

платационные свойства покрытий и интенсифицировать процесс электролиза [3].

На основании результатов исследования физико-механических и эксплуатационных свойств определены оптимальный состав электролита и режимы электроосаждения композиционных никелевых покрытий.

### Литература

1. Программно-управляемый источник импульсного тока / А. М. Гиро, А. А. Глушков, С. А. Яцкевич // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: Респ. науч.-техн. семинар, 20–21 дек. 2012 г., Минск, Беларусь. – Минск, 2012. – С. 123–126.

2. О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке / В. М. Рудой [и др.] // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 566–570.

3. Влияние условий формирования на зародышеобразование нанокпозиционных никелевых покрытий / А. А. Хмыль [и др.] // Наноструктурные материалы-2012: Россия – Украина – Беларусь: материалы докл. III Междунар. науч. конф., 19–22 нояб. 2012 г., Санкт-Петербург, Россия. – СПб., 2012. – С. 258.

## ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ РАСПЫЛЯЕМЫХ МИШЕНЕЙ ZnO С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ P3Э

А. А. Шевченко<sup>1</sup>, В. М. Колешко<sup>2</sup>, А. В. Гулай<sup>3</sup>, В. А. Гулай<sup>4</sup>

*<sup>1</sup>Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь,  
тел.: (375 17) 293-98-01*

*<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск,  
Беларусь, тел.: (375 17) 293-93-25, e-mail: altaj@tut.by*

Материалы распыляемых керамических мишеней для формирования тонкопленочных сенсорных микронаносистем, полученные методом статического или импульсного прессования, представляют собой конгломерат зерен различного размера. Общей предпосылкой для изготовления высокопрочных мишеней и обес-

печения их долговечности является получение мелкозернистой структуры материала в сочетании с достаточно узким диапазоном распределения зерен по размерам и однородным распределением фаз. Такая микроструктура композиционных керамических материалов определяется параметрами исходных порошков, режимами формования и последующей термообработки распыляемых мишеней.

Поскольку от структуры материала зависит насыщение мишени газами, выделение их в вакуумной камере и в конечном итоге воспроизводимость процесса распыления и качество тонких пленок, изучению данного параметра уделяется особое внимание. Значительный интерес представляет исследование микроструктуры и свойств керамических мишеней оксида цинка, предназначенных для вакуумного распыления при получении сенсорных наноструктур. Одним из методов повышения качества тонких пленок ZnO является введение в состав распыляемых мишеней легирующих добавок соединений редкоземельных элементов (РЗЭ). В связи с этим возникает проблема изучения физико-механических характеристик распыляемых композиционных мишеней на основе оксида цинка с легирующими добавками соединений РЗЭ.

Исследованы процессы формования композиционных распыляемых мишеней на основе ZnO и режимы их термообработки в интервале температур 1000–1400 °С. В качестве микродобавок редкоземельных соединений выбирались оксиды и фториды РЗЭ в количестве до 5 мас.%. Статическое прессование экспериментальных образцов проводили как без использования связующего, так и со связующим (поливиниловый спирт) на прессе ZD-40 в интервале давлений 100–500 МПа. Керамические распыляемые мишени получали также методом импульсного прессования на воздухе с использованием бризантных взрывчатых веществ при давлении ~ 3–5 ГПа. Результаты исследования особенностей формования композиций на основе ZnO с микродобавками редкоземельных соединений представлены в табл. 1, структура формируемых керамических распыляемых мишеней показана на рис. 1.

Таблица 1. Зависимость плотности керамических мишеней от режимов их прессования

Материал мишени	Плотность мишени, г/см <sup>3</sup> , при давлении прессования, МПа			
	100 (стат.)	300 (стат.)	500 (стат.)	3000 (имп.)
ZnO – 1 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,12	3,21	3,36	4,55
ZnO – 5 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,95	3,10	3,30	4,49
ZnO – 5 % Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,93	2,98	3,21	4,51
ZnO – 4 % YF <sub>3</sub>	3,15	3,19	3,28	–
ZnO – 4 % H <sub>0</sub> F <sub>3</sub>	3,23	3,27	3,45	–
ZnO – 4 % ErF <sub>3</sub>	3,19	3,22	3,34	–

Анализ полученных результатов показывает, что с ростом давления статического прессования от 100 до 500 МПа относительная плотность прессовок возрастает примерно до 66% от теоретической. При давлении более 500 МПа происходят расслоение и растрескивание экспериментальных образцов керамических мишеней. Следует отметить, что без использования связующего (поливиниловый спирт) получить качественные экспериментальные образцы мишеней статическим прессованием не удастся. Импульсным прессованием с использованием бризантного взрывчатого вещества (аммонит 6ЖВ) формируются керамические со-

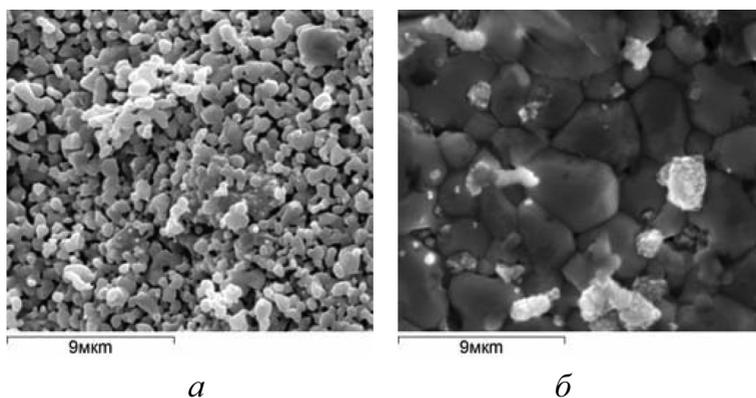


Рис. 1. Микроструктура материала мишеней ZnO–5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при разных режимах термообработки: *a* – 1000 °С 2 ч; *б* – 1300 °С 2 ч

ставы как на основе ZnO с легирующими добавками редкоземельных соединений, так и оксиды РЗЭ (иттрия, скандия, гадолиния) с относительной плотностью 79–83% от теоретической.

Для анализа данных о структуре формируемых мишеней использовались способы оптической и электронной микроскопии. Изготовление металлографических шлифов выполнялось с применением порошка  $Al_2O_3$  со средними размерами частиц 1–2 мкм. Для проведения количественного стереологического анализа использовались автоматический анализатор изображения «Минимаджискан» и универсальная программа «Гениас 26». Применяемый метод позволяет проводить исследование практически любых элементов структуры: зерен, включений, фаз и пор керамических мишеней. Обработка результатов измерения проводится по программе «Results», которая дает возможность статистического анализа получаемых данных (табл. 2, рис. 2).

В качестве основных параметров, необходимых для оценки структуры мишеней, определяются длина пор, их ширина и средний размер; длина, ширина, средний размер и площадь частиц; фактор и коэффициент формы (степень неравномерности). Результаты представляются как в виде цифровых данных, так и в виде гистограмм распределения исследуемых элементов по любому из измеряемых параметров. В частности, определяются среднее арифметическое, среднее геометрическое, среднее гармоническое, дисперсия выборки, среднеквадратичное отклонение выборки, дисперсия совокупности, относительная ошибка и ряд других статистических параметров.

**Таблица 2. Результаты стереологического анализа мишеней оксида цинка с легирующей добавкой оксида иттрия 5 мас.%**

Параметр структуры материала	Размер зерна		
	длина	ширина	средний габарит
Минимальное значение, мкм	0,1965	0,1776	0,1889
Максимальное значение, мкм	1,9650	1,4580	1,7120
Среднее арифметическое, мкм	0,5644	0,4704	0,5174
Среднее геометрическое, мкм	0,5229	0,4402	0,4822
Дисперсия выборки	0,0562	0,0325	0,0426
Асимметрия	1,6560	1,4320	1,5270

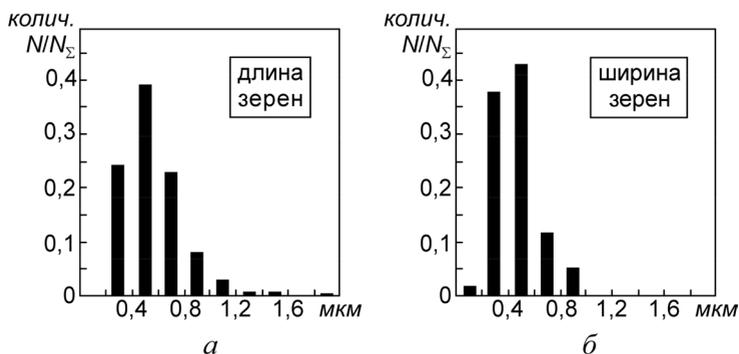


Рис. 2. Гистограммы распределения значений размеров зерен в материале формируемых мишеней ZnO–5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а – длина; б – ширина

Предметом анализа является один из эффективных методов представления структуры порошковых распыляемых мишеней в виде физического объекта с фрактальной структурой, получившего название «фрактальный кластер». Фрактальный кластер образуется в результате сцепления множества твердых частиц материала между собой. Этот процесс протекает при различных условиях, что отражается на свойствах образующегося кластера. Анализ свойств кластера при разных физических условиях является основой моделирования технологических процессов, при которых формируется тот или иной тип структуры пористого материала.

Одним из свойств фрактального кластера является то, что по мере его роста падает средняя плотность вещества в объеме, занимаемом кластером. Это связано с характером процесса образования такого кластера, например, при получении композиционных порошковых материалов. Так, если соединять большое число фрактальных кластеров, например, при прессовании порошка, то образуется кластер, который обладает фрактальными свойствами на относительно малых размерах и однороден при достаточно больших масштабах.

Свойство фрактальной системы можно представить как среднюю плотность кластера на расстоянии  $r$  от некоторой точки кластера. Если вокруг произвольной точки кластера провести

сферу радиусом  $r$ , то среднюю плотность материала кластера внутри этой сферы можно представить зависимостью  $\rho(r) = \text{const}/r^\alpha$ . Отсюда получается следующая связь между размером кластера  $R$  и числом частиц в нем  $N$  (или массой кластера):  $N \sim R^{D\beta}$ ,  $R \sim N^{1/\beta}$ ,  $\beta = 1/D_\beta$ . В качестве  $R$  может быть выбран размер фигуры заданной формы, которая ограничивает определенную область кластера (например, радиус сферы). В этом случае  $N$  является числом частиц кластера, находящихся внутри этой фигуры, или массой ограниченной области кластера.

При проведении анализа структуры распыляемых мишеней используются ниспадающие ветви гистограмм распределения частиц (пор) по размерам (длине, ширине, периметру, площади). Указанные ветви гистограмм перестраиваются в логарифмическом масштабе – в виде зависимости логарифма относительного числа частиц (пор) от логарифма их геометрического размера (рис. 3). Линейная аппроксимация полученной зависимости показывает, что для частиц и пор пригоден степенной закон распределения относительного числа структурных элементов  $n(d) = \Delta N/N$  по размерам  $d$   $n(d) \sim d^{-\alpha}$  (для пор  $\alpha = \alpha_c$ , для частиц  $\alpha = \alpha_p$ ). В свою очередь, степенной закон распределения структурных элементов дает основание вести речь о том, что на рассматриваемых масштабах структура керамической мишени характеризуется фрактальной геометрией.

Таким образом, проведены экспериментальные исследования распределения количества зерен в материале распыляемых

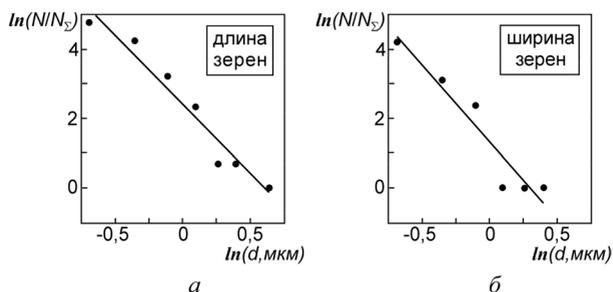


Рис. 3. Фрактальный характер распределения количества зерен в материале мишени ZnO–5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по размерам:  $a$  – длине;  $b$  – ширине

керамических мишеней по размерам. Исследования проводились при получении мишеней из микронанопорошка оксида цинка с легирующими добавками редкоземельных соединений. На основе проведенных исследований предлагается оценивать структуру распыляемых керамических мишеней по фрактальным параметрам. Фрактальная геометрия структуры керамических распыляемых мишеней анализируется по ниспадающим ветвям гистограмм распределения размеров зерен и пор в материале мишени. Фрактальный параметр в данном случае представляется как количественная характеристика структуры распыляемой мишени, наследовавшая свойства всех предшествующих этапов технологического процесса получения готового изделия.