліджених оксидів і складається з досить повільного фрагментування плівок в результаті відпалу при 800 °С, котре значно прискорюється при підвищенні температури, особливо в діапазоні 900—950 °С. В результаті подальшого відпалу при температурах 950—1000 °С відбувається лише процес набування фрагментами плівок більш-менш округлої форми.

**Ключові слова:** кінетика, диспергування, золоті наноплівки, відпал, оксидні матеріали.

### *Вступ*

В сучасній техніці широко застосовуються деталі та вузли, які виготовлені з неметалевих матеріалів, зокрема оксидів (оксидноалюмінієва кераміка, сапфір, кварцове скло тощо). Часто буває необхідним такі деталі з'єднувати між собою або з металами паянням їх металевими розплавами, до складу яких можуть входити золото, паладій та інші благородні метали, а також зварюванням тиском з використанням пластичних металевих прокладок також з благородних металів [1—3]. Для проведення з'єднання та для інших функцій, які належить виконувати неметалевим деталям, їхні поверхні іноді необхідно вкривати тонкими металевими плівками, зокрема золотими [4—9]. Оскільки як в процесі паяння, так і при дегазації приладів, які мають золочені неметалеві деталі, виникає потреба нагрівати їх часто до значних температур, дослідження процесів, що відбуваються в тонких металевих покриттях при їх відпалі, становить як пізнавальний, так і практичний інтерес.

Раніше нами досліджено поведінку при відпалі у вакуумі тонких золотих плівок завтовшки 200 нм, які були нанесені на підкладки з алюмооксидної кераміки та кераміки на основі  $ZrO_2$  [10].

Мета даної роботи — дослідити кінетику диспергування при відпалі на повітрі в інтервалі температур 800—1100 °С золотих наноплівок завтовшки 100 нм, нанесених на підкладки з алюмооксидної кераміки, сапфіру та кварцового скла.

---

\* І. І. Габ — кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ; Б. Д. Костюк — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Стецюк — науковий співробітник цієї ж установи; С. В. Дукаров — кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна; О. П. Кришталь — кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи.

### Матеріали та методика експерименту

Золоту плівку завтовшки 100 нм наносили на алюмооксидну кераміку, штучний лейкосапфір (в подальшому — сапфір) та кварцове скло електронно-променевим розпиленням на добре відполіровані поверхні підкладок розмірами 4x4x1 мм. Шорсткість поверхні зразків була в межах 0,01—0,02 мкм [11]. Після полірування їх ретельно знежирювали органічними розчинниками, потім оксидні зразки піддавали прожарюванню на повітрі при температурах 1100—1150 °С протягом 1—1,5 год, після чого їх відпалювали у вакуумі  $(1—2) \cdot 10^{-3}$  Па при температурах 1150—1200 °С протягом 1 год. На очищені у такий спосіб поверхні наносили золоті наноплівки завтовшки 100 нм в електронно-променевої установці ЕЛУ-250.

Товщину покриттів контролювали за допомогою спеціального кварцового датчика, який розміщували безпосередньо у вакуумній камері електронно-променевої установки, епізодично перевіряючи показники датчика профілометром Micron-alpha.

Плівки відпалювали на повітрі в муфельній печі таким чином: спочатку нагрівали піч до потрібної температури, а потім в нагріту піч швидко вносили зразок, витримували його там певний фіксований час, після чого виймали зразок, який дуже швидко охолоджувався у повітрі, оскільки маса його мала. Зразки відпалювали в діапазоні температур 800—1000 °С в інтервалі витримок 10 с—1 год. Плівки після відпалу досліджували методом оптичної, скануючої та атомно-силової мікроскопії. Для цього використано металографічний мікроскоп ХЛ-17, скануючі мікроскопи JSM-840 та JSM-6490 LV фірми “TOKYO BOEKI CIS LTD”.

### Результати досліджень та їх обговорення

При напиленні золота на всіх трьох досліджених оксидах утворюється суцільна однорідна плівка (рис. 1). В результаті відпалу при 800 °С плівки починають повільно диспергувати з помітними змінами в них після 5 хв витримки при цій температурі (рис. 2, а). При меншому часі відпалу при цій температурі зміни в морфології плівок зовсім незначні, практично мало помітні навіть при збільшенні  $\times 3000$  при дослідженні їх на

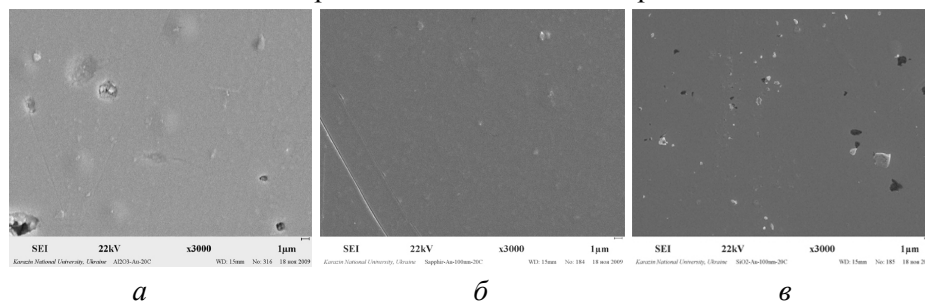


Рис. 1. Вихідна плівка золота ( $\times 3000$ ) завтовшки 100 нм на різних оксидах: а — алюмооксидна кераміка; б — сапфір; в — кварцове скло

Fig. 1. Initial gold ( $\times 3000$ ) film 100 nm thickness onto different oxides: а — alumina ceramics; б — sapphire; в — quartz glass

скануючому електронному мікроскопі. При збільшенні часу відпалу при 800 °С плівка диспергує далі, але досить повільно і лише після годинного відпалу вона розпадається на окремі фрагменти неправильної форми (рис. 2, б).

Подальше підвищення температури до 900 °С прискорює процес розпаду плівок. Так, уже при відпалі 5 хв чітко спостерігається їх фрагментація (рис. 3, а—в), а після годинного відпалу вони також

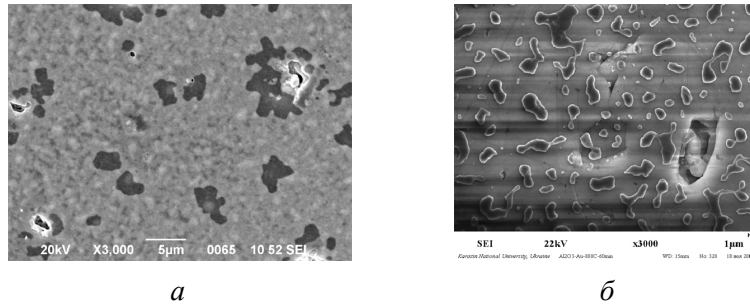


Рис. 2. Плівка золота (x3000) завтовшки 100 нм на алюмооксидній кераміці, відпалена при 800 °С протягом 5 хв (а) та 1 год (б) на повітрі

Fig. 2. Gold film (x3000) 100 nm thickness onto alumina ceramics which was annealed at 800 °C on air during 5 min (a) and 1 h (b)

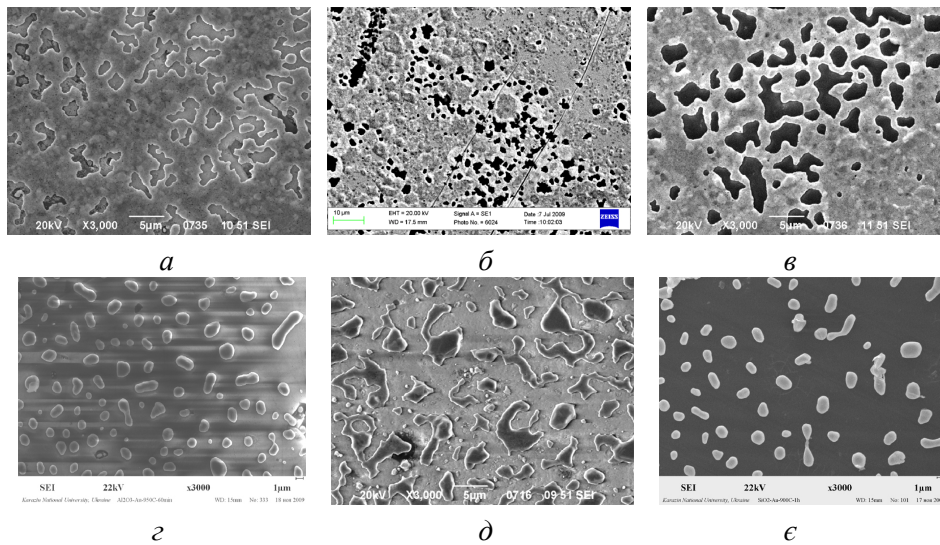


Рис. 3. Плівка золота (x3000) завтовшки 100 нм на різних оксидах, відпалена при 900 °С протягом 5 хв (а—в) та 1 год (г—є) на повітрі: а, г — алюмооксидна кераміка; б, д — сапфір; в, є — кварцове скло

Fig. 3. Gold film (x3000) 100 nm thickness onto different oxides which was annealed at 900 °C on air during 5 min (a—в) and 1 h (г—є): а, г — alumina ceramics; б, д — sapphire; в, є — quartz glass

розпадаються на окремі продовгуваті фрагменти (рис. 3, *з—є*), вигляд яких дещо відрізняється від фрагментів, які утворилися в результаті теж годинного відпалу при 800 °С. Тобто ці фрагменти за своїм виглядом більш нагадують краплі, хоч вони і мають не зовсім округлу форму.

Зростання температури відпалу до 1000 °С ще більш прискорює процес диспергування плівок. Уже при витримці 5 хв при цій температурі плівки розпадаються на окремі фрагменти неправильної форми (рис. 4, *а—в*), а після годинного відпалу плівки на всіх трьох оксидах перетворилися на окремі “краплі”, частково круглі, а частково дещо овальні (рис. 4, *з—є*).

Слово “краплі” взято в лапки через те, як ми вважаємо, що в даному випадку маємо справу з твердими, а не рідкими краплями, оскільки золота плівка даної товщини (100 нм) є досить товстою і повинна плавитись, як і монолітне золото, при 1063 °С, а не при 900—1000 °С. Позаяк деяке зниження температури плавлення плівок відносно температури плавлення самого золота можливо лише в особливо тонких плівках (5—20 нм) [12].

Ступінь диспергування плівок визначали за площею поверхні оксиду, що вкрита металевими фрагментами плівки в кожний часовий проміжок відпалу, точніше відсотковим відношенням цієї площі до загальної площі поверхні зразка. Графічне зображення цих даних наведено на рис. 5, *а*. З цих графіків випливає, що в перші п'ять хвилин відпалу золота плівка на всіх трьох оксидах починає помітно диспергувати і цей процес швидко

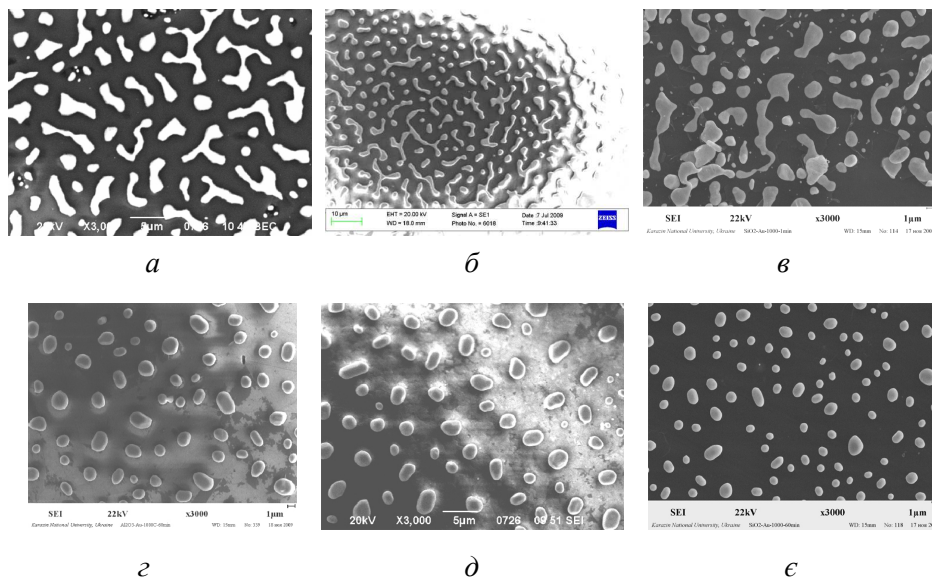


Рис. 4. Плівка золота (x3000) завтовшки 100 нм на різних оксидах, відпалена при 1000 °С протягом 5 хв (*а—в*) та 1 год (*г—ε*) на повітрі: *а, г* — алюмооксидна кераміка; *б, д* — сапфір; *в, ε* — кварцове скло

Fig. 4. Gold film (x3000) 100 nm thickness onto different oxides which was annealed at 1000 °С on air during 5 min (*a—в*) and 1h (*г—ε*): *а, г* — alumina ceramics; *б, д* — sapphire; *в, ε* — quartz glass

поширюється протягом наступних 15 хв відпалу. Після цього суттєво диспергування уповільнюється і практично завершується після 30—40 хв відпалу, а в подальшому, очевидно, відбувається лише зміна форми утворених фрагментів плівки з наближенням їх до вигляду твердих

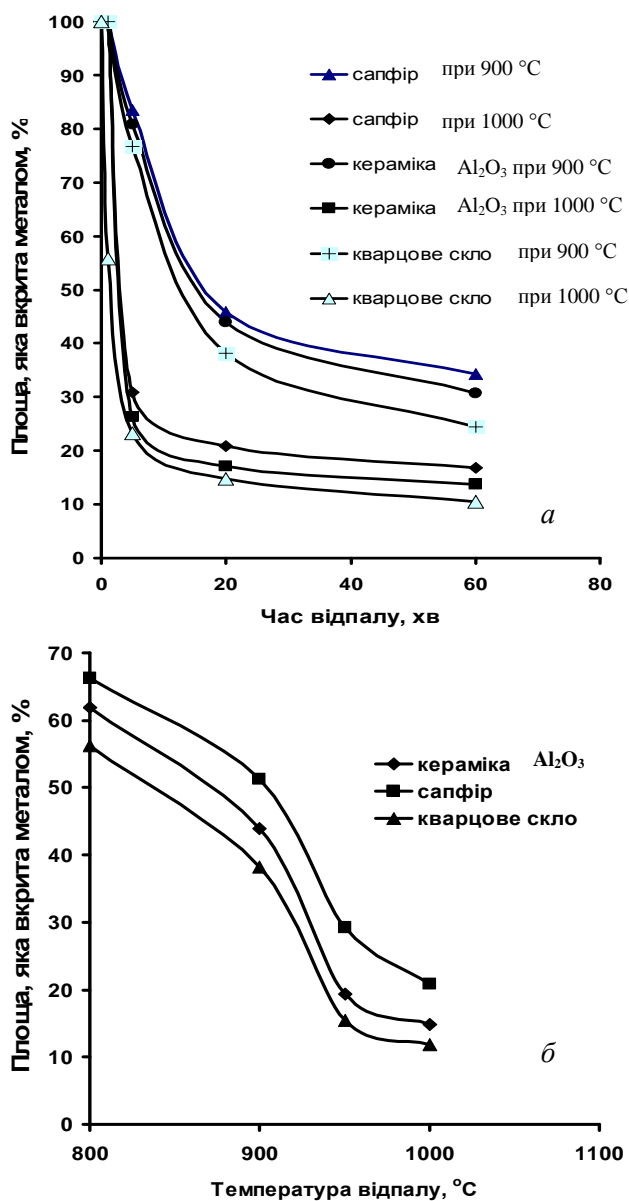


Рис. 5. Графічне зображення залежності ступеня диспергування золотої плівки завтовшки 100 нм на оксидних матеріалах від часу відпалу при різних температурах (а) та від температури відпалу на протязі 20 хв (б)

Fig. 5. Graphic representation of desperation degree dependence of gold film 100 nm thickness onto oxide materials from annealing time at different temperatures (a) and from temperature annealing during 20 min (b)

“крапель”, що підтверджується знімками на рис. 4, *а—с*. Характер диспергування плівок на всіх трьох оксидах однаковий. Деяку різницю в площі, вкритої фрагментами плівок, для різних оксидів, хоч вона і не дуже велика, можна пояснити як станом поверхні оксидних підкладок, так і природою самої підкладки. Так, наприклад, поверхня сапфірових підкладок є досить мало дефектною (за винятком двійників, що можуть виходити на поверхню), але оскільки сапфір — це монокристал з чітко орієнтованими гранями, то різні його грані змочуються різними металами, зокрема золотом, також дещо по-різному, а ми використовували не суто орієнтовані підкладки, а такі, що мали довільну орієнтацію. На полікристалічній поверхні зразків з алюмо-оксидної кераміки є набагато більше різних дефектів (пори, раковини тощо), ніж на поверхні кварцового скла, які можуть певною мірою затримувати процес диспергування плівок. І, крім того, в алюмооксидній кераміці є до 0,5% різних домішок (оксиди Fe, Ca, Si тощо), які також можуть впливати на взаємодію поверхонь оксид—металева плівка, і тому площа поверхні цієї кераміки, що вкрита фрагментами плівки, є дещо більшою в порівнянні з кварцовим склом. На рис. 5, *а* також видно, як суттєво впливає на диспергування плівки підвищення температури відпалу від 900 до 1000 °С.

Вплив температури відпалу на ступінь диспергування плівок окремо досліджений в результаті відпалу зразків протягом 20 хв при різних температурах від 800 до 1000 °С. Ці дані наведені на рис. 5, *б*. Цей графік добре співпадає з графіком, наведеним на рис. 5, *а*, і також показує суттєвий вплив температури відпалу плівки на її диспергування. Видно, що при температурах відпалу 800—900 °С інтенсивність диспергування відбувається відносно повільно навіть при такій тривалій витримці, як 20 хв, а в інтервалі температур 900—950 °С цей процес стрімко прискорюється і при подальшому нагріванні до 1000 °С відбувається переважно лише зміна форми уже існуючих фрагментів плівки з намаганням перетворення їх на округлі “краплі”, тобто придбання найбільш вигідного енергетичного стану.

### **Висновки**

Кінетика диспергаційних процесів в золотих плівках завтовшки 100 нм, які нанесені на алюмооксидну кераміку, лейкосапфір та кварцове скло і відпалені на повітрі при температурах 800—1000 °С протягом різних часових проміжків, має практично однаковий характер для всіх трьох оксидів і складається з досить повільного фрагментування плівок в результаті відпалу при 800 °С. Фрагментування значно прискорюється при підвищенні температури, особливо в діапазоні 900—950 °С, коли диспергування плівок на окремі фрагменти різних розмірів та форми при достатньо тривалій витримці, яка сягає 20 хв, практично завершується. В результаті подальшого відпалу при температурах 950—1000 °С відбувається лише процес набування фрагментами плівок більш-менш округлої форми. Причому площа поверхні оксидних підкладок, яка вкрита цими фрагментами, залишається майже постійною і складає приблизно 15—25% всієї поверхні підкладки.

Дані про поведінку золотих наноплівочок при відпалі становлять не тільки наукову цінність, а й можуть бути застосовані при розробці як оптимальних характеристик золотих покриттів на оксидних поверхнях згідно з певними умовами їх експлуатації, так і нових технологічних процесів паяння чи зварювання тиском вкритих золотом деталей з оксидних матеріалів, оскільки в даному випадку важливо знати поведінку металевого покриття в залежності від температури та часу проведення процесу з'єднання деталей.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована кинетика диспергирования, происходящая в золотых нанопленках толщиной 100 нм, нанесенных на поверхность алюмооксидной керамики, лейкосапфира и кварцевого стекла и отожженных на воздухе при температурах 800—1000 °С в течение различного времени. Обнаружено, что кинетика диспергирования имеет практически одинаковый характер для всех трех исследованных оксидов и состоит из довольно медленной фрагментации пленок в результате отжига при 800 °С, которая значительно ускоряется при повышении температуры, особенно в диапазоне 900—950 °С. В результате дальнейшего отжига при температурах 950—1000 °С происходит только процесс приобретения фрагментами пленок более-менее округлой формы.

**Ключевые слова:** кинетика, диспергирование, золотые нанопленки, отжиг, оксидные материалы.

1. *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.
2. *Хряпин В. Е.* Справочник паяльщика. — М.: Машиностроение, 1981. — 348 с.
3. *Лоцманов С. Н.* Справочник по пайке. — М.: Там же, 1975. — 407 с.
4. *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. — Вып. 40. — С. 46—54.
5. *Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др.* Морфология и коагуляция при отжиге золотых нанопленок, нанесенных на алмаз и стекло-углерод // Там же. — 2008. — Вып. 41. — С. 15—20.
6. *Лунин Б. С.* Неупругие процессы в тонких пленках золота и меди, нанесенных на кварцевое стекло // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия. — 2005. — 46, № 4. — С. 220—226.
7. *Grigogenko N. F., Stegny A. I., Kasich-Pilipenko I. E. et al.* Wetting studies of oxide ceramics by platinum-group metals using light-radiation heating technique // Proc. of the First Internat. conf. — Bratislava (Slovakia), 1994. — P. 123—127.
8. *Пат. № 2391741 RU.* — Опубл. 10.06.2010.

9. *Стогний А. И., Новицкий Н. Н., Стукалов О. М.* // Новые магнитные материалы микроэлектроники: Сб. трудов XVIII Междунар. школы-семинара, 24—28 июня 2002 г., Москва. — С. 303.
10. <http://www.megabook.ru/Article.asp?AID=616211>.
11. *Габ И. И., Костюк Б. Д., Стецюк Т. В. и др.* Исследование изменения морфологии нанопленок золота, нанесенных на оксидные материалы при отжиге // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2009. — Вып. 42. — С. 70—76.
12. *Майборода В. П., Шнак А. П., Куницкий Ю. А.* Структурные аспекты теории плавления и затвердевания. — К.: Академперіодика, 2002. — 124 с.

Поступила 27.10.10

**Gab I. I., Kostyuk B. D., Stetsyuk T. V., Dukarov S. V., Kryshstal A. P.**

**Kinetics of gold nanofilms on oxide materials dispergation under annealing on air**

It is investigated kinetics of dispergation, which proceed in gold nanofilms by thickness of 100 nm put onto a surface alumina ceramics, leycosapphire and quartz glass as a result of them annealing in air at temperatures 800—1000 °C during various time. It is revealed, that kinetics of dispergation has practically identical character for all three investigated oxides and it consist of rather slow films fragmentation as result of annealing at 800 °C, which is considerably accelerated at rise in temperature, especially in a range 900—950 °C. As a result of the further annealing at temperatures 950—1000 °C there is only acquisition by films fragments more — less rounded form.

**Keywords:** *kinetics, dispergation, gold nanofilms, annealing, oxide materials.*