

Ю. В. Найдіч, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Б. Д. Костюк, С. І. Мартинюк*

**ВПЛИВ ВІДПАЛУ НА ДИСПЕРГУВАННЯ МОЛІБДЕНОВИХ
НАНОПЛІВОК, НАНЕСЕНИХ НА НЕОКСИДНІ НЕМЕТАЛЕВІ
МАТЕРІАЛИ**

Досліджено кінетику диспергування молібденових наноплівок завтовшки 100 нм, нанесених на підкладки з нітридокремнієвої та нітридоалюмінієвої кераміки, скловуглецю й монокристалів карбїду кремнію та відпалених у вакуумі за 1200—1600 °С протягом різного часу (2—20 хв) за кожної температури. Встановлено, що із молібденових наноплівок на неоксидних матеріалах найменш стійкою на відпал є плівка на нітриді кремнію, яка інтенсивно розпадається та починає взаємодіяти з поверхнею підкладки вже після відпалу за 1300 °С, а найбільш стійкими виявилися плівки на нітриді алюмінію. За даними досліджень побудовано кінетичні криві диспергування плівок в результаті відпалу.

Ключові слова: кінетика, диспергування, молібденова наноплівка, відпал, підкладка.

Вступ

Для з'єднання багатьох неметалевих матеріалів, зокрема оксидної та неоксидної керамік, монокристалів, вуглеграфітних, а також деяких інших, часто застосовуються металеві покриття різних товщин, нанесені на неметалеві матеріали [1—5]. Найчастіше для паяння використовують титан [6—12], а також ніобій, гафній [13—24], тому що два останні метали становлять значний інтерес для отримання за їх допомогою високотемпературних з'єднань кераміки з керамікою та металами.

Тонкі плівки металів (в інтервалі нанотовщин), що нанесені на неметалеві неорганічні матеріали, мають першорядне значення для з'єднання (паяння) неметалів (кераміка, скло, монокристали, вуглецеві матеріали, надтверді матеріали). Металізація поверхонь таких матеріалів забезпечує достатнє змочування їх розплавленими металами, що визначає саму технологічну можливість формування паяного з'єднання, а також зумовлює їх міцність та інші властивості.

Оскільки в процесі паяння або зварювання тиском металізовані неметалеві деталі нагріваються до досить високих температур (1000—1600 °С), дослідження диспергування-коагулювання, які відбуваються з відпалгом в цих металевих наноплівках завтовшки 100 нм, становить не тільки пізнавальний інтерес, але й має практичне значення для розробки технологічних режимів з'єднання неметалевих матеріалів.

Широке застосування в техніці знаходить молібден, який використовується як для паяння різнорідних матеріалів переважно для

* Ю. В. Найдіч — академік НАН України, доктор технічних наук, професор, завідуючий відділу, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; І. І. Габ — кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; Б. Д. Костюк — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; Т. В. Стецюк — науковий співробітник цієї ж установи; С. І. Мартинюк — головний механік цієї ж установи.

електронної та радіотехнічної промисловості за молібдено-марганцевою технологією [25, 26], так і у вигляді наноплівкових покриттів для елементів запису інформації, оптичних комірок, елементів сонячних батарей, молібденових дзеркал та ін. [27, 28].

Молібденові покриття завтовшки 100—200 нм, нанесені на неметалеві матеріали, становлять значний інтерес з метою застосування їх для подальшого паяння металізованих ними матеріалів.

Матеріали та методика експерименту

В даній роботі використано електронно-променеви́й спосіб напилення металевих та неметалевих наноплівок за допомогою електронно-променевого устаткування ЕЛУ-5.

Товщину нанесених наноплівок вимірювали двома методами:

- 1) метал заданої маси (розрахований для плівок потрібної товщини) повністю випаровують, тоді товщину плівки можна легко розрахувати за законом Ламберта [29, 30];
- 2) за допомогою спеціального кварцового датчика, який знаходиться у вакуумній камері напилення безпосередньо біля зразку, на який напилюють плівку.

Тверді неметалеві підкладки виготовлені з кераміки на основі нітридів кремнію та алюмінію, монокристалу карбіду кремнію та скловуглецю і являли собою невеликі тонкі пластинки розмірами 4 x 3 x 2 мм. Одна з плоских поверхонь кожного зразка добре відполірована до шорсткості $R_z = 0,03—0,05$ мкм. Після полірування всі зразки ретельно знежирені та відпалені в вакуумі за температури 1100 °С протягом однієї години.

Як метал, що наносили на неметалеві поверхні, був використаний молібден. Якість всіх нанесених наноплівок контролювали за допомогою металографічного мікроскопа ХJL-17. Зразки з нанесеними на них металевими плівками відпалювали у вакуумній камері протягом різних проміжків часу (2—20 хв) та за різних температур (1200—1600 °С) у вакуумі не гірш, ніж $2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Відпалені зразки досліджували за допомогою скануючих електронних мікроскопів JSM-6700 F, Neo Scope JSM-5000 та атомно-силового мікроскопа NanoScope IIIa, отримуючи при цьому мікрофотографії. По цих мікрофотографіях визначали площі острівців металу на поверхні неметалевих зразків планіметричним методом, тобто масу вирізаних з паперових відбитків мікрофотографій елементів металізованих поверхонь зразків [31]. Отримані експериментальні дані оброблені у вигляді графіків, які демонстрували залежність площ поверхонь зразків, вкритих металевими наноплівками, від параметрів відпалу (температура, час).

Результати досліджень та їх обговорення

Вихідна наноплівка молібдену, нанесена на монокристал карбіду кремнію, була суцільною і залишилася практично незмінною до 2-хвилинного відпалу за 1200 °С. Перші ознаки порушення цілісності плівки з'явилися після 5-хвилинного відпалу її за 1200 °С у вигляді сітки тріщин в ній, кількість яких дещо збільшилася після десятихвилинної витримки, а після

20-хвилинного відпалу відбулися локальні спучування по всій поверхні плівки. З підвищенням температури відпалу до 1300 °С ознаки порушення цілісності плівки з'явилися вже після 2-хвилинної витримки і їх кількість дещо збільшилася після 5- та 10-хвилинних відпалів, а вже після 20-хвилинної витримки плівка диспергувала на безліч округлих та продовгуватих фрагментів, які розміщалися досить щільно один до одного (рис. 1, *а*). Двохвилинний відпал плівки за 1400 °С призвів до значного її розтріскування. В результаті 5-хвилинного відпалу за 1400 °С відбувається значне диспергування плівки, яке веде до руйнування її після 10-хвилинної витримки (рис. 1, *б*).

Вигляд фрагментів зруйнованої плівки після 10-хвилинного відпалу за 1400 °С наведено на мікрофотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 2, *а*). Видно, що фрагменти плівки збільшилися в висоту до 250 нм, але залишаються частково з'єднаними між собою. Порожнини між ними є звивистими і мають ширину від 150 до 250 нм (рис. 2, *б*, *в*). Двадятихвилинний відпал завершився взаємодією фрагментів плівки з матеріалом підкладки, тобто монокристалом карбїду кремнію.

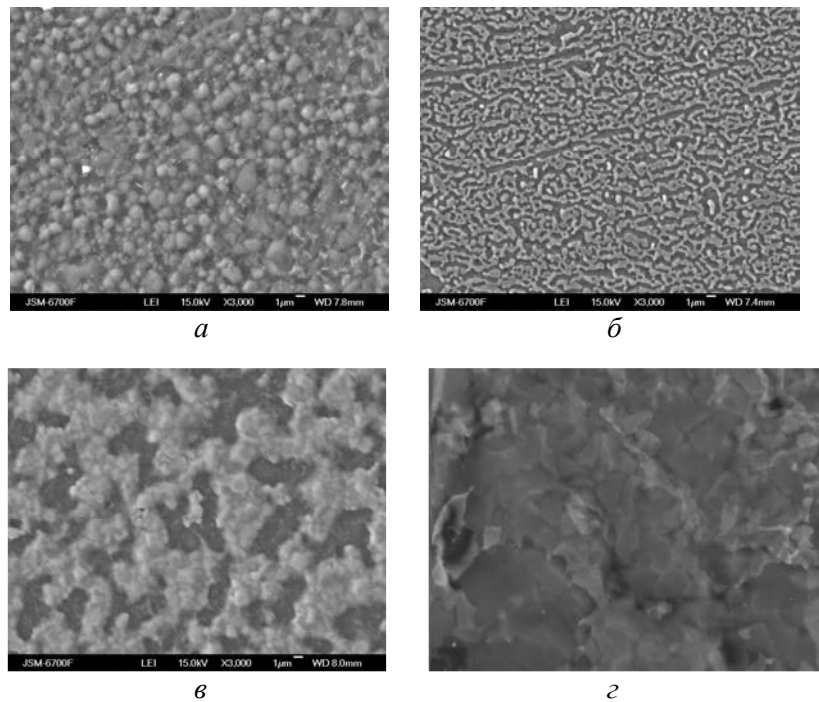


Рис. 1. СЕМ зображення (x3000) плівки молібдену завтовшки 100 нм на монокристалі карбїду кремнію, відпаленої у вакуумі: *а* — 1300 °С, 20 хв; *б* — 1400 °С, 10 хв; *в* — 1500 °С, 20 хв; *з* — 1600 °С, 20 хв

Fig. 1. SEM image (x3000) molybdenum film 100 nm thickness onto silicon carbide monocrystal which was annealed in vacuum: *a* — 1300 °С, 20 min; *b* — 1400 °С, 10 min; *v* — 1500 °С, 20 min; *z* — 1600 °С, 20 min

За температури 1500 °С процеси руйнації плівки значно прискорилися. Так, уже після 2-хвилинної витримки плівка сильно спучила та почала розпадатися, цей розпад посилювався після 5 хв, після 10 хв плівка повністю розпалася на вузькі та досить довгі фрагменти, а 20-хвилинний відпал завершився інтенсивною взаємодією цих фрагментів з монокристалом карбіду кремнію з утворенням великих конгломератів, очевидно, нових фаз (рис. 1, *в*).

Результатом відпалу плівки за 1600 °С протягом 2 хв став розпад плівки більш інтенсивний, чим за 1500 °С. Після 5 хв витримки плівка стрімко розпалася на великі окремі шматки, котрі почали інтенсивно взаємодіяти з підкладкою після 10-хвилинної витримки, що після 20-хвилинного відпалу закінчилося повним перетворенням плівки в продукт її взаємодії з карбідом кремнію (рис. 1, *з*).

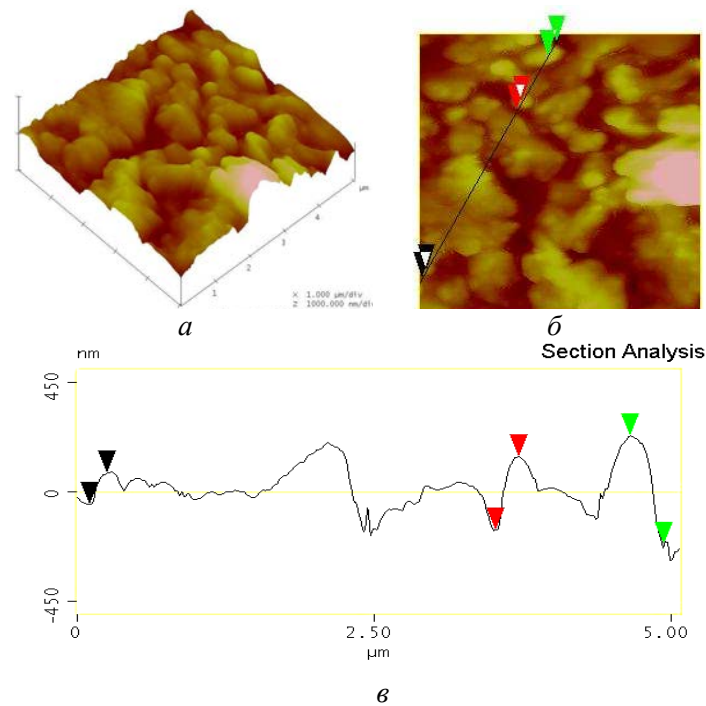


Рис. 2. АСМ зображення плівки молібдену завтовшки 100 нм на монокристалі карбіду кремнію, відпаленої за 1500 °С протягом 20 хв у вакуумі: *a* — трьохвимірне зображення; *б* — зображення з перетинами, по яких вимірювалася профілограма плівки; *в* — профілограма плівки

Fig. 2. AFM image molybdenum film 100 nm thickness onto silicon carbide monocrystal which was annealed onto 1500 °С during 20 min in vacuum: *a* — three-dimensional image; *б* — image with intersections, on which the film profile was measured; *в* — film profile

На рис. 3, *a* наведено залежності площі монокристалу карбіду кремнію, вкритої молібденовою плівкою, від часу відпалу за різних температур (1200—1600 °С). Згідно з цими графіками, паяння металізованого молібденом карбіду кремнію можна проводити в усьому дослідженому діапазоні температур.

Суцільна вихідна плівка молібдену на поверхні нітридокремнієвої кераміки залишалася практично незмінною навіть після 2-хвилинного відпалу її за 1200 °С, а перші тріщини в ній з'явилися після 5-хвилинної витримки, число яких збільшилося після 10-хвилинної витримки і вже після 20-хвилинного відпалу плівка почала розпадатися (рис. 4, *a*).

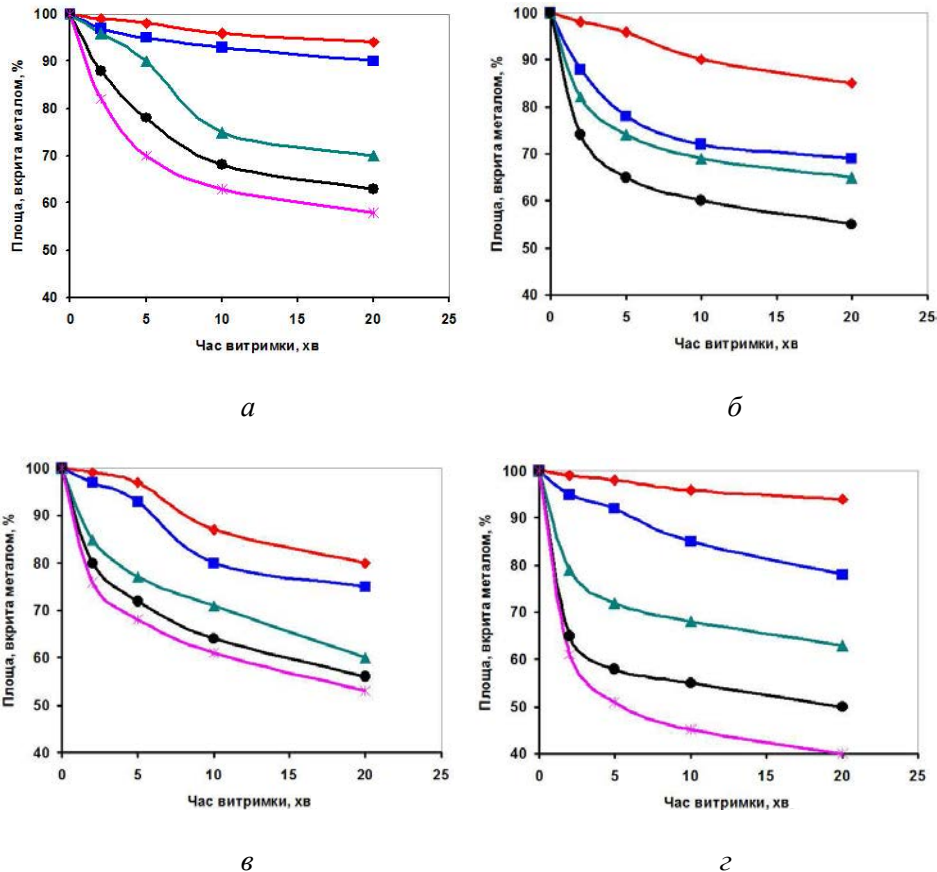


Рис. 3. Залежності площі монокристалу карбіду кремнію (*a*), нітридокремнієвої (*б*) і нітридоалюмінієвої керамік (*в*) та скловуглецю (*г*), вкритих молібденовою плівкою, від часу відпалу за різних температур (°С): ♦ — 1200; ■ — 1300; ▲ — 1400; ● — 1500; * — 1600

Fig. 3. Silicon carbide monocrystal (*a*), silicon nitride ceramics (*б*), alumina nitride ceramics (*в*) and carbon glass area covered by molybdenum film dependence on annealing time at various temperatures (°C): ♦ — 1200; ■ — 1300; ▲ — 1400; ● — 1500; * — 1600

Підвищення температури відпалу до 1300 °С та відпалі протягом 2 хв викликали суттєві зміни морфології плівки у вигляді значного спучування її та виникнення великої кількості тріщин, розміри яких збільшилися з подальшим зростанням часу відпалу до 5 та 10 хв, а після 20-хвилинної витримки за цієї температури плівка вся диспергувала на досить великі конгломерати (рис. 4, б).

Після 2-хвилинного відпалу за 1400 °С зміни морфології плівки були подібними до тих, що відбувалися після двохвилинного відпалу за 1300 °С, а з подальшим збільшенням часу відпалу вже до 5 хв плівка почала не тільки диспергувати, але й взаємодіяти з підкладкою, і ця взаємодія значно посилилася після 10-хвилинної витримки (рис. 4, в) й особливо після 20-хвилинного відпалу.

Підйом температури відпалу до 1500 °С значно інтенсифікував зміни морфології плівки від часу відпалу. Так, уже після двохвилинного відпалу плівка вся розпалася на фрагменти різного розмі-ру та форми. Після 5-хвилинної витримки відбулася інтенсивна взаємодія плівки з підкладкою (рис. 4, г), що дуже добре видно на фотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 5, а). Конгломерати плівки значно збільшилися по висоті до 450 нм (рис. 5, б, в)

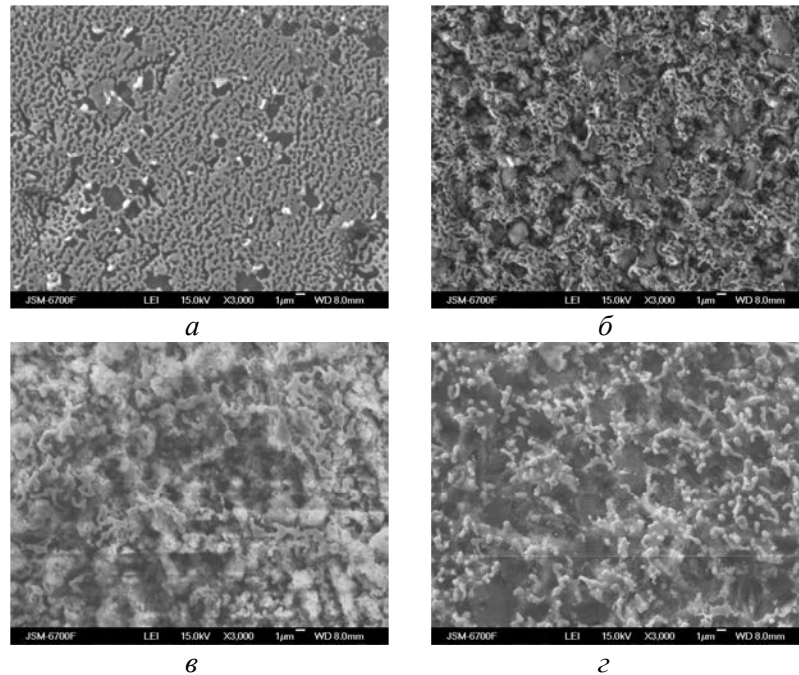


Рис. 4. СЕМ зображення (x3000) плівки молібдену завтовшки 100 нм на нітридокремнісвій кераміці, відпаленої у вакуумі: а — 1200 °С, 20 хв; б — 1300 °С, 20 хв; в — 1400 °С, 10 хв; г — 1500 °С, 5 хв

Fig. 4. SEM image (x3000) molybdenum film 100 nm thickness onto silicon nitride ceramics which was annealed in vacuum: а — 1200 °С, 20 min; б — 1300 °С, 20 min; в — 1400 °С, 10 min; г — 1500 °С, 5 min

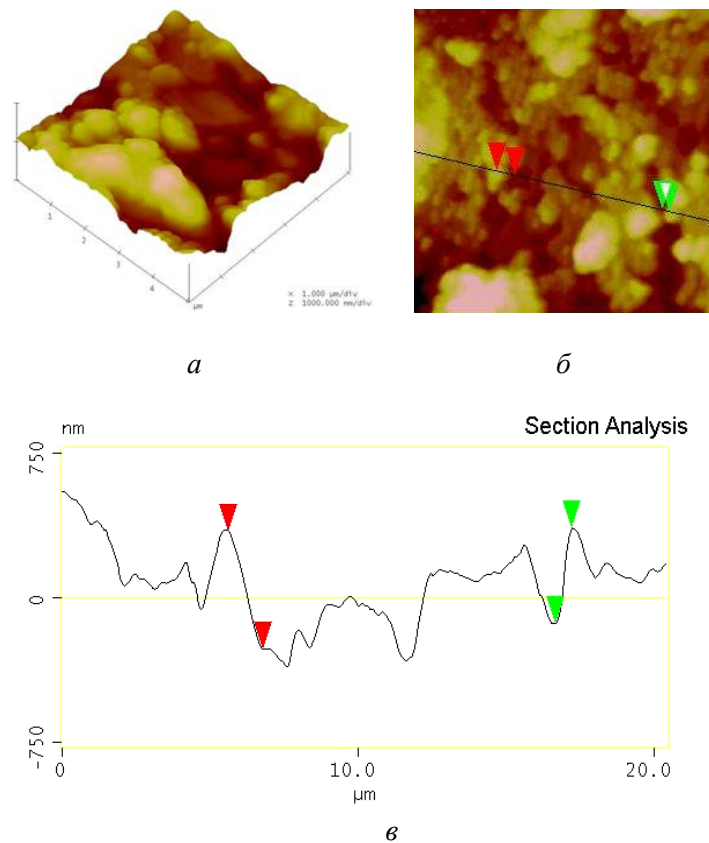


Рис. 5. АСМ зображення плівки молібдену завтовшки 100 нм на нітридокремнієвій кераміці, відпаленої за 1500 °С протягом 5 хв у вакуумі: *a* — трьохвимірне зображення; *б* — зображення з перетинами, по яких вимірювалася профілограма плівки; *в* — профілограма плівки

Fig. 5. AFM image molybdenum film 100 nm thickness onto silicon nitride ceramics which was annealed onto 1500 °C during 5 min in vacuum: *a* — three-dimensional image; *б* — image with intersections, on which the film profile was measured; *в* — film profile

і між ними з'явилася оголена поверхня підкладки, яка подекуди була навіть нижче вихідного рівня, що свідчить про процес взаємодії плівки молібдену та нітридокремнієвої кераміки. Після 10-хвилинної витримки ця взаємодія ще посилилася, супроводжуючись утворенням нових фаз, після 20-хвилинного відпалу плівка повністю провзаємодіяла з підкладкою.

На рис. 3, *б* наведено криві залежності площі нітридокремнієвої підкладки, вкритої молібденовою плівкою, від часу відпалу за різних температур. Згідно з цими графіками, паяння нітридокремнієвої кераміки, металізованої молібденом, слід виконувати за температур до

1200 °С, коли плівка молібдену вкриває достатньо велику площу кераміки (~75%).

Несуттєві зміни морфології суцільної вихідної плівки молібдену на алюмонітридній кераміці у вигляді невеликих тріщин та пор з'явилися після 2-хвилинного відпалу за 1200 °С, їх трохи побільшало після 5-хвилинної витримки. Після 10- та 20-хвилинних відпалів плівка частково диспергувала (рис. 6, *a*), вкриваючи при цьому близько 80% площі підкладки в останньому випадку. З підвищенням температури відпалу до 1300 °С характер диспергування плівки залишається таким самим, лише процес диспергування стає дещо інтенсивнішим. Так, після 2-хвилинного відпалу в плівці з'явилися більш помітні зміни в порівнянні з 2-хвилинним відпалом за 1200 °С і з подальшим збільшенням часу витримки плівка диспергувала трохи більше, вкриваючи після 20-хвилинного відпалу приблизно 75% площі підкладки. Підйом температури до 1400 °С значно пришвидшив диспергування плівки, яка стала розпадатися вже після двохвилинної витримки. Цей розпад посилювався після 5- та 10-хвилинних витримок і після 20-хвилинного відпалу плівка являла собою суцільне мереживо (рис. 6, *b*), вкриваючи при цьому майже 60% поверхні підкладки.

Відпал плівки за 1500 °С призвів до стрімкого розпаду її вже після двохвилинної витримки, а подальше збільшення часу відпалу до 5 хв значно прискорило розпад (рис. 6, *в*). На фотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа, видно, що плівка не тільки розпалася, але й коагулює та починає взаємодіяти з поверхнею підкладки (рис. 7, *a*). Фрагменти плівки значно збільшуються по висоті до 250 нм, оголюючи при цьому пошкоджену взаємодією поверхню підкладки (рис. 7, *б, в*), глибина порожнин в якій сягає середньому 150 нм від початкового рівня поверхні. Десятихвилинний відпал ще прискорив цей процес розпаду плівки, який після 20-хвилинної витримки завершився повним розпадом плівки на окремі фрагменти різної форми, переважно продовгуваті, котрі вкривали більш ніж 60% поверхні підкладки (рис. 6, *г*).

В результаті відпалу за 1600 °С вже після двохвилинної витримки плівка почала не тільки інтенсивно розпадатися (рис. 6, *д*), а й інтенсивно взаємодіяти з матеріалом підкладки, тобто нітридом алюмінію, що видно на фотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 8, *a*). Фрагменти плівки значно збільшилися, а поміж ними утворилися порожнини. Висота фрагментів сягала 800 нм, притому що товщина вихідної плівки молібдену була всього 100 нм, а глибина порожнин подекуди була нижча за початковий рівень підкладки в середньому на 600 нм (рис. 6, *б, в*). З подальшим збільшенням часу відпалу до 5 хв взаємодія плівки з підкладкою посилювалася і практично завершилася після 10-хвилинної витримки, мало змінивши вигляд поверхні після 20-хвилинного відпалу (рис. 6, *е*). Це свідчить про те, що вся плівка провзаємодіяла з підкладкою.

На рис. 3, *в* наведено графіки залежності площі нітридоалюмінієвої підкладки, вкритої молібденовою плівкою, від часу відпалу за різних температур. Аналізуючи ці графіки, можна зробити висновок, що найкраще виконувати паяння металізованого молібденом нітриду

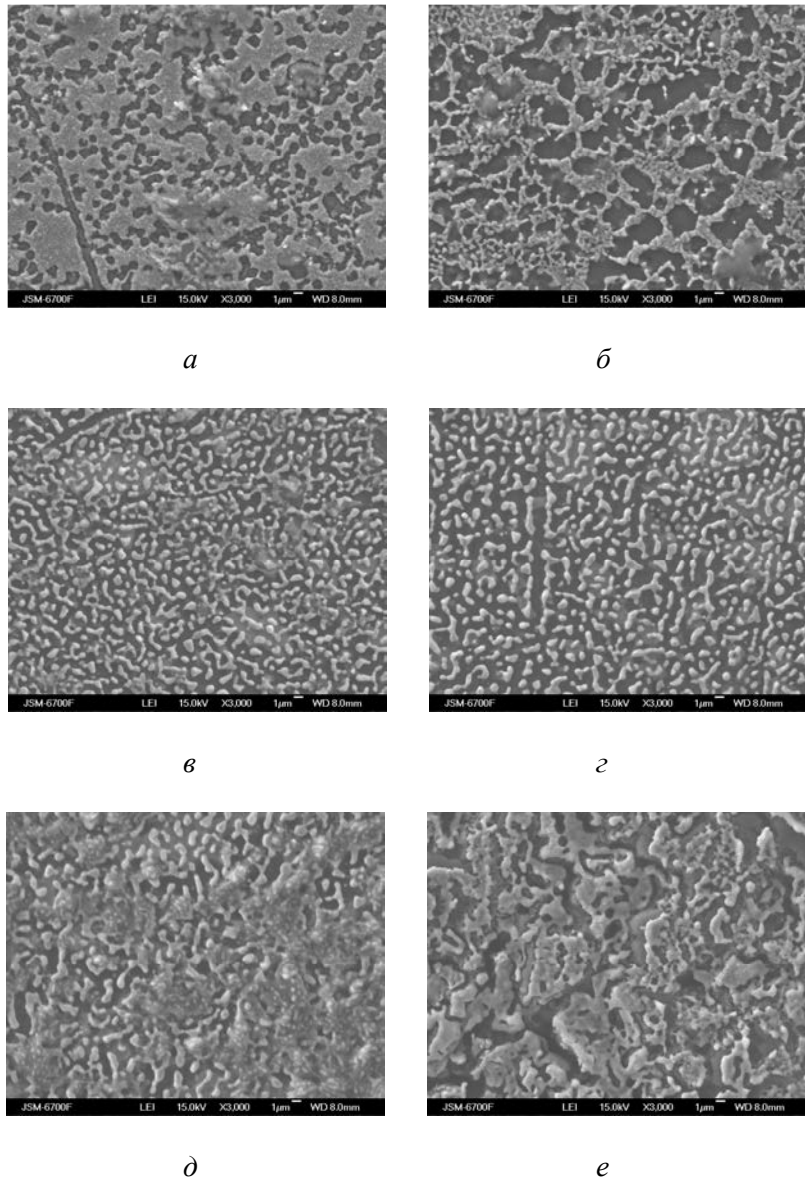


Рис. 6. СЕМ зображення (x3000) плівки молібдену завтовшки 100 нм на алюмонітридній кераміці, відпаленої у вакуумі: *a* — 1200 °С, 20 хв; *б* — 1400 °С, 20 хв; *в* — 1500 °С, 5 хв; *г* — 1500 °С, 20 хв; *д* — 1600 °С, 2 хв; *е* — 1600 °С, 20 хв

Fig. 6. SEM image (x3000) molybdenum film 100 nm thickness onto alumina nitride ceramics which was annealed in vacuum: *a* — 1200 °C, 20 min; *б* — 1400 °C, 20 min; *в* — 1500 °C, 5 min; *г* — 1500 °C, 20 min; *д* — 1600 °C, 2 min; *е* — 1600 °C, 20 min

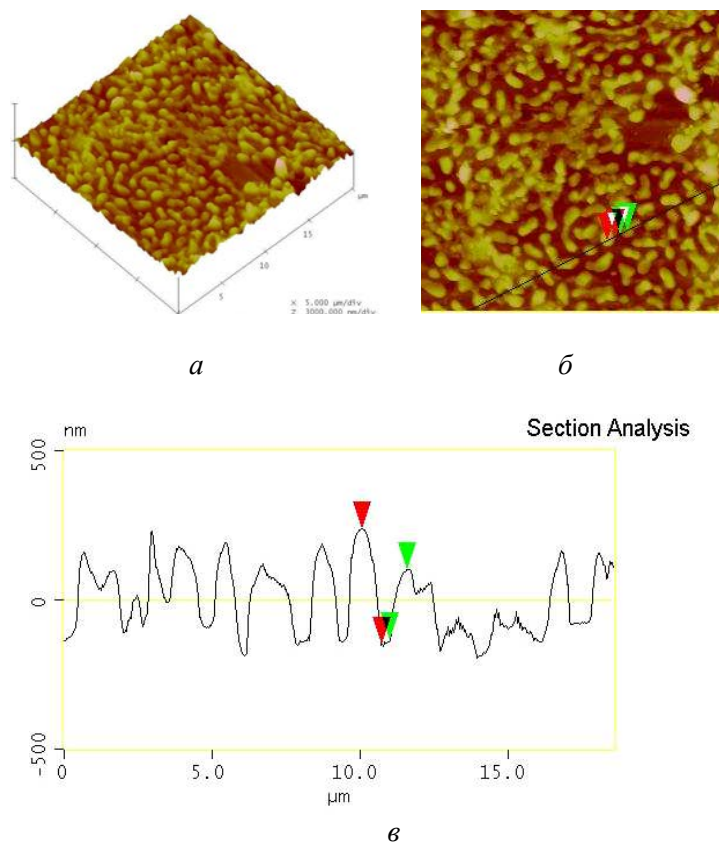


Рис. 7. АСМ зображення плівки молібдену завтовшки 100 нм на алюмонітридній кераміці, відпаленої за 1500 °С протягом 5 хв у вакуумі: *a* — трьохвимірне зображення; *б* — зображення з перетинами, по яких вимірювалася профілограма плівки; *в* — профілограма плівки

Fig. 7. AFM image molybdenum film 100 nm thickness onto alumina nitride ceramics which was annealed onto 1500 °C during 5 min in vacuum: *a* — three-dimensional image; *б* — image with intersections, on which the film profile was measured; *в* — film profile

алюмінію за температури 1400 °С, коли плівка вкриває більш ніж 70% поверхні нітриду алюмінію.

Вихідна плівка молібдену на скловуглеці була суцільною, як і на інших досліджених неоксидних матеріалах. Після 2- та 5-хвилинних відпалів за 1200 °С плівка залишилася майже незмінною. Перші невеликі тріщини в плівці з'явилися лише після 10-хвилинної витримки, які дещо побільшали після 20-хвилинного відпалу за цієї температури. Двохвилинний відпал плівки за 1300 °С позначився досить помітними порушеннями цілісності плівки у вигляді невеликих тріщин та поривів, а після 5-хвилинної витримки плівка почала спучуватися і це посилювалося

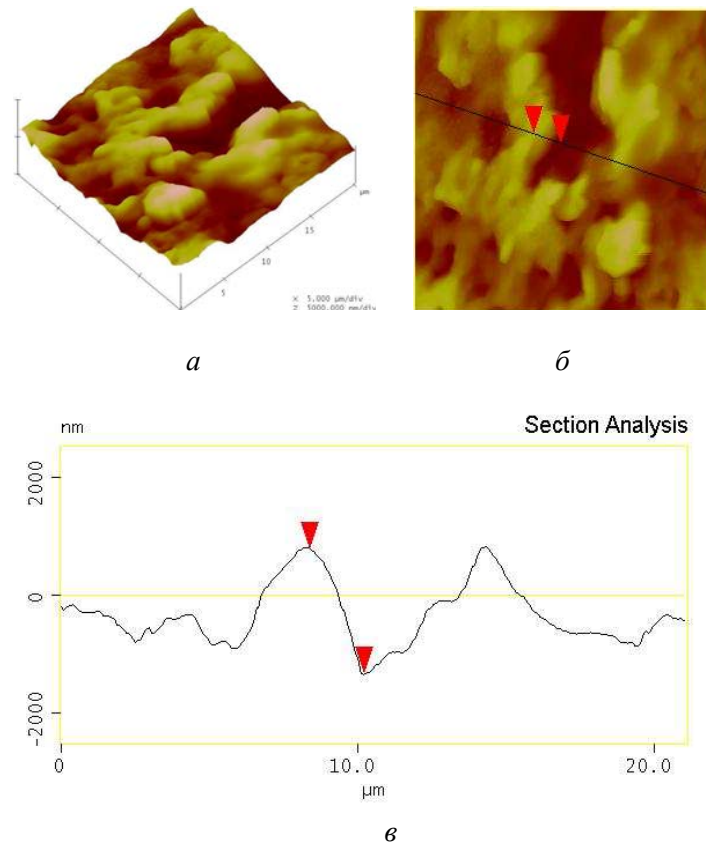


Рис. 8. АСМ зображення плівки молібдену завтовшки 100 нм на алюмонітридній кераміці, відпаленої за 1600 °С протягом 2 хв у вакуумі: *a* — трьохвимірне зображення; *б* — зображення з перетинами, по яких вимірювалася профілограма плівки; *в* — профілограма плівки

Fig. 8. AFM image molybdenum film 100 nm thickness onto alumina nitride ceramics which was annealed onto 1600 °C during 2 min in vacuum: *a* — three-dimensional image; *б* — image with intersections, on which the film profile was measured; *в* — film profile

після 10-хвилинної витримки. Після 20-хвилинного відпалу за 1300 °С плівка почала розпадатися на фрагменти круглої та продовгуватої форми різних розмірів, в тому числі досить великих (рис. 9, *a*), які вкрили близько 80% площі підкладки.

В результаті двохвилинного відпалу за 1400 °С плівка розпалася на багато великих фрагментів чудернацької форми, які з'єднані між собою і таким чином утворили візерунок на кшталт мережива, що зберігся майже в такому ж вигляді при збільшенні часу витримки до 20 хв, хоча

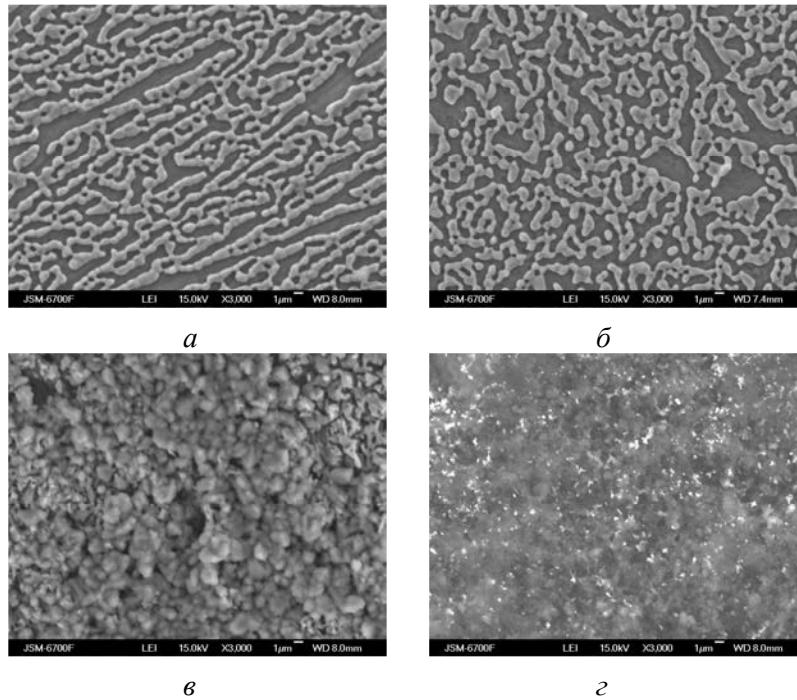


Рис. 9. СЕМ зображення (x3000) плівки молібдену завтовшки 100 нм на скловуглєці, відпаленої протягом 20 хв у вакуумі (°C): *a* — 1300; *б* — 1400; *в* — 1500; *з* — 1600

Fig. 9. SEM image (x3000) molybdenum film 100 nm thickness onto carbon glass which was annealed in vacuum during 20 min (°C): *a* — 1300; *б* — 1400; *в* — 1500; *з* — 1600

фрагменти цього „мережива” дещо поменшали та зв’язок між ними значною мірою зруйнувався (рис. 9, *б*).

З підвищенням температури відпалу до 1500 °C плівка практично повністю розпалася на вузькі та довгі фрагменти, частково поєднані між собою вже після 2-хвилинної витримки. З подальшим збільшенням часу відпалу від 5 до 10 хв фрагменти плівки лише частково змінювали свій розмір та форму і, нарешті, після 20-хвилинного відпалу зафіксовано повний розпад плівки на мережу фрагментів складної форми (рис. 9, *в*), які вкрили близько 50% площі підкладки. Вигляд цих фрагментів наведений на мікрофотографії, зробленій за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 10, *а*). На профілограмі видно, що фрагменти, які утворилися внаслідок розпаду та коагуляції плівки, мають незначну висоту від 50 до 75 нм і при цьому вони розташовані досить рівномірно на поверхні скловуглецю (рис. 10, *б, в*).

Двохвилинний відпал плівки за 1600 °C спричинив диспергування плівки на безліч малих фрагментів переважно округлої форми, які щільно прилягали один до одного, вкриваючи при цьому майже 60% поверхні підкладки. Вже після 5-хвилинної витримки за цієї температури фрагменти плівки інтенсивно взаємодіють зі скловуглецем і з подальшим відпалом

протягом 10 і особливо 20 хв плівка повністю провзаємодіяла з підкладкою, утворюючи нові фази, які вкрили близько половини площі поверхні підкладки (рис. 9, з).

На рис. 3, з наведено кінетичні криві розпаду молібденової плівки на скловуглеці, які показують зміну площі скловуглецевої підкладки, вкритої фрагментами плівки, в залежності від часу відпалу за різних температур. Беручи до уваги ці графіки, можна рекомендувати паяння скловуглецю, металізованого молібденовими плівками, за температур, не вищих за 1400 °С.

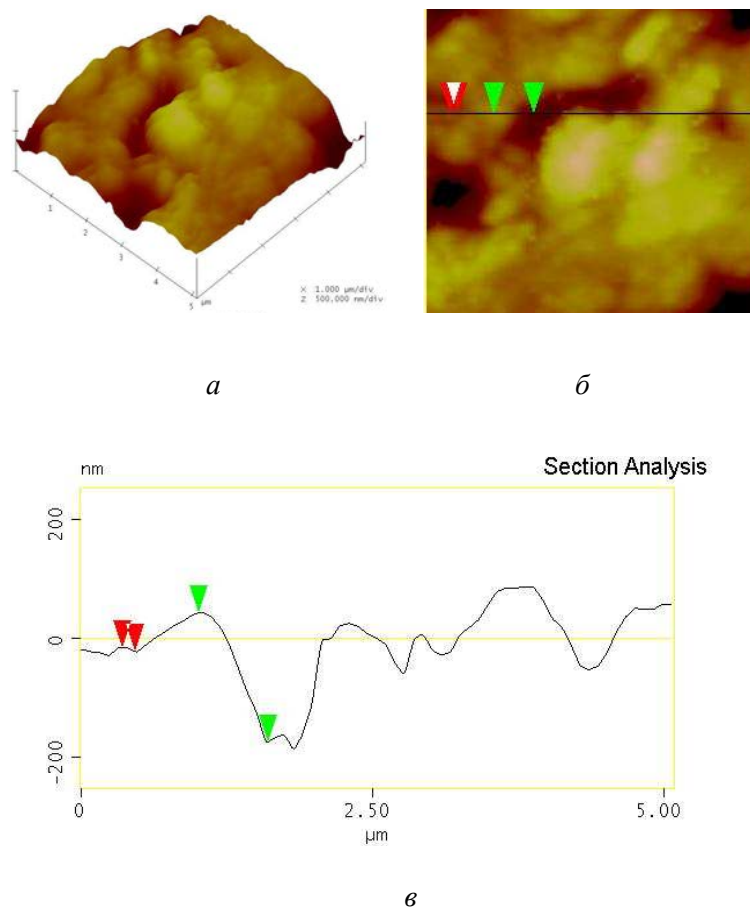


Рис. 10. АСМ зображення плівки молібдену завтовшки 100 нм на скловуглеці, відпаленої за 1500 °С протягом 20 хв у вакуумі: *a* — трьохвимірне зображення; *б* — зображення з перетинами, по яких вимірювалася профілограма плівки; *в* — профілограма плівки

Fig. 10. AFM image molybdenum film 100 nm thickness onto alumina carbon glass which was annealed onto 1500 °C during 20 min in vacuum: *a* three-dimensional image; *b* image with intersections, on which the film profile was measured; *c* — film profile

Висновки

Встановлено, що із молібденових наноплівочок, нанесених на неоксидні матеріали (нітриди кремнію й алюмінію, скловуглець та монокристали карбиду кремнію), найменш стійкою з відпадом є плівка на нітриді кремнію, яка інтенсивно розпадається та починає взаємодіяти з поверхнею підкладки вже після відпалу за 1300 °С, і з підвищенням температури та збільшенням часу відпалу вона повністю взаємодіє з підкладкою. Найбільш стійкими виявилися плівки на нітриді алюмінію, котрі навіть після двадцятихвилинного відпалу за 1500 °С вкривають більше 60% площі підкладки, що дає змогу рекомендувати паяння цих матеріалів, металізованих молібденом, за температури до 1500 °С.

Використовуючи отримані в результаті даних досліджень графіки, можна підібрати потрібні параметри процесу паяння (температуру, час) вивчених неоксидних матеріалів, які металізовані молібденовими наноплівками.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика диспергирования молибденовых нанопленок толщиной 100 нм, нанесенных на подложки из нитридокремниевой и нитридоалюминиевой керамик, стеклоуглерода и монокристаллов карбида кремния и отожженных в вакууме при температурах 1200—1600 °С в течение разного времени (от 2 до 20 мин) при каждой температуре. Установлено, что из молибденовых нанопленок, нанесенных на неоксидные материалы, наименее стойкой при отжиге является пленка на нитриде кремния, которая интенсивно распадается и начинает взаимодействовать с поверхностью подложки уже после отжига при 1300 °С, а наиболее стойкими оказались пленки на нитриде алюминия. По результатам исследований построены кинетические кривые диспергирования пленок в результате отжига.

Ключевые слова: кинетика, диспергирование, молибденовая нанопленка, отжиг, подложка.

1. *Elssner G.* Microstructure and mechanical properties of metal-to-ceramic and ceramic-to-ceramic joints / G. Elssner, W. Diem, J. S. Wallace // *Surfaces and Interfaces Ceram. and Ceram.-Metal Syst.* 17 Univ. conf. Ceram., Berkeley, Calif., July 28 — August 1, 1980. — New-York—London, 1981. — P. 629—639.
2. *Pan W. X.* Joining of Al-plasma-sprayed Si₃N₄ ceramics / W. X. Pan, T. Okamoto, X. S. Ning // *J. Mater. Sci.* — 1994. — **29**, No. 6. — P. 1436—1440.
3. *Dalgleish B. J.* Low temperature routes to joining ceramics for high temperature applications / [B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia, K. Nakashima et al.] // *Scr. Met. Mater.* — 1994. — **31**, No. 8. — P. 1043—1048.
4. *Hu M. Z.-C.* Nanocrystallization and phase transformation in monodispersed ultrafine zirconia particles from various homogeneous precipitation methods / [M. Z.-C. Hu, R. D. Hunt, E. A. Payzant et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1999. — **82**, No. 9. — P. 2313—2320.
5. *Piticescu R. R.* Hydrothermal syntesis of zirconia nanomaterials / R. R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2001. — **21**. — P. 2057—2060.
6. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — Киев : Наук. думка, 1972. — 196 с.

7. *Nikolas M.* Physical aspect of liquid metals // *Ingenierus Blad.* — 1974. — **43**, No. 5. — P. 139—143.
8. *Коганицкая Е. В.* Спаи керамики с активными металлами // *Электроника.* — 1959. — № 4. — С. 86—93.
9. *Harding F. L.* Wetting of ceramic oxides by molten metals under ultrahigh vacuum / *F. L. Harding, D. R. Rossington* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1970. — **53**, No. 2. — P. 87—90.
10. *Найдич Ю. В.* Пайка неметаллических материалов с металлами в вакууме заливкой припоя в паяльный зазор / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, В. С. Журавлев и др.] // *Сварочное производство.* — 1989. — № 2. — С. 12—14.
11. *Rhee S. K.* Wetting ceramic by liquid metals // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1971. — **54**, No. 7. — P. 332—334.
12. *Метелкин И. И.* Сварка керамики с металлами / И. И. Метелкин, М. А. Павлов, Н. В. Поздеева. — М. : Металлургия, 1977. — 160 с.
13. *Мельников В. В.* Изучение адгезии пленок ниобия на разноориентированных поверхностях α -Al₂O₃ / В. В. Мельников, С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова // *Журн. Техн. физики.* — 2011. — **81**, вып. 10. — С. 114—121.
14. *Qiao-ying T.* Infiltration bonding C/SiC composite and niobium [J] / *T. Qiao-ying, C. Lai-fei, Z. Li-tong* // *J. of Aviation Mat.* — 2004. — **24**, No. 1. — P. 53—56.
15. *Masaaki N.* Bonding behavior between niobium and reaction-sintered SiC / *N. Masaaki, S. Tohru, O. Ikuo* // *Transaction of JWRI.* — 1988. — **17**, No. 2. — P. 67—71.
16. *Shalz M. L.* Ceramic joining III. Bonding of alumina via Cu/Nb/Cu interlayers / [M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia et al.] // *J. Mater. Sci.* — 1994. — **29**, No. 14. — P. 3678—3690.
17. *Marks R. A.* Ceramic joining IV. Effects of processing conditions on the properties of alumina joined via Cu/Nb/Cu interlayers / *R. A. Marks, J. D. Sugar, A. M. Glaeser* // *Ibid.* — 2001. — **36**, No. 23. — P. 5609—5624.
18. *Marks R. A.* Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers / [R. A. Marks, D. R. Chapmen, D. T. Danielson et al.] // *Acta Mater.* — 2000. — **48**, No. 18—19. — P. 4425—4438.
19. *Габ И. И.* Контактное взаимодействие оксидных материалов с тугоплавкими металлами при высокотемпературной твердофазной сварке давлением / [И. И. Габ, В. С. Журавлев, Д. И. Куркова, Т. В. Стецюк] // *Порошковая металлургия.* — 1997. — № 7, 8. — С. 69—74.
20. *Каракозов Э. С.* О механизме образования соединения при сварке в твердом состоянии керамики из окиси алюминия с ниобием / [Э. С. Каракозов, И. С. Котелкин, Г. Н. Матвеев и др.] // *Физика и химия обработки материалов.* — 1968. — № 3. — С. 123—128.
21. *Найдич Ю. В.* Кинетика диспергирования при отжиге в вакууме ниобиевых и гафниевого нанопленок, нанесенных на оксидные материалы / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк и др.] // *Сварочное производство.* — 2013. — № 12 — С. 21—25.
22. *Gab I. I.* Influence of annealing in vacuum on kinetics of dispersion-coagulation of niobium and hafnium nanofilms deposited onto oxide materials / [I. I. Gab, T. V. Stetsyuk, B. D. Kostyuk, Y. V. Naidich] // *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Appl.* / Springer Int. Publ. Switzerland. — 2016. — 594 p. — Springer Proce. Physic. — **183**. — P. 155—162.
23. *Naidich Yu. V.* Kinetics of fragmentation during annealing in vacuum of titanium nanofilms deposited onto non-metallic materials / [Yu. V. Naidich, I. I. Gab,

- T. V. Stetsyuk et al.] // Phys. and Chem. of Solid State. — 2017. — **18**, No. 2. — P. 158—165.
24. *Naidich Yu. V.* Influence of annealing in vacuum on dispersion kinetics of palladium and platinum nanofilms deposited onto oxide materials / [Y. V. Naidich, I. I. Gab, T. V. Stetsyuk et al.] // Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Appl. — Springer Int. Publ. AG. — 2017. — 890 p. — Springer Proce. Physic. — **195**. — P. 457—468.
 25. *Батыгин В. Н.* Вакуумноплотная керамика и ее спаи с металлами / В. Н. Батыгин, И. И. Метелкин, А. М. Решетников. — М. : Энергия, 1982. — 197 с.
 26. *Хряпин В. Е.* Справочник паяльщика. — М. : Машиностроение, 1981. — 390 с.
 27. *Волков А. В.* Высокоразрешающая лазерная запись контактных масок на плёнках молибдена / А. В. Волков, О. Ю. Моисеев, С. Д. Полетаев // Компьютерная оптика. — 2013. — **37**, № 2. — С. 220—225.
 28. *Wang Sea-Fue.* Characteristics of bilayer molybdenum films deposited using RF sputtering for back contact of thin film solar cells / [Sea-Fue Wang, Hsiao-Ching Yang, Chien-Fong Liu, and Huy-Yun Y. Bor] // Adv. Mater. Sci. and Engineering. — 2014. — Article ID 531401, 6 p.
 29. *Метфессель С.* Тонкие пленки, их изготовление и измерение. — М.—Л. : Госэнергоиздат, 1963. — 206 с.
 30. *Хаас Г.* Физика тонких пленок / Г. Хаас, Р. Э. Тун. — М. : Мир, 1968. — Т. 2. — 305 с.
 31. *Найдич Ю. В.* Исследование процессов соединения (пайки) керамических материалов с использованием нанопленок металлов / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Т. В. Стецюк и др.] // Доп. НАНУ. — 2007. — № 35. — С. 97—104.

Надійшла 22.10.17

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

Annealing influence onto disintegration of molybdenum nanofilms deposited onto non-oxide nonmetallic materials

The studies results of disintegration kinetics of molybdenum nanofilms 100 nm thickness deposited onto substrates surfaces which were made from silicon nitride and aluminium nitride ceramics, carbon glass and monocrystal of silicon carbide and were annealed in a vacuum at temperatures of 1200—1600 °C during different exposure times at each temperature in interval of 2—20 min are given. It has been established that from molybdenum nanofilms deposited on non-oxide materials, the film that is the least resistant during annealing is silicon nitride, which are dispersed intensively and began to interact with the substrate surface after annealing at 1300 °C, and the films onto aluminum nitride proved to be the most resistant. The kinetic curves of film dispersion as result of annealing are constructed using of investigations results.

Keywords: *kinetics, disintegration, molybdenum nanofilm, annealing, substrate.*