

УДК 532; 536; 537
PACS 65.20.-w; 72.15.-v

ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ag–Cu–Sn

В. Склярчук, Ю. Плевачук, А. Якимович,
О. Ткач

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Вивчено вплив невеликих об'ємних та нанорозмірних домішок кобальту (до 3 мас.%) на електропровідність сплаву $Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5}$. Показано, що домішки Co істотно впливають на електропровідність, яка поступово зменшується зі збільшенням вмісту кобальту. Електропровідність, як структурно-чутлива транспортна характеристика рідкого стану має важливе значення для моделювання процесів плавлення і кристалізації. Дані електропровідності дають додаткову інформацію про вплив домішок на структуру і фізико-хімічні властивості металевої матриці, що важливо для розуміння мікроструктурних перетворень.

Ключові слова: Металеві сплави, електропровідність, безсвинцеві припої, наночастинки

1 Вступ

Сплави потрібної системи Ag–Cu–Sn (SAC) широко використовуються як безсвинцеві припої в електронній промисловості, а тому є предметом інтенсивних досліджень, призначених для покращення їхніх характеристик. Додавання незначної кількості домішок четвертого елемента (металів в об'ємних і нанорозмірних формах, керамічних або вуглецевих наночастинок) є широко поширеним методом покращення механічних властивостей паяних з'єднань [1–3]. Нещодавно було показано, що легування матриці розплаву Ag–Cu–Sn домішковими елементами може впливати на реакції між припоєм на основі Sn і металевим провідником, а саме, збільшити або зменшити швидкість реакції; змінювати фізичні властивості нових фаз; утворювати додаткові шари реакції на межі припоїв-провідник. Додавання Co приводить до кращої зсувної пластичності припоїв, зменшення частоти виникнення крихкого руйнування з'єднання, підвищення рівня термічної втоми і опору повзучості, а також зниження сколювання на межі поділу фаз під час оплавлення [4].

Кобальт належить до елементів, які виявляють помітну розчинність в інтерметалевому шарі і мають виражений вплив на формування інтерметалевих сполук (ІМС). Було виявлено, що невелика кількість Со (0,03 – 0,1 мас.%) приводить до зміни типу морфології Cu_6Sn_5 . Кобальт також подрібнює структуру зерен шару Cu_6Sn_5 після оплавлення і перешкоджає росту зерна Cu_6Sn_5 . Со розчиняється в підґратці $\text{Cu-Cu}_6\text{Sn}_5$ [$(\text{Cu},\text{Co})_6\text{Sn}_5$] і виявляє незначну розчинність в Cu_3Sn ; у зв'язку з невеликими розмірами зерна і збільшенням дифузії олова через шар $(\text{Cu},\text{Co})_6\text{Sn}_5$ темп зростання збільшується під час твердотілого відпалу. Навіть дуже малі домішки Со викликають позитивні зміни в зростанні ІМС.

Дотепер все ще мало досліджень присвячено впливу незначних металевих домішок на теплофізичні властивості розплавів на основі Sn, зокрема, сплавів Ag–Cu–Sn. Експериментальні дані структурно-чутливих теплофізичних властивостей, зокрема електропровідності, необхідні для математичних моделей і моделювання, що описують процеси твердіння і пайки. У роботі вивчено вплив незначних об'ємних та нанорозмірних домішок Со на електропровідність сплаву $\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5}$ (SAC387).

2 Експериментальна частина

Експериментальні зразки виготовляли з Ag, Cu, Sn (99,999% чистоти, Alfa Aesar) методом індукційної плавки в захисній атмосфері аргону в різних формах, а саме: у традиційній об'ємній та у вигляді тонких стрічок товщиною 20-30 мкм, отриманих методом швидкого загартування. Для отримання стрічок розплав перегрівався на 150–200 К вище від температури плавлення, потім витискався з використанням надлишкового тиску Ag через прямокутний отвір ампули на поверхню обертового мідного диску охолодження (поверхнева швидкість $20 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$). Форма отриманих стрічок (20–30 мкм завтовшки і шириною 6 мм) є зручною для спаювання широких ділянок з точно визначеними розмірами, що є дуже перспективним для з'єднання композитів з металевими матрицями.

Електропровідність стрічок вимірювали за допомогою 4-точкового методу зі швидкістю нагріву/охолодження $0,083 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ з використанням платинових зондів та низькочастотного моста LR 400. Точкові контакти з платинового дроту діаметром 0,2 мм забезпечували надійні і відтворювані результати навіть після повторних нагрівань. Таким чином, на абсолютні значення провідності впливали лише геометричні фактори, зумовлені розмірами і рівномірністю форми зразка та точністю їхнього визначення. Перевірку калібрування, точності та стабільності вимірювання виконували на еталонному опорі 0,01 Ом.

Відносна похибка вимірювань електропровідності не перевищувала 0,2 %. Найбільший внесок у похибку вимірювань дають, в основному, геометричні фактори, пов'язані з відстанями між вимірювальними зондами (електродами), особливо між потенціальними електродами, і неоднаковим поперечним перерізом стрічки. Однак завдяки великій довжині стрічки зразків електричний опір можна було виміряти між потенціальними електродами на відстанях 10, 50, 100 і 150 см, щоб усереднити значення опору за умови можливих змін товщини, яку визначали у декількох точках між потенціальними електродами. Після вимірювань електричного опору визначали за методом Архімеда густину цих сегментів стрічки, використовуючи електронний

зважувальний комплекс GX-600+GX-13. Загальна похибка електропровідності не перевищувала 0,3 %; з врахуванням змін площі перетину зразка величина питомої електропровідності визначено з похибкою 1%. Ця цифра відповідає розкиду вимірюваних даних на кривих $\sigma(T)$. Температурні залежності провідності визначали як відносні величини - за співвідношенням $R(T)$ і $R(300\text{ K})$ під час нагрівання і охолодження; розкид даних на кривій $R(T)/R(300\text{ K})$ був порядку декількох десятих відсотка. Температуру в діапазоні від 300 K до 600 K вимірювали термопарою хромель-алюмель в безпосередньому контакті з центром зразка, довжина якого становила 10 см; відстань між чотирма зондами становила 3 см. Деталі експериментального методу описано в [5].

Вимірювання електропровідності об'ємних зразків проводили під високим тиском аргону (до 25 МПа) з метою збереження його хімічного складу протягом усього експерименту. Електропровідність вимірювали контактним методом, за 4-точковою схемою. Для експериментів використано циліндричні комірки з нітриду бору (BN). Матеріал для комірок було вибрано завдяки його високим антикорозійним та ізоляційним властивостям, а також досить високій теплопровідності (біля $36\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 873 K). Крім того, кераміка BN легко піддається механічній обробці. Використано 4-зонні комірки, виготовлені з BN у формі вертикальних контейнерів з внутрішньою робочою порожниною висотою 60 мм і діаметром 3,5 мм. В стінки комірки вздовж осі впресовано 7 точкових графітових електродів, з них 2 - струмові і 5 - потенціальні. Високотемпературна піч з трьома незалежно контрольованими нагрівними елементами дозволяла підтримувати рівномірне температурне поле в межах 0,2-0,3 K у вимірювальному інтервалі температур. Експериментальна установка і процедура вимірювань докладно описані в [6].

3 Результати та обговорення

Результати експериментальних вимірювань температурної залежності електропровідності $\sigma(T)$ сплавів $\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5}$ з об'ємними та нанорозмірними домішками кобальту, а також літературні дані, представлено на рис. 1. Вимірювання проведено в широкому інтервалі температур у діапазоні 300 K – 1120 K.

Отримані в роботі експериментальні результати узгоджуються з літературними даними для комерційного сплаву SAC387 ("Meaux blancs ouverts") [7]. Перераховане з електропровідності значення питомого опору сплаву $\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5}$ при кімнатній температурі ($\rho(\text{RT}) = 12,2\cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$) є незначно нижчим, ніж рекомендоване значення для комерційних припоїв SAC387, що дорівнює $13\cdot 10^{-8}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ [8].

Як зазначалося вище, зразки перегрівали майже до 630 K. Припускається, що протягом першого нагрівання вимірювали електропровідність двох різних станів зразка, перший з яких відповідав композитному припою SAC387 з нанорозмірними включеннями Co, які за вищих температур, а саме, вище від приблизно 490 K, мали б розчинятися в матриці на базі Sn.

Згідно з [9], температура плавлення нанокompозитних сплавів $(\text{SAC305})_{100-x}(\text{nanoCo})_x$, де $x \leq 0,8$ мас.%, нано-Co, становить приблизно $490 \pm 1\text{ K}$, що узгоджується з нашим припущенням. Тому, починаючи від першого охолодження, фактично вимірюється електропровідність чотирикомпонентних сплавів

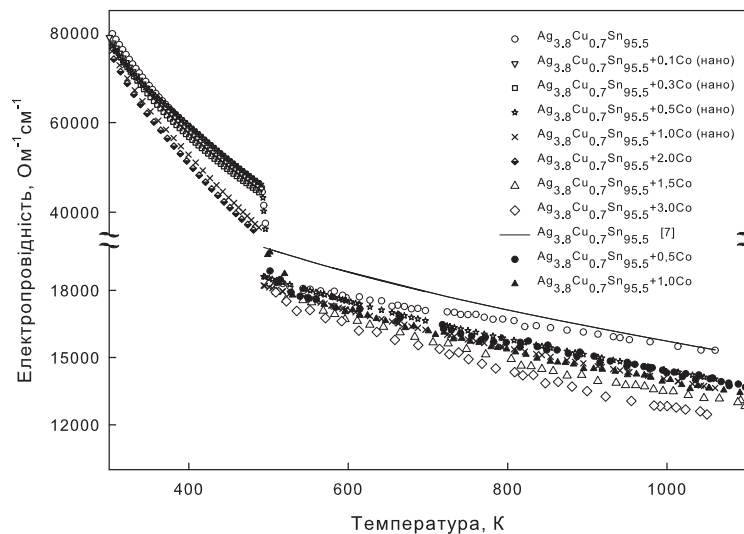


Рис. 1: Залежність електропровідності сплавів $Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5}$ з домішками Co від температури

$(Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5})_{100-x}Co_x$. Різниця значень електропровідності, отриманих під час першого охолодження та другого нагрівання, не перевищує 5%. Як видно з рис. 2, де на прикладі сплаву $Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5}$ з домішками 0,5% нанорозмірного Co зображено залежність електропровідності від температури під час двох циклів нагрівання, криві $\sigma(T)$, що відповідають першому охолодженню та другому нагріванню, майже збігаються. Виходячи з цього припущення досліджено електропровідність усіх стрічок $Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5}$ з об'ємними та нанорозмірними домішками Co. Як видно з рис. 1, у твердому стані електропровідність усіх сплавів поступово зменшується з нагріванням. Криві нагрівання та охолодження добре узгоджуються між собою, а залежність $\sigma(T)$ описується поліномом:

$$\sigma = A + B_1T^2 + B_2T^3 \quad (1)$$

Значення коефіцієнтів поліномів представлено в Табл. 1. Зразки нагрівалися та охолоджувалися декілька разів з різними швидкостями, але зміна швидкості помітно не впливала на поведінку електропровідності. Збільшення вмісту Co приводить до зменшення електропровідності; сплав з найвищим вмістом нанорозмірного кобальту $Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5}+2.0Co$ виявив найнижчу провідність.

За умови досягнення характерної температури, близької до значення температури плавлення, відбувається швидке зниження електропровідності, що вказує на перехід до області плавлення-кристалізації. У високотемпературному діапазоні рідкого стану електропровідність поступово знижується під час нагрівання, криві $\sigma(T)$ описуються поліномом (1). Розкид даних електропровідності досліджуваних сплавів

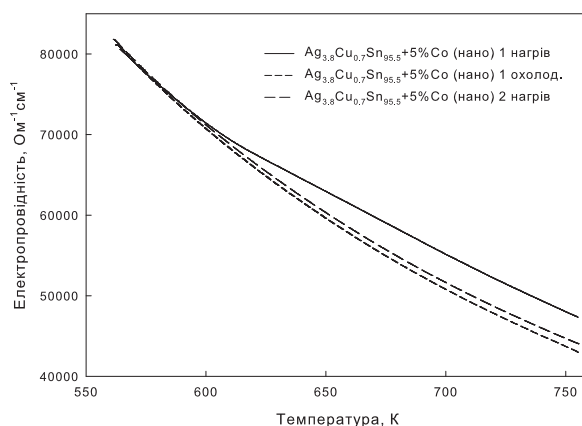


Рис. 2: Залежність електропровідності сплавів $\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5} + 0,5\text{Co}$ від температури під час нагріву та охолодження

Табл. 1: Коефіцієнти поліномів рівняння (1) (від 300 К до 490 К)

Хімічний склад, мас. %	$A, 10^2, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$B_1, 10^2, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$B_2, 10^2, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$
$\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5}$	192410	-491,3	0,3931
$\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5} + 0,1\text{Co}$ (нано)	183263	-457,3	0,3608
$\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5} + 0,3\text{Co}$ (нано)	190639	-498,7	0,4098
$\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5} + 0,5\text{Co}$ (нано)	161611	-353,6	0,2431
$\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5} + 1,0\text{Co}$ (нано)	182020	-443,7	0,2999
$\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5} + 2,0\text{Co}$	190835	-493,5	0,3578

у рідкому стані є більш вираженим, ніж у твердому, однак не перевищує меж експериментальної похибки. Значення коефіцієнтів поліномів для експериментальних даних у рідкому стані, представлено в Табл. 2.

Як видно на Рис. 1, невеликі домішки Co до 0,5 мас.% приводять до незначних змін електропровідності сплаву $\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5}$. Збільшення вмісту нано-Co до 1,0 мас.% зумовлює спадання електропровідності як у початковому сплаві, так і після розчинення наночастинок Co. Ця поведінка відповідає очікуваним ефектам сплаву твердого розчину згідно з правилом Лінде-Норбері [10]. Згідно з цим правилом, вплив розчиненої речовини на питомий електроопір розчинника обумовлений додатковим фактором розсіювання ґратки, який повинен бути пропорційним квадрату різниці валентності між застосованим розчином і розчинником.

Це означає, що в першому наближенні домішки Co повинні мати менш виражений вплив на електропровідність βSn , порівняно з Ag і Cu. Тому, згідно з правилом Лінде-Норбері, незначні добавки Co повинні мати відносно незначний вплив на електропровідність Sn. Слід зазначити, що Co практично не розчиняється в чистому Sn [11], тоді як атоми Co заміщають Cu у сполуці Cu_6Sn_5 і навпаки, атоми Cu

Табл. 2: Коефіцієнти поліномів рівняння (1) (від 500 К до 1120 К)

Хімічний склад, мас. %	A, 10 ² , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	B ₁ , 10 ² , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ ·К ⁻¹	B ₂ , 10 ² , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ ·К ⁻²
Ag _{3,8} Cu _{0,7} Sn _{95,5}	21796	-7,6047	0,0014
Ag _{3,8} Cu _{0,7} Sn _{95,5} +0,5Co (нано)	24718	-14,5340	0,0042
Ag _{3,8} Cu _{0,7} Sn _{95,5} +0,5Co	22855	-10,5778	0,0021
Ag _{3,8} Cu _{0,7} Sn _{95,5} +1,0Co (нано)	24318	-14,5340	0,0042
Ag _{3,8} Cu _{0,7} Sn _{95,5} +1,0Co	24710	-15,5590	0,0048
Ag _{3,8} Cu _{0,7} Sn _{95,5} +1,5Co	25689	-18,7167	0,0065
Ag _{3,8} Cu _{0,7} Sn _{95,5} +3,0Co	25855	-19,2932	0,0062

заміщують Co у сполуці CoSn₃ [9]. Крім того, отримані значення електропровідності стрічок сплавів (Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5})_{100-x}(наноCo)_x узгоджуються з результатами [12], де припускалося, що невеликі кількості четвертого елемента, доданого до сплаву SAC (менше 0,5 ат.%), приводять лише до незначних змін електричного опору приїйних з'єднань SAC-M (де M = Co, Fe, Bi).

На основі отриманих даних можна припустити, що невеликі нанорозмірні домішки Co, як легуючого елемента припоїв SAC387 приводять до відносно невеликих змін у значеннях електропровідності (до 7%). Подібний вплив нанорозмірних металевих та керамічних частинок на електропровідність матриць припоїв Sn-3.5Ag та Sn-3.5Ag-0.7Cu виявлено авторами [13]. Помітне збільшення електропровідності, яке спостерігалось в досліджених сплавах з додаванням понад 1 мас.% Co, можна пояснити змінами мікроструктури, пов'язаними зі збільшенням у сплаві Co(Co,Cu)-Sn кількості інтерметалевих сполук.

4 Висновки

Експериментально досліджено температурну залежність електропровідності сплаву Ag_{3,8}Cu_{0,7}Sn_{95,5} та вплив на електропровідність невеликих об'ємних та нанорозмірних домішок кобальту. Встановлено, що невеликі як об'ємні, так і нанорозмірні домішки Co, як легуючого елемента припоїв SAC387, приводять до відносно невеликих змін у значеннях електропровідності (до 7%). Помітне збільшення електропровідності, яке спостерігалось для сплаву з додаванням понад 1 мас.% Co, можна пояснити змінами мікроструктури, пов'язаними зі збільшенням у сплаві Co(Co,Cu)-Sn кількості інтерметалевих сполук. Такий висновок є важливим з точки зору придатності досліджених сплавів для використання як безсвинцевих припоїв з огляду на те, що покращення механічних властивостей паяних з'єднань з додаванням кобальту не погіршуватиме їхніх електричних властивостей.

Дослідження проведено за підтримки Міністерства освіти і науки України (Науково-дослідна робота, номер державної реєстрації – 0116U001538).

Список використаної літератури

1. Sun L. Properties and microstructures of Sn–Ag–Cu–X lead-free solder joints in electronic packaging / L. Sun, and L. Zhang // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 2015. – ID 639028 (16p.).
2. Noor E.E.M. Influence of nanoparticles reinforced on solder alloy, / E.E.M. Noor, A. Singh, T.C. Yap, and A. Review // *Solder. Surf. Mt. Technol.* – 2013. – Vol. 25. – P. 229–241.
3. Sharma A. Influence of La_2O_3 nanoparticle additions on microstructure, wetting, and tensile characteristics of Sn–Ag–Cu alloy / A. Sharma, B.G. Baek, and J.P. Jung // *Mater. Des.* – 2015. – Vol. 87. – P. 370–379.
4. Gu Y. Effects of Cobalt Nanoparticles Addition on Shear Strength, Wettability and Interfacial Intermetallic growth of Sn–3.0Ag–0.5Cu Solder during Thermal Cycling / Y. Gu, Y. Liu, X.C. Zhao, S.L. Wen, H. Li, Y. Wang // *Mater. Sci. Forum.* – 2015. – Vol. 815. – P. 97–102.
5. Deanko M. Peculiarities of electrical resistivity during transformations in amorphous and nanocrystalline alloys.pdf / M. Deanko, M. Paluga, D.M. Kepaptsoglou, D. Muller, P. Mrafko, D. Janickovic, E. Hristoforou, I. Skorvanek, P. Svec // *J. Alloy Compd.* – 2007. – Vol. 434. – P. 248–251.
6. Plevachuk Y. Electrophysical measurements for strongly aggressive liquid semiconductors / Y. Plevachuk and V. Sklyarchuk // *Meas. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 12. P. 23–26.
7. Mhiaoui S. Physical Properties of Lead Free Solders in Liquid and Solid State. Department of Physics. TU Chemnitz, Chemnitz, 2007. – 165 p.
8. C. Schmetterer, H. Ipser, J. Pearce, ELFNET COST Action 531: Handbook of Properties of SAC Solders and Joints. Vydavatelstvi KNIHAR, Brno, Czech Republic – 2008.
9. Yakymovych A. Effect of nano Co reinforcements on the structure of the Sn–3.0Ag–0.5Cu solder in liquid and after reflow solid states / A. Yakymovych, S. Mudry, I. Shtablavyi, H. Ipser. // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. –Vol. 181. – P 470–475.
10. Rossiter P.L. The Electrical Resistivity of Metals and Alloys. Cambridge University Press, New York, – 1987.
11. Plevachuk Y. Liquid Co–Sn alloys at high temperatures: structure and physical properties / Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, I. Shtablavyi, S. Mudry, J. Brillo, H. Kobatake, A. Yakymovych, S. Furtauer, B. Skolyszewska-K?hberger, K.W. Richter, H. Flandorfer, H. Ipser // *J. Phys. Chem. Liq.* 54, 440 (2016).
12. Cook B.A. Effect of Heat Treatment on the Electrical Resistivity of Near-Eutectic Sn–Ag–Cu Pb-Free Solder Alloys / B.A. Cook, I.E. Anderson, J.L. Harringa, R.L. Terpstra // *J. Electron. Mater.* – 2002. – Vol. 31. – P. 1190–1194.
13. Babaghorbani P. Reinforcements at nanometer length scale and the electrical resistivity of lead-free solders / P. Babaghorbani, S.M.L. Nai, M. Gupta. // *J. Alloy Compd.* –2009. – Vol. 478. – P. 458–461.

Стаття надійшла до редакції 0.0.2016
прийнята до друку 0.0.2016

**INFLUENCE OF NANOSIZED PARTICLES ON
ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF Ag–Cu–Sn ALLOYS**

V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, O. Tkach

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

The influence of small bulk and nanosized admixtures of cobalt (up to 3 wt.%) on the electrical conductivity of the $\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}\text{Sn}_{95,5}$ alloy was studied. It was shown that Co impurities essentially affect electrical conductivity, which gradually decreases with an increase in the content of cobalt. Electrical conductivity, as a structural-sensitive transport characteristic of a liquid state, is essential for the simulation of melting and crystallization processes. The electrical conductivity gives additional information on the influence of impurities on the structure and physical and chemical properties of the metal matrix, which is important for understanding microstructural transformations.

Key words: Metal alloys, electrical conductivity, lead-free solders, nanoparticles