

## АНОТАЦІЯ

**Ткач О.Р.** Вплив наночастинок на структурно–чутливі властивості евтектичних та біляевтектичних сплавів на основі Sn. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та астрономія (галузь знань 10 Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2022.

Робота присвячена дослідженню впливу металевих і керамічних нанорозмірних частинок на структурно-чутливі властивості евтектичних і біляевтектичних сплавів на основі Sn та вивченню механізму утворення нанорозмірних композитів і їхньому впливу на електронно-структурно-фазові перетворення в багатокомпонентних евтектичних металевих системах у різних агрегатних станах.

Сплави на основі Sn, зокрема, потрібної системи Sn–Ag–Cu (SAC), використовують як безсвинцеві припої в електронній промисловості, а тому є предметом інтенсивних досліджень. Одним з перспективних шляхів покращення властивостей таких припоїв є синтез нанокompозитних матеріалів, у яких нанорозмірні частинки, введені в базовий об'ємний матеріал (матрицю), дозволяють керувати властивостями в широкому діапазоні фізико-хімічних параметрів. Тому вивчення впливу нанорозмірних частинок (металів в об'ємних і нанорозмірних формах, керамічних або карбонових нанотрубок) на фізичні та механічні властивості базових металевих сплавів стало особливо актуальним.

Тенденція до зменшення розмірів спаїв у мікроелектроніці підвищує вимоги до надійності припоїв, якої можна досягнути у нових нанокompозитних матеріалах внесенням металевих та керамічних наночастинок. Підтверджений попередніми дослідженнями позитивний вплив нанорозмірних домішкових елементів на стабілізацію кристалічної структури сплавів на основі Sn, що зазнають суттєвих модифікацій під дією зовнішніх впливів, а також на покращення фізико-хімічних та механічних властивостей зумовив поширення

цих досліджень на базові сплави евтектичного та біляевтектичного складів потрібної системи Sn–Ag–Cu, а саме,  $\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$  (ат. %) ( $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$  мас. %) та  $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$  (ат. %) ( $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$  мас. %). Легування матриці розплаву Sn–Ag–Cu домішковими елементами може впливати на реакції між припоєм на основі Sn і металевою підкладкою, а саме, збільшити або зменшити швидкість реакції; змінювати фізичні властивості нових фаз; утворювати додаткові шари реакції на межі припій-підкладка. Додавання Co приводить до кращої зсувної пластичності припоїв, зменшення частоти виникнення крихкого руйнування спаїв, підвищення рівня термічної втоми і опору повзучості, а також зниження сколювання на межі поділу фаз під час оплавлення.

Комплексні дослідження структури і фізико–хімічних властивостей дали відповіді на деякі з цих питань, а також рекомендації щодо покращення технологій паяння.

Вивчено вплив невеликих об'ємних та нанорозмірних (до 3 мас. %) домішок кобальту на електропровідність сплаву  $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$ . Показано, що домішки Co впливають на електропровідність, яка поступово зменшується зі збільшенням вмісту кобальту. Результати електропровідності дають додаткову інформацію про вплив домішок на структуру і фізико-хімічні властивості металевої матриці, що важливо для розуміння мікроструктурних перетворень у рідкому стані.

Показано, що невеликі нанорозмірні домішки Ni (до 1 мас. %), як легуючого елемента сплаву  $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$  приводять до відносно невеликих змін у значеннях електропровідності (до 7%). Помітне збільшення електропровідності, яке спостерігалось з додаванням понад 1 мас. % Ni, пояснено змінами мікроструктури, пов'язаними зі збільшенням у сплаві кількості інтерметалічних сполук. Отримані результати дали важливу інформацію щодо можливості використання цих сплавів як безсвинцевих припоїв, оскільки показали, що додавання нанорозмірних частинок нікелю практично не знижує електропровідність сплаву, тоді як, згідно з недавніми

дослідженнями, низка механічних властивостей покращується, зокрема, підвищується мікротвердість і міцність на розтяг, а також міцність на зсув спаїв між сплавом та мідною основою.

Досліджено вплив домішок (до 0,1 мас. %) карбонових нанотрубок і нанотрубок з напиленими наночастинками Au на мікроструктуру контактного шару, утвореного під час взаємодії сплаву  $\text{Sn}_{95,8}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$  з Cu. Металеві наночастинки Au напилювали для утворення так званого "мосту" між матричним металевим сплавом і незмочуваними карбоновими нанотрубками.

Виявлено, що домішки карбонових нанотрубок (до 0,005 мас.%) як без напилення, так і напилених золотом, сповільнюють розростання інтерметалічного прошарку  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  у контактному шарі. Встановлено, що таке сповільнення відбувається за рахунок адсорбції наночастинок на поверхні зерна під час кристалізації.

Встановлено, що додавання домішок карбонових нанотрубок істотно не впливає на зміну електричних властивостей, що важливо для забезпечення надійного електричного контакту в композитних матеріалах для мікроелектроніки за одночасного підвищення мікротвердості, міцності на розтяг і на зсув спаїв між сплавом та мідною основою внаслідок зменшення середньої товщини інтерметалічних шарів  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Розраховано об'ємну частку пористості в композитних припоях з низькою кількістю домішок карбонових нанотрубок та її вплив на питомий електроопір. Показано, що гістерезис температурних залежностей електричного опору в діапазоні температур плавлення-кристалізації обумовлений нерівноважною кристалізацією, коли плавлення і кристалізацію не можна вважати повністю зворотними процесами.

Результати впливу металевих наночастинок та карбонових нанотрубок на структурно-чутливі та механічні властивості багатокomпонентних сплавів на основі олова дозволять вдосконалити новітні технології виготовлення нанокomпозитних матеріалів. Наукові результати дисертації, удосконалені методики вимірювань фізичних і механічних властивостей досліджених

сплавів та встановлені закономірності їхньої поведінки мають практичне застосування у створенні технологій виробництва матеріалів для безсвинцевих припоїв і можливістю цілеспрямованого керування їхніми структурою та властивостями.

**Ключові слова:** евтектичні сплави, наночастинки, безсвинцеві припої, карбонові нанотрубки, електропровідність, теплопровідність, структура, мікроструктура.

## ABSTRACT

***Tkach O.R.* Influence of nanoparticles on structure-sensitive properties of Sn-based eutectic and neareutectic alloys.** – Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, speciality 104 “Physics and Astronomy” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2022.

The work is devoted to study of the influence of metallic and ceramic nanosized particles on the structure-sensitive properties of eutectic alloys and to study of the mechanism of nanosized composites formation and their influence on electronic-structural-phase transformations in multicomponent eutectic metal systems in different aggregate states.

Sn-based alloys, in particular a Sn–Ag–Cu ternary system (SAC), are used as lead-free solders in electronics and are therefore the subject of intensive research. One of the promising ways to improve properties of such solders is a synthesis of nanocomposite materials, where nanosized particles introduced into the base bulk material (matrix) allow to control the properties in a wide range of physicochemical parameters. Therefore, the study of the influence of nanosized particles (metals in bulk and nanosized forms, ceramic or carbon nanotubes) on physical and mechanical properties of base metal alloys has become particularly relevant.

The tendency to reduce the size of solder joints in microelectronics increases the requirements for the reliability of solders, which can be achieved in new nanocomposite materials by the introduction of metal and ceramic nanoparticles. The positive effect of nanosized impurity elements on the stabilization of the crystalline structure of Sn-based alloys undergoing significant modifications under the influence of external influences, as well as on the improvement of physicochemical and mechanical properties confirmed by previous studies, led to spread these studies on basic eutectic and neareutectic Sn–Ag–Cu ternary alloys, namely,  $\text{Sn}_{95,80}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$  (at. %) ( $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$  wt. %) та  $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$  (at. %) ( $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$  wt. %). Doping of the Sn – Ag – Cu melt matrix with impurity elements can affect the reactions between the Sn-based solder and the

metal substrate, namely, increase or decrease the reaction rate; change the physical properties of new phases; to form additional reaction layers at the solder-substrate boundary. The addition of Co leads to better shear plasticity of the solders, reducing the frequency of brittle fractures, increasing the level of thermal fatigue and creep resistance, as well as reducing chipping at the interface during melting. Comprehensive studies of the structure and physicochemical properties have provided answers to some of these questions, as well as recommendations for improving soldering technologies.

The influence of small nanosized (up to 3 wt.%) impurities of cobalt on the electrical conductivity of the alloy  $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$  (at.%) was studied. It is shown that Co impurities affect the electrical conductivity, which gradually decreases with increasing cobalt content. The electrical conductivity data provide additional information on the effect of impurities on the structure and physicochemical properties of the metal matrix, which is important for understanding the microstructural transformations in the liquid state.

It is shown that small nanosized impurities of Ni (up to 1 wt.%) as an alloying element of the alloy  $\text{Sn}_{94,56}\text{Ag}_{4,14}\text{Cu}_{1,29}$  lead to relatively small changes in the conductivity values (up to 7%). A noticeable increase in electrical conductivity, which was observed with the addition of more than 1 wt. % Ni, due to changes in the microstructure associated with an increase in the number of intermetallic compounds in the alloy. The obtained results provided important information on the possibility of using these alloys as lead-free solders, as they showed that the addition of nanosized nickel particles does not impair the electrical properties of the solder, while, according to recent studies, the mechanical properties of brazed joints improve.

The effect of admixtures (up to 0.1 wt.%) of carbon nanotubes and nanotubes coated with Au nanoparticles on the microstructure of the contact layer formed during the interaction between the  $\text{Sn}_{95,8}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$  alloy with Cu, was studied. Au nanoparticles were coated to form a so-called "bridge" between the matrix metal alloy and the non-wettable carbon nanotubes.

It was found that minor impurities (up to 0.005 wt.%) of carbon nanotubes, both uncoated and Au-coated, slow down the growth of the intermetallic layer  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  in the contact layer. It was found that such a slowdown occurs due to the adsorption of nanoparticles on the grain surface during solidification.

It was revealed that the addition of impurities of carbon nanotubes does not significantly affect the change of electrical properties, which is important to ensure reliable electrical contact in composite materials for microelectronics while improving their mechanical properties. The volume fraction of porosity in composite solders with low amount of carbon nanotubes impurities and its influence on electrical conductivity, were calculated. The hysteresis of temperature dependences of electrical resistance in the range of melting-solidification temperatures is due to nonequilibrium solidification.

It was found that the addition of carbon nanotubes does not change significantly electrical properties, which is important to ensure reliable electrical contact in composite materials for microelectronics while increasing microhardness, tensile strength and shear of joints between alloy and copper base due to reduced average thickness of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . The volume fraction of porosity in composite solders with low amount of carbon nanotube impurities and its effect on resistivity were calculated. It was shown that the hysteresis of temperature dependences of electrical resistance in the melting- solidification range is due to nonequilibrium solidification, when melting and solidification cannot be considered as completely reverse processes.

The results of the influence of metal nanoparticles and carbon nanotubes on the structurally sensitive and mechanical properties of multicomponent tin-based alloys will improve the latest technologies for the manufacture of nanocomposite materials. Scientific results of the dissertation, improved methods of measuring physical and mechanical properties of investigated alloys and established patterns of their behavior have practical application in creating technologies for the production of materials for lead-free solders and the ability to purposefully control their structure and properties.

**Keywords:** eutectic alloys, nanoparticles, lead-free solders, carbon nanotubes, electrical conductivity, thermal conductivity, structure, microstructure.



## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у виданнях, індексованих Scopus та/або Web of Science

1. Plevachuk Yu. Study of non-equilibrium solidification region in  $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$  alloys with carbon nanotube admixtures by electrical resistivity measurements / Yu. Plevachuk, **O. Tkach**, P. Svec Sr., P. Svec // J. Phase Equilib. Diffus. – 2019. – Vol. 40, №1. – P. 86–92. **(Q1)**.
2. Dobosz A. Liquid metals in cooling systems: Experimental design of thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with Pb additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **O. Tkach**, T. Gancarz // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 281. – P. 542–548. **(Q1)**.
3. Dobosz A. The thermophysical properties of eutectic Ga–Sn–Zn alloy with In additions / A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **O. Tkach**, T. Gancarz // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol/271. – P. 942–948. **(Q1)**.
4. Plevachuk Yu. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un-coated and Au-coated carbon nanotubes on morphology of Cu/Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints / Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, **O. Tkach**, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik // Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2–6 July 2019: IEEE, 2019. – P. 722–725. **(Scopus)**.
5. Plevachuk Yu. Thermophysical properties of some liquid binary Mg-based alloys / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Pottlacher, A. Yakymovych, **O. Tkach** // J. Min. Metall. Sect. B-Metall – 2017. – Vol. 53(3). – P. 279–284. **(Q2)**.
6. **Ткач О.** Вплив наночастинок Ni на електропровідність сплаву  $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$  / О. Ткач, Ю. Плевачук, В. Склярчук, Ю. Кулик, Р. Серкіз, В. Дідух // Журнал фізичних досліджень. – 2020. – Т.24, № 3. – P. 3602 (6с.). **(Q4)**.

## Статті у фахових виданнях України

7. Склярчук В. Фізичні властивості евтектичного розплаву Ga–In–Cu / В. Склярчук, Ю. Плевачук, І. Штаблавий, Б. Соколюк, **О. Ткач** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2016. – Т.51. – С. 37–43.
8. Плевачук Ю. Вплив нанорозмірних частинок на електрофізичні властивості сплавів системи Ag–Cu–Sn / Ю. Плевачук, В. Склярчук, А. Якимович, **О. Ткач** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т.53. – С. 64–71.

## Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Ткач О.** Вплив наночастинок Co на електричні та механічні властивості системи Sn–Ag–Cu / О. Ткач, Ю. Плевачук // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2017.16–18.05.2017.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A12.
2. **Ткач О.** Вплив домішок вуглецевих нанотрубок на електрофізичні властивості сплавів на основі Sn / О. Ткач // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2018.15–17.05.2018.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A20.
3. **Ткач О.** Вплив напилених Au вуглецевих нанотрубок на взаємодію сплаву  $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$  з Cu / О. Ткач // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA–2019.14–16.05.2019.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – A19.
4. Plevachuk Yu. Nanocomposite SAC solders: the effect of adding un-coated and Au-coated carbon nanotubes on morphology of Cu/Sn–3.0Ag–0.5Cu/Cu solder joints / Yu. Plevachuk, A. Yakymovych, **O. Tkach**, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik // Proceedings 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON). 2–6 July 2019: IEEE, 2019. – P. 25 (стендова доповідь).

5. **Tkach O.** Influence of nano Ni additions on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu liquid alloys / O. Tkach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // XIV International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds. 22–26.09.2019.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P79.
6. **Tkach O.** Influence of Ni nanoparticles on structure-sensitive properties of Sn–Ag–Cu alloys / **O. Tkach**, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, R. Serkiz, Yu. Kulyk // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (eISPCS'20), 17–19.06.2020.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P. 48.
7. **Tkach O.** Electrical resistivity of  $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$  alloys, modified by nickel admixtures / O. Tkach, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, Y. Kulyk, R. Serkiz // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2020), 26–29.08.2020.: Book of Abstr. Lviv, Ukraine, – P. 229 (стендова доповідь).

#### **Статті, що додатково відображають наукові результати дисертації**

1. Dobosz A. Liquid metals in high temperature cooling systems: The effect of Bi additions for the physicochemical properties of eutectic Ga–Sn–Zn/ A. Dobosz, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, B. Sokoliuk, **O. Tkach**, T. Gancarz // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2019. –Vol. 64(2). – P. 404–411. **(Q1)**.