

Оптимальным составом, обеспечивающим минимальную интенсивность изнашивания клеевых покрытий, является состав, включающий в себя 2/3 В₄С и 1/3 ТаВ.

Нет строгой корреляции между твердостью и интенсивностью изнашивания покрытий после лазерного легирования клеевых покрытий. Это говорит о том, что упрочнение происходит не только за счет увеличения карбидоборидной фазы, но и за счет упрочнения матрицы.

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА ПРИ ВАКУУМНОМ РАСПЫЛЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ

КОЛЕШКО В.М., ГУЛАЙ А.В.,
ШЕВЧЕНОК А.А., АНДРЕЕВ М.А., ГУЛАЙ В.А.

*Белорусский национальный технический университет, г. Минск,
Беларусь, тел.: +375 17 293 91 85, e-mail: altaj@tut.by*

Керамика на основе микро-нанопорошков оксида цинка является привлекательным материалом для получения многослойных сенсорных систем, основанных на использовании диэлектрических и пьезоэлектрических свойств тонких пленок. Формирование тонких пленок с приемлемыми электрофизическими свойствами осуществляется путем вакуумного распыления керамических мишеней оксида цинка, легированных соединениями редкоземельных элементов (РЗЭ).

В связи с вышеизложенным представляет значительный интерес исследование физико-механических свойств порошков оксида цинка и редкоземельных соединений, параметров формируемых на их основе керамических мишеней, а также процесса вакуумного распыления мишеней при получении тонких пленок. Важным представляется изучение характеристик тонких пленок оксида цинка с микродобавками соединений РЗЭ как активных элементов сенсорных микро-наноструктур.

Изучение основных свойств исходных порошков соединений, используемых для получения керамических материалов, позволяет обоснованно подходить к выбору со-

става смесей, режимов формирования распыляемых мишеней, а также правильно интерпретировать получаемые результаты исследования характеристик мишеней и тонких пленок. С учетом этого исследованы элементный состав, форма и морфология поверхности частиц исходных порошков, а также проанализировано распределение частиц по размерам.

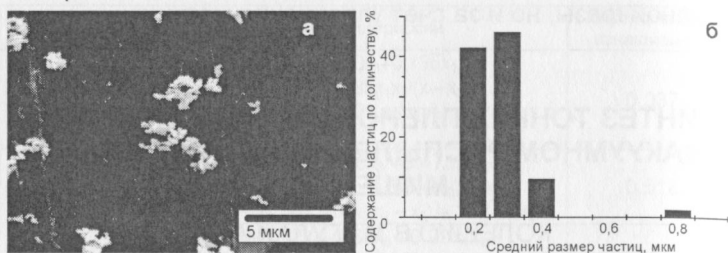


Рис. 1. Форма частиц порошка оксида цинка (а) и гистограмма распределения их среднего размера (б)

В порошке оксида цинка технической чистоты (марки чда) содержание цинка – 80,3%, кислорода – 19,7% по массе (суммарное содержание примесей не превышает 0,2% по массе). Частицы оксида цинка имеют продолговатую форму: длина 0,2–0,5 мкм, ширина 0,2–0,4 мкм, фактор формы $\sim 0,85$, значение удельной поверхности равно $2,3 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 1).

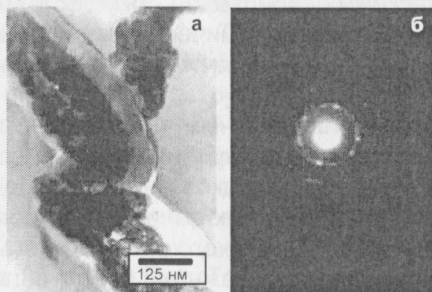


Рис. 2. Форма частиц порошка фторида иттрия (а) и его электронограмма (б) (просвечивающая электронная микроскопия)

Размер частиц микродобавок соединений редкоземельных элементов, например оксида и фторида иттрия, лежит в пределах 0,5–4 мкм, средний размер частиц составляет около 1 мкм, тип кристаллов близок к равноосному, причем

для порошка фторида иттрия характерно образование конгломератов из мелких частиц (рис. 2). Смешивание и гомогенизацию порошков проводили в планетарной шаровой мельнице «САНД» с корундовыми шарами и халцедоновыми чашами при скорости вращения последних 340 мин^{-1} в этиловом спирте в течение 2 ч при соотношении массы порошка к массе шаров 1:4. После помола удельная поверхность порошка оксида цинка составила $5,5 \text{ м}^2/\text{г}$, а композиции оксид цинка–оксид иттрия (1% по массе) – $\sim 4,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Распыляемые мишени, используемые для получения тонких пленок, должны сочетать в себе целый комплекс физических и механических свойств, формирование которых происходит на всех стадиях технологического цикла. Одним из путей улучшения свойств мишеней является, прежде всего, увеличение плотности материала, снижение общей пористости и значительное повышение трещиностойкости, получение мелкокристаллической структуры и равномерного химического состава.

Статическое прессование распыляемых мишеней проводили на прессе ZD-40 в интервале давлений 100–500 МПа, а также осуществляли взрывное прессование на воздухе бризантными взрывчатыми веществами (давление $\sim 3\text{--}5 \text{ ГПа}$). Спекание выполняли в камерной лабораторной электропечи ВТП 12/15 на воздухе в интервале температур $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Оптимальными функциональными свойствами обычно обладает мелкокристаллическая высокоплотная керамика. Поэтому перед спеканием прессовок из порошков добиваются максимально возможной степени уплотнения. В этом случае высокая плотность позволяет проводить процессы спекания при относительно низких температурах, исключая существенное укрупнение зерна.

Поэтому в работе проведены эксперименты по взрывному компактированию по плоской схеме нагружения ($P \sim 4 \text{ ГПа}$) порошков оксида цинка без использования связующего и предварительного гранулирования. Эти экспериментальные образцы имели максимальную плотность после прессования ($\rho_{\text{отн.}} \sim 83\text{--}87\%$). Причем метод получения порошка, его фазовый состав, дисперсность и степень

агломерации слабо влиял на конечную плотность компактов. Решающую роль в этом играли параметры взрывного нагружения (тип и масса взрывчатого вещества и схемы нагружения).

Исследованы особенности спекания на воздухе экспериментальных образцов на основе ZnO, полученных различными методами. С ростом температуры спекания от 1000 до 1300 °С плотность (относительная плотность) спрессованных статическим методом образцов из ультрадисперсного порошка ZnO возрастала с 4,82 г/см³ (85%) до 5,46 г/см³ (96%). Плотность образцов из композиционных порошков с добавкой Y₂O₃ составляла соответственно 5,42 г/см³ (ZnO + 1% Y₂O₃ по массе) и 5,28 г/см³ (ZnO + 5% Y₂O₃ по массе).

Все образцы на основе ZnO с легирующими добавками, спрессованные взрывным методом, даже после спекания на воздухе при температуре 1000 °С, имели относительную плотность 98–99%. Такие высокие значения плотности очень важны для мишеней, что существенно упрощает методы их крепления и охлаждения, а также в дальнейшем это определяет свойства осажденных пленок, скорости их роста, скорости откачки вакуумной системы. Проведена оценка физико-механических свойств экспериментальных образцов, полученных в различных режимах (табл. 1).

Таблица 1.

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

Состав материала	Режим получения	Плотность, ρ, г/см ³	Микротвердость, H _v , ГПа	Трещиностойкость, K _{1с} , МПа·м ^{1/2}
ZnO	стат. + 1100 ⁰ С, 2 ч	5,26	1,43	1,4
ZnO	стат. +1300 ⁰ С, 2 ч	5,46	1,60	1,5
ZnO	взр.+1000 ⁰ С, 2 ч	5,55	2,06	3,0
ZnO+4% Y ₂ O ₃	взр.+1100 ⁰ С, 1 ч	5,46	2,55	2,5
ZnO+4% YF ₃	стат. +1300 ⁰ С, 1 ч	5,24	2,28	1,7
ZnO+4% HoF ₃	стат. + 1300 ⁰ С, 1 ч	5,17	2,01	1,7
ZnO+4% ErF ₃	стат. + 1300 ⁰ С, 1 ч	5,31	2,30	1,8

Полученные значения H_v выше, чем указанные в литературе примерно в 1,3–1,8 раза, а коэффициента 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.

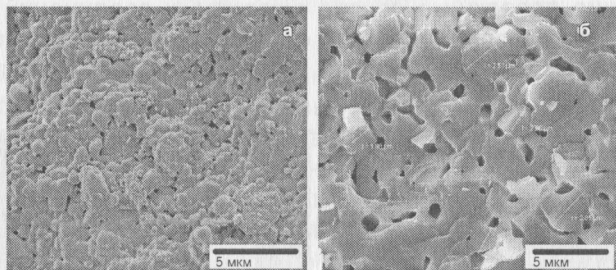


Рис. 3. Микроструктура распыляемых мишеней: а – $ZnO + 4\% Y_2O_3$, взрывное прессование, спекание при $1100^\circ C$ 1 час; б – $ZnO + 4\% YF_3$, статическое прессование, спекание при $1200^\circ C$ 1 час

С использованием сканирующего электронного микроскопа TeslaScan исследованы микроструктуры полученных экспериментальных образцов на основе ZnO в зависимости от режимов изготовления и содержания легирующей добавки (рис. 3). Установлено, что уже на стадии прессования взрывом формируется достаточно плотная мелкодисперсная структура. Наблюдается как измельчение, так и частичное припекание некоторых исходных частичек ZnO друг к другу, что косвенно свидетельствует о кратковременном разогреве областей межчастичных контактов до температур $\sim 1000^\circ C$.

Показано, что температуры спекания $1000^\circ C$ недостаточно для формирования плотной структуры экспериментальных образцов $ZnO + 1\% Y_2O_3$ по массе, спрессованных статическим методом. В то же время для данного состава, полученного взрывным компактированием, такой температуры достаточно для завершения процесса спекания. Наличие легирующей добавки Y_2O_3 1–5% по массе затормаживает процесс спекания ZnO при $1000^\circ C$, причем увеличение содержания легирующей добавки до 5% Y_2O_3 незначительно увеличивает пористость спеченных при $1000^\circ C$ образцов.

Изучена эволюция микроструктуры мишеней с добавкой 4% (по массе) легирующих фторидов (эрбия, гольмия и иттрия) в интервале 1100–1300 °С. Показано, что при температуре 1300 °С процесс спекания указанных составов с добавками фторидов завершается. Формируется практически беспористая структура с размером кристаллов 2–3 мкм. Легирующие добавки на основе фторидных соединений РЗЭ равномерно распределены по объему, преимущественно по границам кристаллитов, а их размер составляет 0,5–0,6 мкм.

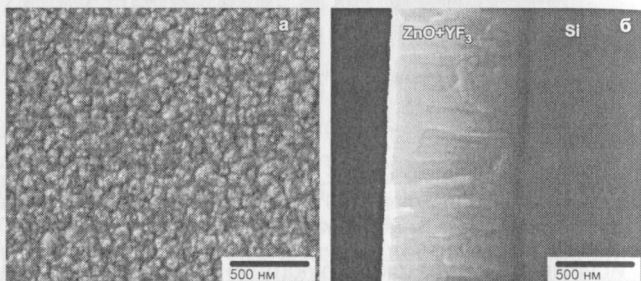


Рис. 4. Морфология поверхности (а) и излома (б) тонких пленок оксида цинка с микродобавками редкоземельных соединений

По результатам проведенных исследований изготовлены мишени с различными легирующими добавками в виде дисков и пластин размером до 150 мм, предназначенных для вакуумного распыления при получении тонких пленок. В частности, получены тонкие пленки (толщина пленок 50–900 нм) оксида цинка с добавками оксидов и фторидов иттрия, диспрозия, эрбия на подложках из кремния ориентации (111) методом магнетронного распыления мишени на постоянном токе. Результаты исследования микрорельефа и излома получаемых тонкопленочных образцов методом растровой электронной микроскопии показали, что формируемые пленки имеют столбчатую структуру (рис. 4).