

УДК 621.762

## ВЛИЯНИЕ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МИШЕНЕЙ ДЛЯ РАСПЫЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ZnO

А. А. Шевченко<sup>1,2</sup>, М. О. Степкин<sup>1</sup>, В. М. Колешко<sup>2</sup>, А. В. Гулай<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНУ «Институт порошковой металлургии»,  
ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь, e-mail: alexshev@tut.by  
<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Беларусь

*Представлены результаты исследований влияния фторидов редкоземельных элементов на микроструктуру и свойства мишеней для распыления тонких пленок на основе ZnO.*

**Введение.** Для получения многокомпонентных покрытий широко используются мишени, изготовленные различными методами из композиционных материалов, состоящих из нескольких компонентов, в том числе и керамических. Изготовить такие мишени достаточно сложно, а в ряде случаев и невозможно. Универсальными для этих целей являются методы порошковой металлургии. Преимущество таких методов заключается в возможности изготовления мишеней из композиций с любым количественным и качественным составом компонентов, в том числе и с таким, которое невозможно выдержать при любом другом методе [1].

Для практического применения мишеней, используемых для получения тонких пленок, необходимо добиваться, чтобы они сочетали в себе целый комплекс физических и механических свойств. Одним из путей улучшения их является прежде всего увеличение плотности материала, снижение общей пористости и значительное повышение трещиностойкости, а также создание мелкокристаллической микроструктуры с равномерным химическим составом. Управление этими характеристиками в процессе производства может быть осуществлено путем внесения различных легирующих добавок в исходный материал. В некоторых случаях легирование проводится также для улучшения отдельных параметров осаждаемых пленок.

В связи с этим целью данной работы является изучение микроструктуры и физико-механических свойств экспериментальных образцов мишеней на основе ZnO в зависимости

от технологических режимов изготовления и сохранения легирующих добавок.

**Объекты и методики исследования.** В качестве основы исходного материала для получения керамики для мишеней использовался порошок ZnO (производство Перу) с содержанием основного вещества 99,90%. Смешивание и измельчение порошка ZnO с легирующими добавками фторидов редкоземельных элементов (4 мас.%) проводили в планетарной шаровой мельнице САНД в течение 2 ч в этиловом спирте с халцедоновыми чашами и корундовыми мелющими шарами при скорости вращения 340 мин<sup>-1</sup> и соотношении масса порошка : масса шаров, равном 1 : 4.

Физико-химические свойства указанных легирующих добавок представлены в табл. 1 [2].

Таблица 1. Физико-химические свойства фторидных легирующих добавок к ZnO

Соединение	Цвет, состояние, кристаллическая форма	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °С
YF <sub>3</sub>	Ромбическая (α)	4,01	1155
	Гексагональная (β)		α → β 1077
ErF <sub>3</sub>	Розовая, моноклинная (α)	—	1146
	Гексагональная (β)		α → β 1117
HoF <sub>3</sub>	Желтая, ромбическая (α),	—	1140
	Гексагональная (β)		α → β 1070

Все указанные фториды имеют близкие температуры плавления, претерпевают аналогичное фазовое превращение, однако данных по плотности для ErF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub> в литературе нами не обнаружено. Согласно литературным данным [3–5], в интервале температур 600–900 °С происходит твердофазное взаимодей-

ствие компонентов исходной смеси с образованием оксифторидов. Установлено [3], что в процессе нанесения покрытий добавки фторидов выполняют функции фторирования, стабилизации и обескислороживания. Вследствие этого существенно улучшаются параметры покрытия. Они имеют очень высокую механическую прочность, низкий коэффициент рассеивания и высокую термическую устойчивость.

Микроструктуру спеченных керамик исследовали на электронном сканирующем микроскопе «TeScan». Микротвердость экспериментальных образцов определяли по ГОСТ 9450—76, а трещиностойкость — методом индентирования.

Образцы формовали на прессе ZD-40 при статическом давлении 200—1000 МПа с использованием в качестве связующего 12%-ного раствора поливинилового спирта. Часть образцов формовали взрывом без использования связующего по плоской схеме нагружения. Спекание проводили в камерной лабораторной электропечи ВТП 12/15 на воздухе в интервале температур 900—1400 °С в течение 2 ч [6].

**Результаты исследований и их обсуждение.** Для получения керамических изделий с высоким уровнем физико-механических свойств необходимо обеспечить выполнение многих условий, однако в том случае, когда химический состав материала задается, на первый план выходят три главных требования. Это, во-первых,

высокая активность порошка, проявляющаяся в его хорошей спекаемости, во-вторых, высокая плотность и равномерность его распределения по объему полуфабриката и, в-третьих, правильный выбор режима спекания, при котором формируется микроструктура, обеспечивающая высокие плотность, прочность, трещиностойкость и модуль функции Вейбулла керамики.

Комплексные физико-механические исследования позволяют получать достоверную информацию о керамике, которая с большим основанием дает возможность судить об ожидаемой ее работоспособности в условиях эксплуатации и формировать общие представления о действительном поведении при нагружении. Для таких комплексных исследований необходимо достаточное количество идентичных образцов, получаемых хорошо контролируемой технологией производства, а также требуется комплекс однотипного испытательного оборудования, обеспечивающего получение различных параметров керамики при равнозначных, достаточно низких погрешностях измерений.

В нашей работе исследовано влияние температуры спекания, типа легирующей добавки и метода получения на плотность, физико-механические свойства и микроструктуру экспериментальных образцов мишеней на основе ZnO (табл. 2, рисунок).

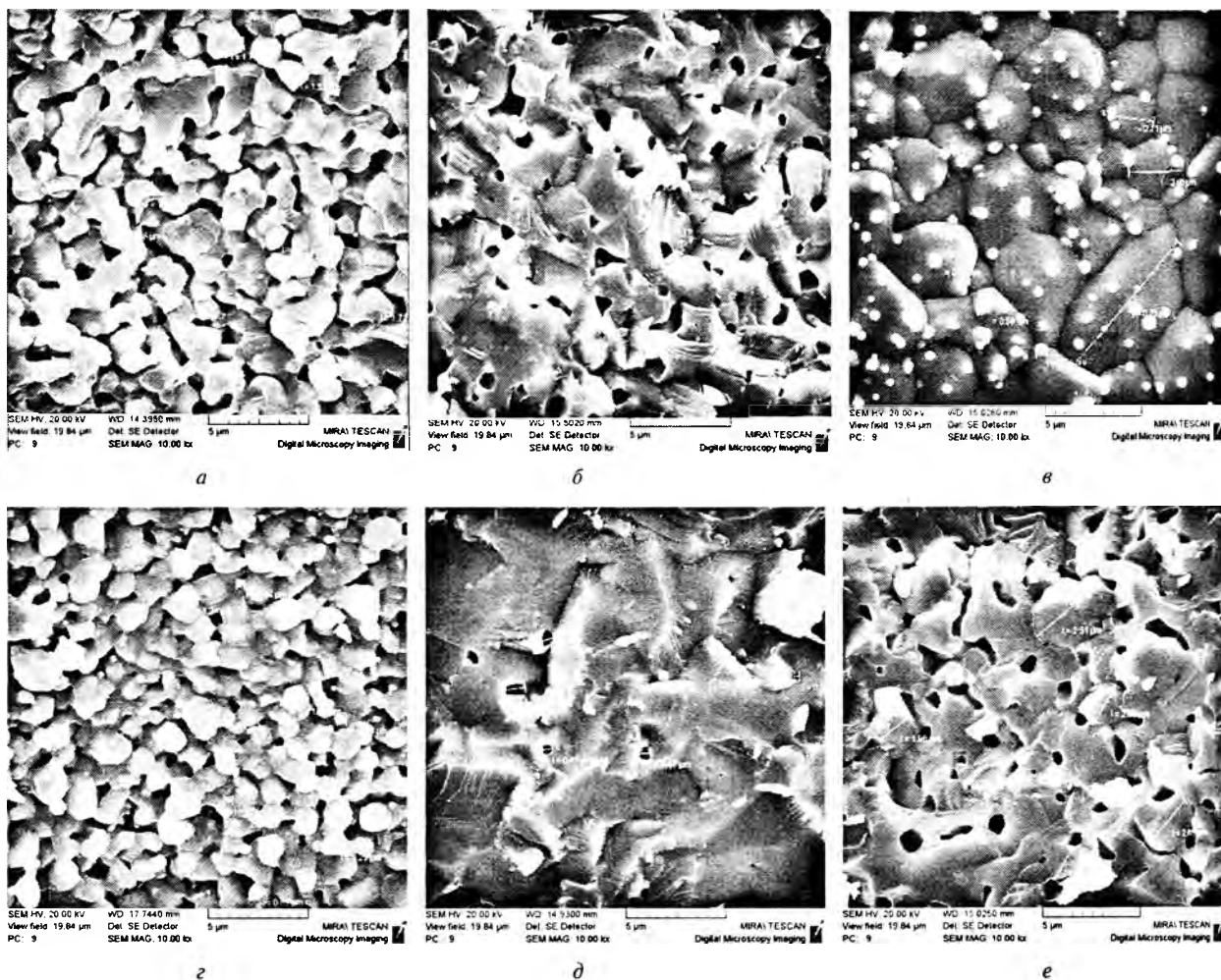
**Таблица 2.** Влияние температуры спекания, типа легирующей добавки и метода получения на плотность и физико-механические свойства экспериментальных образцов мишеней на основе ZnO

Состав материала	Режим получения	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Микротвердость НВ, ГПа	Трещиностойкость $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
ZnO	Статика + 1100 °С, 2 ч	5,26	1,43	1,4
ZnO	Статика + 1300 °С, 2 ч	5,46	1,60	1,5
ZnO	Взрыв + 1000 °С, 2 ч	5,55	2,06	3,0
ZnO—4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Взрыв + 1100 °С, 1 ч	5,46	2,55	2,5
ZnO—4% YF <sub>3</sub>	Статика + 1100 °С, 1 ч	3,90	1,49	1,2
ZnO—4% YF <sub>3</sub>	Статика + 1200 °С, 1 ч	4,68	2,18	1,4
ZnO—4% YF <sub>3</sub>	Статика + 1300 °С, 1 ч	5,24	2,28	1,7
ZnO—4% HoF <sub>3</sub>	Статика + 1100 °С, 1 ч	3,95	1,21	1,0
ZnO—4% HoF <sub>3</sub>	Статика + 1200 °С, 1 ч	4,61	1,47	1,3
ZnO—4% HoF <sub>3</sub>	Статика + 1300 °С, 1 ч	5,17	2,01	1,7
ZnO—4% ErF <sub>3</sub>	Статика + 1100 °С, 1 ч	4,15	1,63	1,3
ZnO—4% ErF <sub>3</sub>	Статика + 1200 °С, 1 ч	4,92	2,23	1,5
ZnO—4% ErF <sub>3</sub>	Статика + 1300 °С, 1 ч	5,31	2,30	1,8

Анализ табл. 2 показывает, что максимальную плотность имеют образцы, спрессованные с использованием энергии взрыва, а также образцы с легирующими добавками фторидов, спеченные при 1300 °С. Причем среди легирующих фторидов максимальную плот-

ность имеют образцы с добавкой фторида эрбия.

Максимальную микротвердость (более 2 ГПа) и трещиностойкость (более 2,5 МПа·м<sup>1/2</sup>) также имеют образцы, полученные с использованием энергии взрыва. Микротвердость образцов на



Влияние температурной обработки на воздухе и типа фторидной легирующей добавки к ZnO на микроструктуру образцов мишеней, полученных статическим прессованием: *a* — ZnO—4% HoF<sub>3</sub> (статика + 1100 °С, 1 ч); *б* — ZnO—4% HoF<sub>3</sub> (статика + 1200 °С, 1 ч); *в* — ZnO—4% HoF<sub>3</sub> (статика + 1300 °С, 1 ч); *г* — ZnO—4% ErF<sub>3</sub> (статика + 1100 °С, 1 ч); *д* — ZnO—4% ErF<sub>3</sub> (статика + 1300 °С, 1 ч); *е* — ZnO—4% YF<sub>3</sub> (статика + 1200 °С, 1 ч)

основе оксида цинка с легирующими добавками фторидов, полученных статическим методом с последующим спеканием (1300 °С, 1 ч) находится в пределах 2—2,3 ГПа, а трещиностойкость — 1,7—1,8 МПа·м<sup>1/2</sup>, причем максимальной микротвердостью и трещиностойкостью обладают наиболее плотные образцы с легирующими добавками фторидов эрбия и иттрия.

Следует отметить, что микротвердость ZnO по сравнению с другими оксидными керамическими материалами (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>) не высокая. Однако полученные значения HV выше, чем указанные в литературе ~в 1,3—1,8 раза [2, 7], коэффициент трещиностойкости  $K_{1C}$  выше в 2,0—2,5 раза. Более высокие значения микротвердости и коэффициента трещиностойкости, чем у других авторов, обусловлены использованием ультрадисперсных порошков и взрывного метода нагружения, который создает высокую плотность дислокаций.

Эволюция микроструктуры полученных экспериментальных образцов на основе ZnO в зависимости от режимов изготовления и типа легирующей фторидной добавки приведена на рисунке.

Как следует из рисунка, после спекания при 1100 °С, 1 ч для керамики состава ZnO—4% HoF<sub>3</sub> начинается процесс припекания кристаллов, образуется каркасная структура. Размер кристаллитов составляет 1,2—1,8 мкм, а размер пор, связанных друг с другом и протяженных, — около 0,5 мкм. С ростом температуры спекания до 1200 °С пористость образца уменьшается, наблюдается рост размера кристаллитов, размер пор достаточно равномерно распределенных по объему образца составляет 0,5—0,6 мкм. При температуре 1300 °С процесс спекания завершается. Формируется практически беспористая структура с размером кристаллов 2—3 мкм. Легирующая добавка на основе

гольмия (светлые пятна) равномерно распределена по объему, преимущественно по границам кристаллитов. Ее размер составляет 0,5—0,6 мкм. Эти данные были подтверждены МРСА.

Аналогичные закономерности наблюдались с ростом температуры до 1300 °С для состава ZnO—4% ErF<sub>3</sub>. Однако для данного состава при 1300 °С уже наблюдаются крупные кристаллиты с отдельными внутризеренными порами (0,5—0,6 мкм). Вероятно, при такой температуре для данного состава уже начинается процесс интенсивной собирательной рекристаллизации (рисунок, д). Для состава ZnO—4% YF<sub>3</sub> при 1200 °С процесс рекристаллизации

еще не начался (рисунок, е). Размер кристаллитов составляет 1—2 мкм, размер многочисленных пор ~0,5—0,6 мкм.

**Заключение.** В процессе выполнения данной работы исследовано влияние фторидных легирующих добавок на плотность, микроструктуру и физико-механические свойства экспериментальных образцов мишеней для получения тонких пленок. По результатам проведенных исследований изготовлены мишени с различными легирующими добавками в виде дисков и пластин размером до 125 мм.

*Работа выполнена в рамках ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.05.*

### Литература

1. **Koleshko, V. M.** Fluoride Compound Targets for the Sputter Deposition of Thin Films of High-T<sub>c</sub> Superconductors / V. M. Koleshko, Shevchenok A. A., Gulay A. V., Zhgun A. A. // *Technical Physics Letters*. — 2006. — V. 32, N 2. — P. 158—160.
2. **Ефимов, А. И.** Свойства неорганических соединений: Справ. / А. И. Ефимов и др. — Л.: Химия, 1983. — С. 392.
3. **Бамбуров, В. Г.** Термическая устойчивость EuF<sub>3</sub> в вакууме / В. Г. Бамбуров, А. С. Виноградова-Жаброва // *Неорганические материалы*. — 1977. — Т. 38, № 1. — С. 175—176.
4. **Вьюнов, О. И.** Влияние фтора на микроструктуру и электрофизические свойства керамики на основе титаната бария / О. И. Вьюнов, А. Г. Белоус, Л. Л. Коваленко, В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин // *Неорганические материалы*. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1477—1481.
5. **Зинченко, В. Ф.** Поведение материалов и покрытий на основе фторидов металлов в экстремальных условиях / В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин, О. Г. Еремин и др. // *Материалы и покрытия в экстремальных условиях: Тр. Междунар. конф. (18—22 сент. 2006 г., Жуковка, Крым)*. — Жуковка, 2006. — С. 134.
6. **Шевченко, А. А.** Микроструктура и свойства керамики на основе ZnO / А. А. Шевченко, А. Р. Лученок, В. В. Козловский, А. В. Казак // *Порошковая металлургия: Сб. науч. тр.* — 2007. — Вып. 30. — С. 150—155.
7. **Физико-механические свойства окислов:** Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. — 472 с.

### INFLUENCE OF RARE-EARTH FLUORIDE ELEMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF TARGETS FOR SPUTTERING ON THE BASIS ZnO

A. A. SHEVCHENOK, M. O. STEPKIN, V. M. KOLESCHKO, A. V. GULAY

<sup>1</sup>SSI «Powder Metallurgy Institute», Minsk, Belarus  
<sup>2</sup>Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus

Results of research on influence of rare-earth fluoride elements on the microstructure and properties of targets for sputtering on the basis ZnO are presented.