УДК 691.434.2

Грипас А.С.
ООО «Агромат-Декор», г. Киев

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ РЕЗИСТИВНОГО СЛОЯ

Рассмотрены физико-химические основы формирования наноструктурных частиц на основе боридов металлов. Приведена оценка размеров наночастиц в зависимости от условий термообработки.

Розглянуті фізико-хімічні основи формування наноструктурних частинок на основі боридів металів. Наведено оцінку розмірів наночастинок в залежності від умов термообробки.

The physicochemical basis for the formation of nanostructured particles on the basis of metal borides. The estimation of the size of nanoparticles depending on the heat treatment conditions.

В процессе термообработки нанесенных на подложку резистивных материалов происходит:

- первая стадия организации токопроводящей структуры – в процессе удаления органического наполнителя;

-вторая стадия определяет положение каждой частицы в слое. Происходит плавление стекла. С увеличением температуры обжига вязкость стекла уменьшается. Протекает процесс взаимодействия частиц токопроводящей фазы с кислородом, образуются наночастицы токопроводящей фазы;

-третья стадия – стадия фиксирования образовавшейся токопроводящей структуры в процессе кристаллизации стекла;

-четвертая стадия определяет адгезию к подложке и целостность резистивного слоя. Охлаждение слоя.

Управление свойствами резистивных слоев осуществляется следующим образом (основные приемы):

-используя токопроводящие фазы с отличающимися электрофизическими свойствами;

- изменяя соотношение стекла и токопроводящей фазы в композициях;

- применяя порошки стекла и фазы различной дисперсности;

-варьируя температурно-временной режим термообработки (в разрешенном диапазоне, который задается свойствами стекла);

- используя легирующие добавки, оказывающие влияние на физико-химические процессы во время термообработки,

мы получаем резистивную пленку толщиной 10÷100 мкм, в стеклянной матрице которой определенным образом расположены частицы токопроводящей фазы. Они могут:

-почти касаться друг друга;

-выстраиваться в цепочки;

-образовывать конгломераты из мелких частиц;

-располагаться практически равномерно по всему объему слоя.

Возможно сочетание нескольких структур в одном образце.

Примеры возможных структур резистивных пленок показаны на рис. 1 и 2 (оптический микроскоп Neofot-2 x1000).

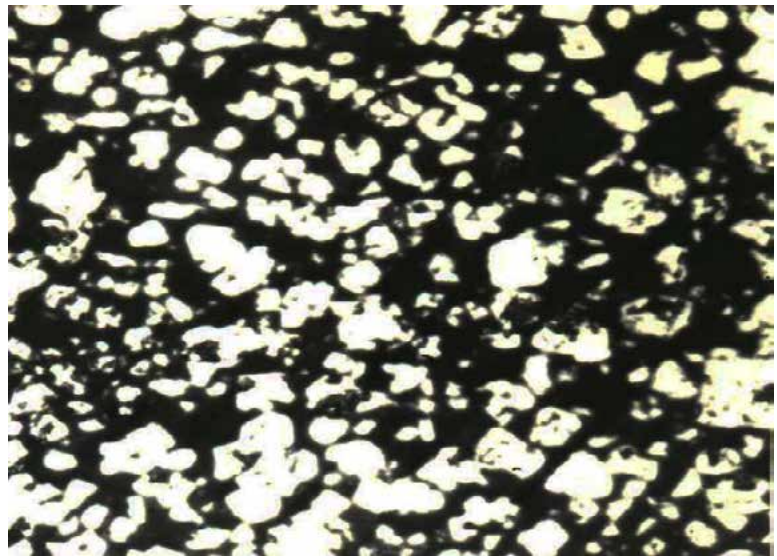


Рис. 1. Композиция с 40 мас. % стекла

Для используемых материалов характерно отсутствие прямого контакта между частицами токопроводящей фазы. Они разделены полупроводниковыми или диэлектрическими прослойками сложного состава, которые образуются в процессе окисления и взаимодействия частиц со стеклом [1].

В процессе термообработки материал токопроводящей фазы взаимодействует с кислородом воздуха и расплавленного стеклосвязующего по реакции (пример для боридных фаз) [2]

$$MeB_x+O_2 \rightarrow MeB_x+ MeB_{x-1}+ Me+ Me_xO_y+B_2O_3.$$

Рис. 2. Композиция с 60 мас. % стекла

Рентгенофазовый анализ (ДРОН-3) пленок показал, что после термообработки в резистивных композициях основной фазой является «чистый» металл. Результаты анализа материалов (на примере борида никеля) приведены на дифрактограммах – рис. 3 (до термообработки) и рис. 4 (после термообработки). Фазовый анализ проводился по данным ASTM.

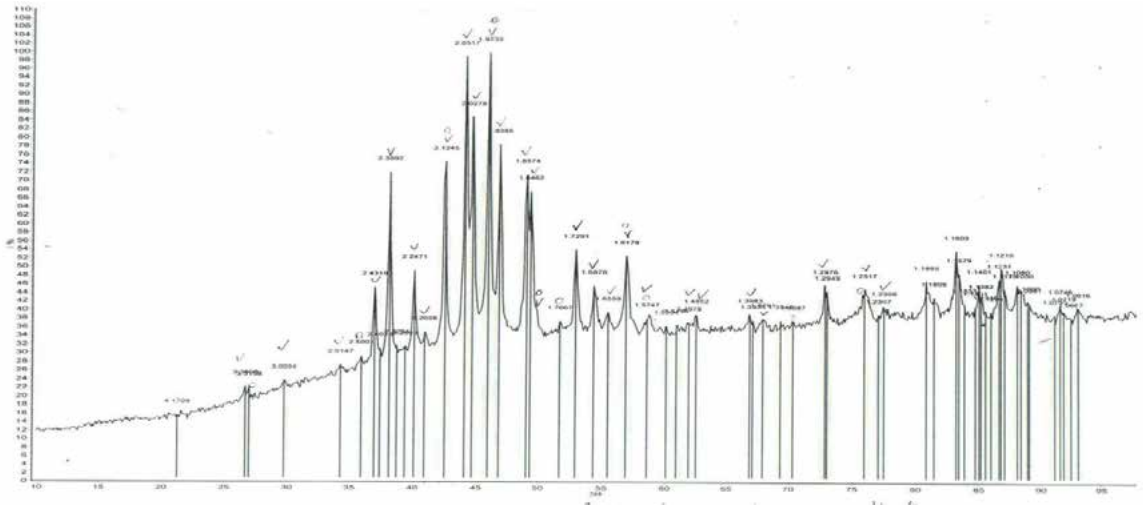


Рис. 3. Дифрактограмма боридной фазы до термообработки

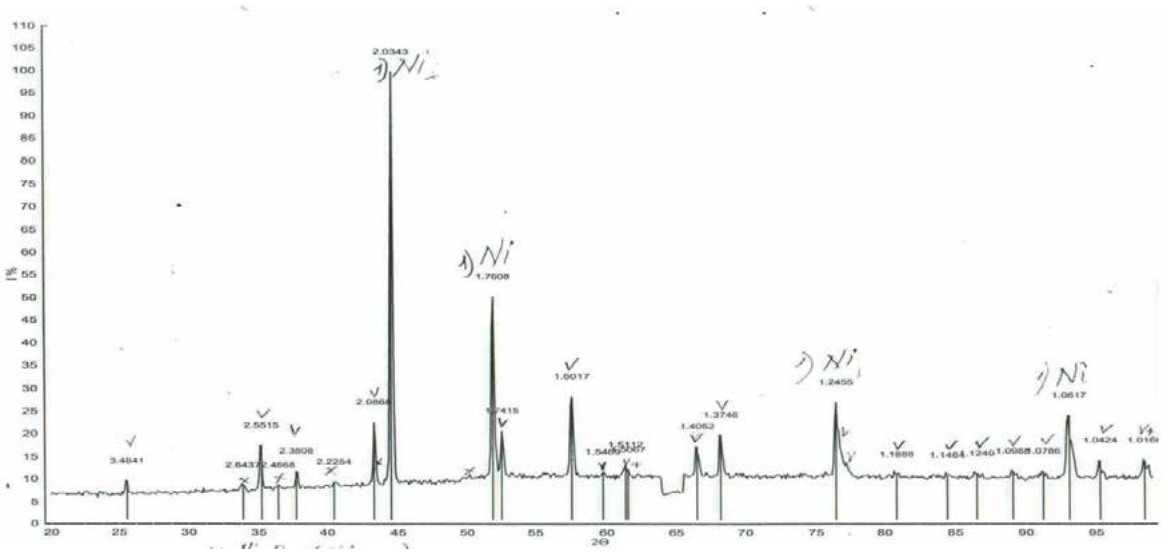


Рис. 4. Дифрактограмма резистивного слоя на основе боридной фазы после термообработки

Оценка размеров частиц металла, образовавшихся после термообработки, осуществлялась следующими методами:

1. Рентгеновское определение размеров областей когерентного рассеяния методом аппроксимации, рис. 5 и рис. 6;
2. Электронной микроскопии:

   а) на электронном микроскопе JEM-2100C на просвет в темнопольном изображении, рис. 7 и рис. 8;

   б) с помощью растрового электронного микроскопа «MIRA-3 TESCAN», рис. 9 и рис. 10.

По форме и уширению линий рентгеновского отражения от плоскости кристаллической решетки (рис. 5 и 6), применив формулу Семякова, были рассчитаны размеры частиц основной образовавшейся фазы в пленках.

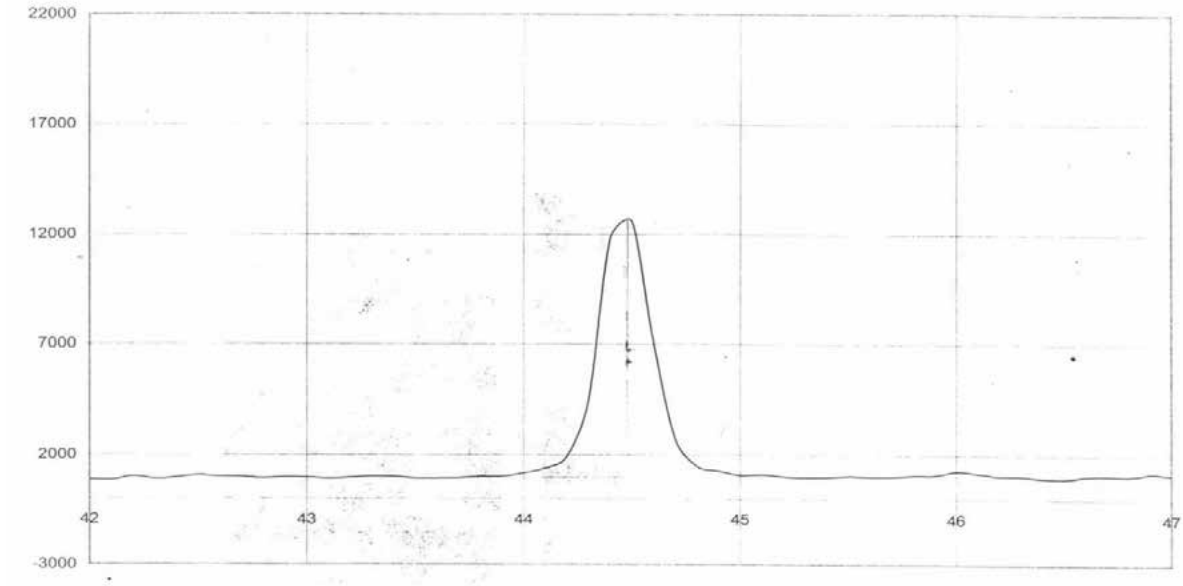


Рис. 5. Линия рентгеновского отражения никеля после термообработки резистивного слоя при температуре 820 °С

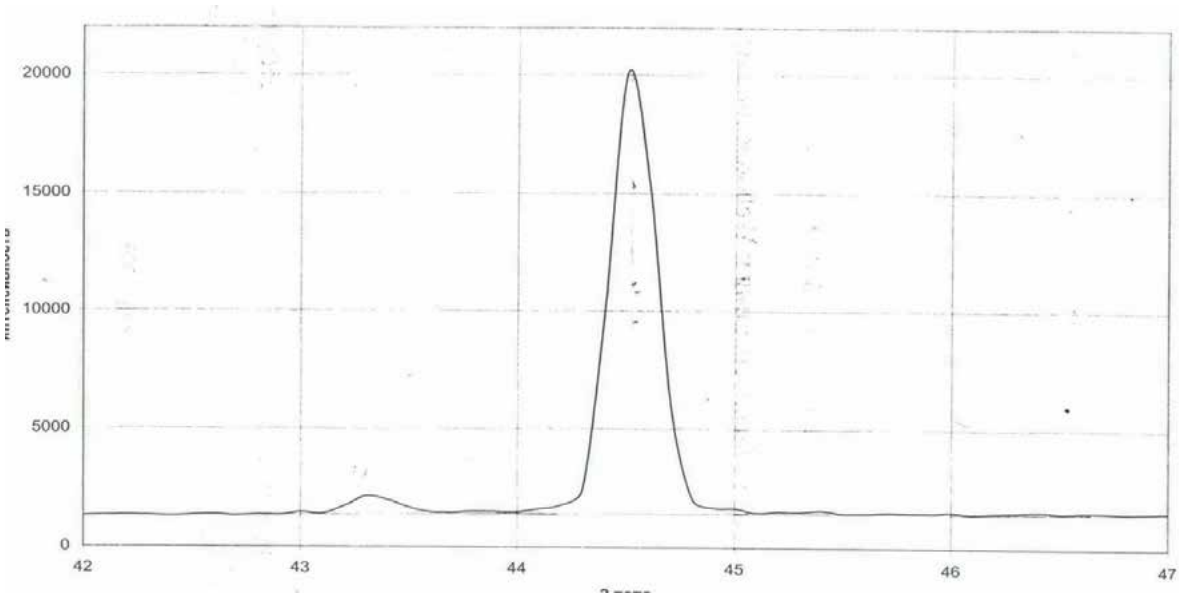


Рис. 6. Линия рентгеновского отражения никеля после термообработки резистивного слоя при температуре 850 °С

Расчеты показали, что средний размер частиц металлической компоненты менее 100 нм. Полнота протекания реакции с образованием наночастиц и их размеры определяются температурно-временными параметрами и составом композиции.

Для анализа размеров частиц с помощью электронной микроскопии образцы готовились следующим образом:

1) для JEM-2100C – с подложки специальным алмазным инструментом снимался слой резистивного материала;

2) для MIRA-3 TESCAN – готовился поперечный шлиф и проводился анализ скола резистивной пленки.

Более информативной оказалась структура, выявленная на сколе пленки.

На рис. 7 и рис. 8 видны конгломераты величиной 50 нм и более, состоящие из частиц материала размером несколько десятков нанометров.

При использовании микроскопа TESCAN вначале проводился спектральный анализ различных точек скола слоя. На рис. 9 и рис. 10 показаны размеры частиц в области максимального содержания токопроводящей фазы, в нашем случае никеля.

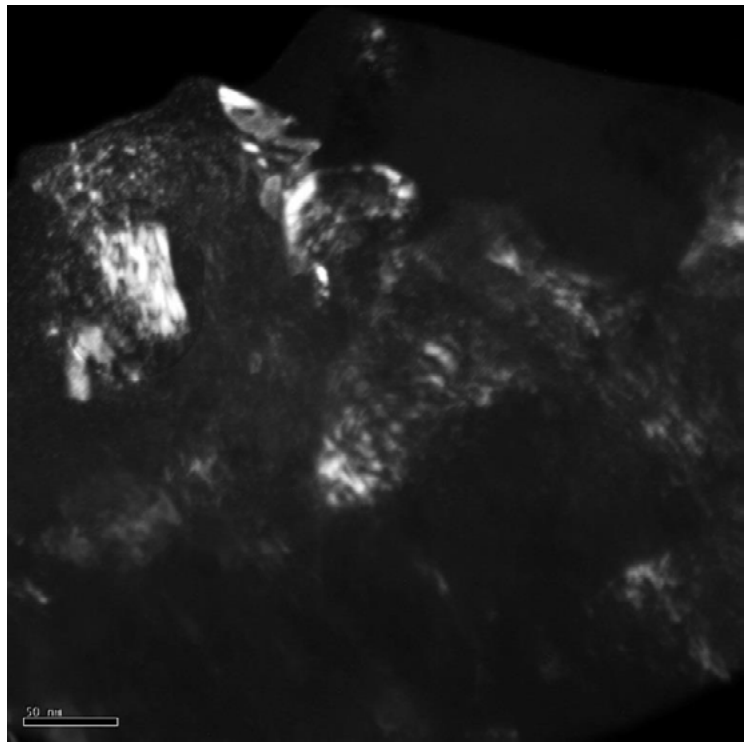


Рис. 7. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 820 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе JEM-2100C)

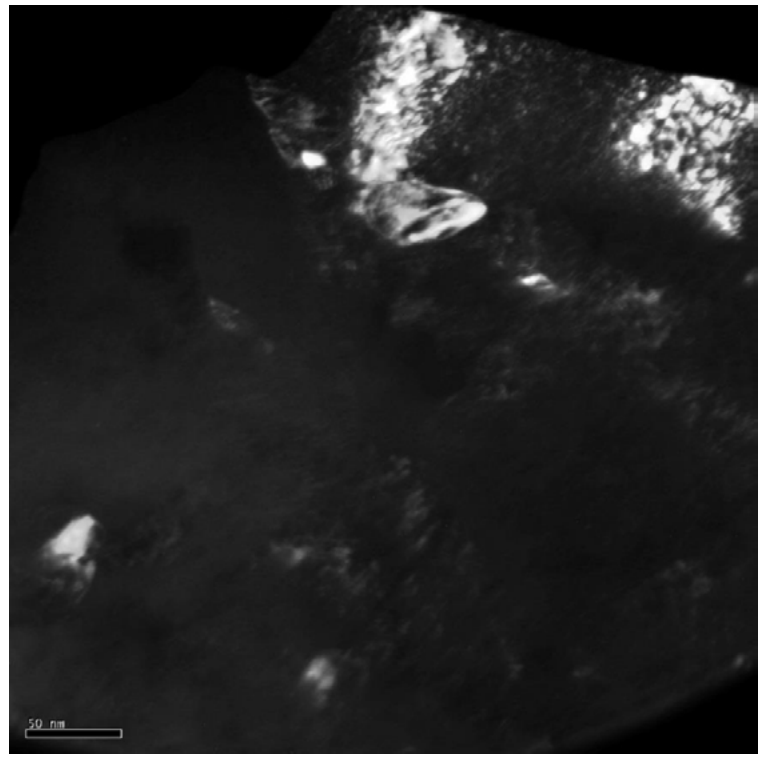
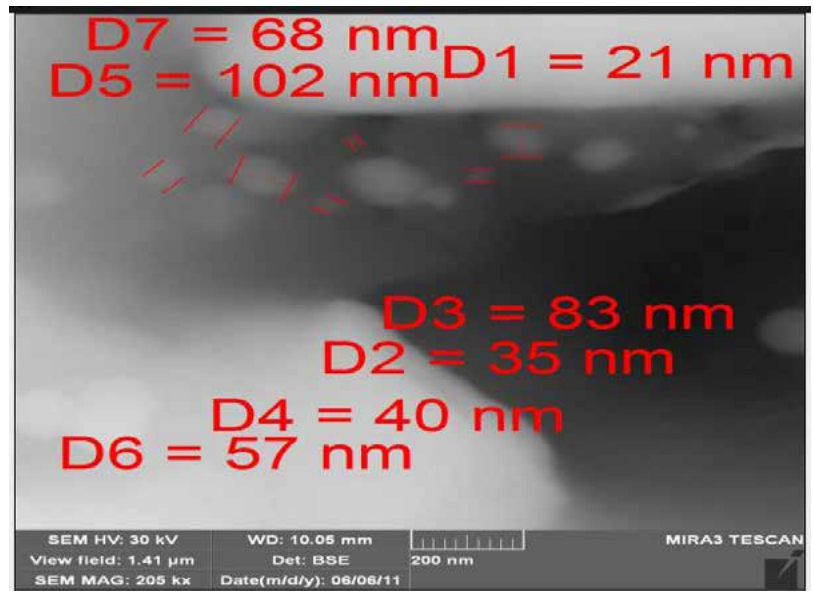


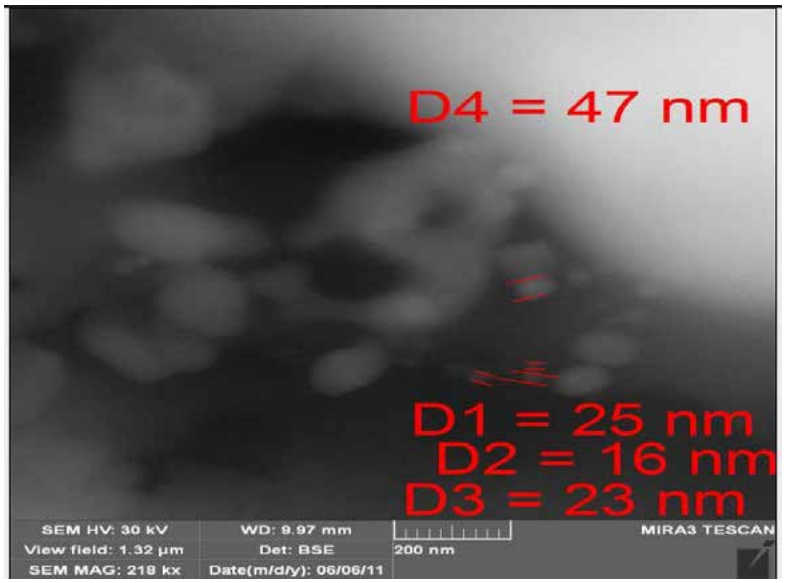
Рис. 8. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 850 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе JEM-2100C)



Все результаты в весовых %

Спектр	В стат.	B	C	O	Na	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Ni	Zn	Sn	Ba	Итог
Спектр 4	Да		20.31	4.52			0.95					72.53	1.68			100.00

Рис. 9. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 820 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе MIRA-3 TESCAN).



Все результаты в весовых %

Спектр	Встат.	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Y	Zr	Ag	Итог
Спектр 6	Да	9.25	20.16		1.39	2.59	4.10		0.69	1.15				59.07		1.61			100.00

Рис. 10. Частицы металла (никеля), образовавшиеся после термообработки при температуре 850 °С резистивной композиции (на электронном микроскопе MIRA-3 TESCAN).

Выводы

Анализ результатов исследований показал, что средний размер частиц металлической компоненты менее 100 нм. Полнота протекания реакции с образованием наночастиц и их размеры определяются в основном температурно-временными параметрами, а также составом композиции.

Перечень ссылок

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. - 376 с.
2. V.I. Matkovich (Ed.), Boron and Refractory Borides, Springer, New York, 1977.