

УДК 621.791.75

КЕРАМИЧЕСКИЕ ФТОРИДНЫЕ МИШЕНИ ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ, ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ПОЛУСУХОГО ПРЕССОВАНИЯ С ВАКУУМНЫМ УПЛОТНЕНИЕМ

**Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. БОЙКО,
Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, Д. И. БЕЛЫЙ, А. В. ПАВЛЕНКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Введение

Композиционные наноматериалы, состоящие из металлических наночастиц, инкорпорированных в диэлектрическую матрицу, имеют широкие перспективы применения в связи с установленными высокими значениями магниторезистивного эффекта и усилением магнитотермоэлектрического эффекта в наногранулированных композитах ферромагнитный металл-диэлектрик [1]–[3].

К настоящему времени в подобных системах определены основные механизмы магнитотранспорта в широком диапазоне концентраций металлических наночастиц и температур (прыжковый, туннельный, до порога перколяции, и металлический) [4]–[8]; также описано явление усиления магниторезистивного эффекта за счет частичного окисления металлических наночастиц и тем самым создания структуры типа «ядро-оболочка», приводящего к сохранению суперпарамагнитного состояния нанокompозитов даже при низких температурах [6]. Имеется мнение, что использование в качестве диэлектрической матрицы тугоплавких фторидов металлов может привести к значительному улучшению магниторезистивных характеристик нанокompозитов [9].

Фторидные мишени широко используются в процессах нанесения композиционных наноструктурированных пленок в магнетронных напылительных системах [10]–[13]. Одним из перспективных направлений получения композиционных пленок магнитодиэлектриков является магнетронное напыление с использованием двух мишеней – металлической и керамической фторидной.

В статье [9] описан новый вариант получения композиционных пленок Ni/MgF₂ с узким интервалом распределения наночастиц Ni в матрице из фторида магния. Пленки Ni были осаждены на подложку из кварца, предварительно покрытую тонким слоем MgF₂ (50 нм). Осажденный слой Ni покрывался тонкой пленкой MgF₂ из распыляемой объемной мишени.

Свойства мишеней в значительной степени зависят от свойств исходного материала, его физико-химических, структурных и физико-механических параметров.

Целью настоящей работы является поиск составов и разработка способов получения керамических материалов на основе тугоплавких фторидов кальция и магния для формования мишеней вакуумных напылительных систем, установление влияния технологических факторов на структуру, химический состав и геометрию экспериментальных образцов мишеней.

Материалы и методика исследований

В качестве основного материала мишеней были выбраны фториды кальция (CaF₂) квалификации Ч (ТУ 6-09-5335–88 РЕАХИМ) и магния (MgF₂) квалификации Ч (ГОСТ 7204–54 РЕАХИМ). Процесс формования мишеней проводили с использо-

ванием метода одноосного прессования с последующей сушкой на воздухе в сушильном шкафу и термообработкой в муфельной печи проводили по технологической схеме (рис. 1).

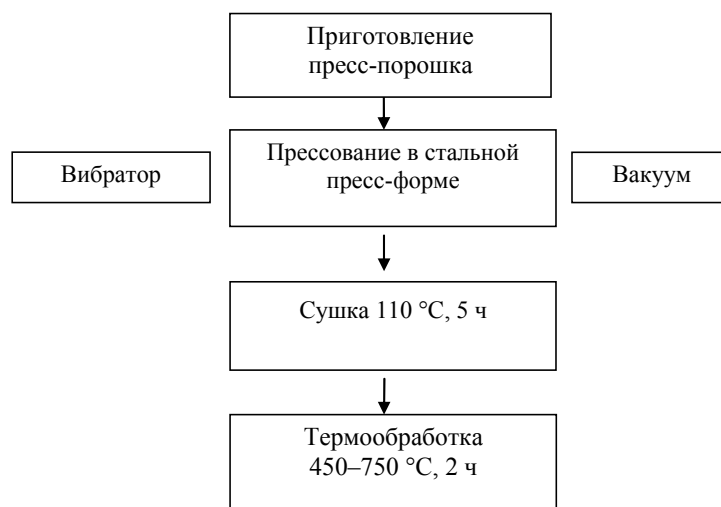


Рис. 1. Общая схема получения мишеней на основе фторидов кальция и магния

Вначале порошки растирали в ступке всухую или с добавлением дистиллированной воды, далее порошки помещали в стальную пресс-форму. Одноосное прессование макетных заготовок в форме дисков диаметром 100 мм, толщиной 5–6 мм и брусков с размерами $150 \times 25 \times 10$ мм осуществляли на гидравлическом прессе П-6 с усилием прессования $150\text{--}250 \text{ кгс/см}^2$, уплотнение порошка внутри пресс-формы производили с помощью вибратора (частота 50 Гц).

Вакуумируемая пресс-форма представляет собой разборную конструкцию, состоящую из матрицы, пуансона, нижнего кольца и центральной вставки. Пресс-форма опирается на кольцевую вакуум-плотную резиновую прокладку, утопленную до половины высоты в подставку, в которой имеется канал для откачки воздуха из загружаемой порошком кольцевой полости матрицы (рис. 2).

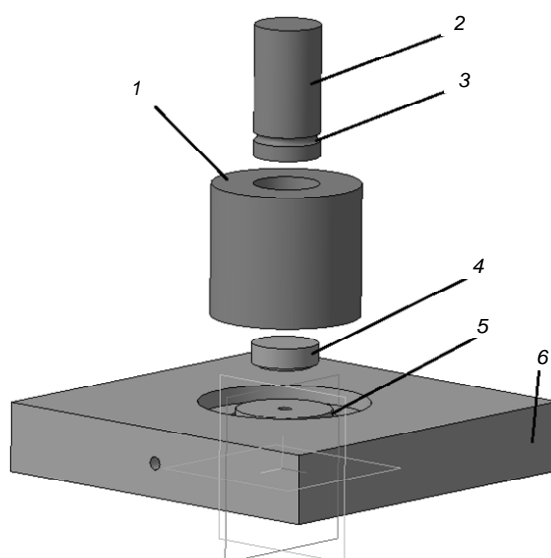


Рис. 2. 3D-изображение пресс-формы для получения дисковых заготовок:

1 – матрица; 2 – пуансон; 3 – уплотнительное кольцо «матрица–пуансон»;
4 – прокладка; 5 – нижнее уплотнительное кольцо; 6 – подставка с вакуумным выводом

Скорость движения поршня прессы не должна быть слишком высока, так как при этом может происходить захват заготовкой воздуха, не успевшего вытесниться в окружающую среду, что снижает плотность заготовки и приводит к ее последующему разрушению.

Сушку образцов проводили после извлечения заготовок из пресс-формы в сушильном шкафу при температуре 110 °С, длительность процесса – 5 ч. Термообработку в муфельной печи СНОЛ 1.6,2.5,1/13 проводили при температурах $T = 450\text{--}750$ °С, скорость подъема температуры – 200°/ч, выдержка при максимальной температуре – 2 ч. Режимы термообработки и свойства полученных керамических образцов приведены в таблице.

Режимы термообработки и свойства полученных образцов

Состав	Температура термической обработки, °С	Добавление H ₂ O	Давление прессования, кгс/см ²	Прочность на изгиб, МПа	Примечание
MgF ₂	20	нет	200	–	Расслоение
CaF ₂	20	нет	250	2,0	Недостаточная прочность
MgF ₂	110, 5 ч	нет	100	5,0	Недостаточная прочность
CaF ₂	110, 5 ч	нет	250	6,0	Недостаточная прочность
MgF ₂	450, 2 ч	2 %	150	10,0	Прочный
MgF ₂	550, 2 ч	нет	200	12,0	Прочный
MgF ₂	750, 2 ч	нет	200	7,0	Прочный

Измерения микротвердости по Виккерсу (HV) серии образцов уплотненной керамики MgF₂ и CaF₂ проводили с помощью цифрового микротвердомера DM8 S.N 117, для чего были изготовлены серии образцов в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Анализ фазового состава определяли с помощью дифрактометра ДРОН-7, излучение CuK α ($\lambda = 0,15418$ нм), Ni фильтр. Фазовый анализ осуществляли с использованием базы данных JC PDS Database (International Center for Diffraction Data PA, 2001).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 и 4 приведены рентгенограммы образцов MgF₂ и CaF₂, высушенных при 110 °С.

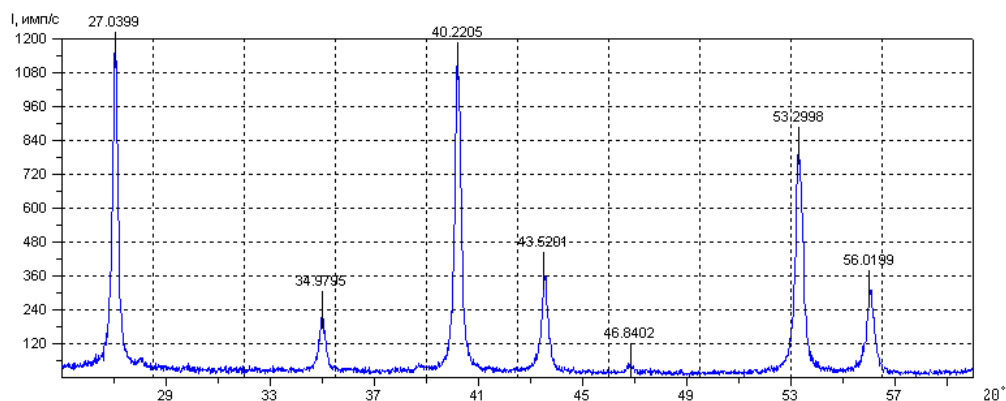


Рис. 3. Дифрактограмма образца MgF₂, термообработка 110 °С, длительность обработки – 5 ч

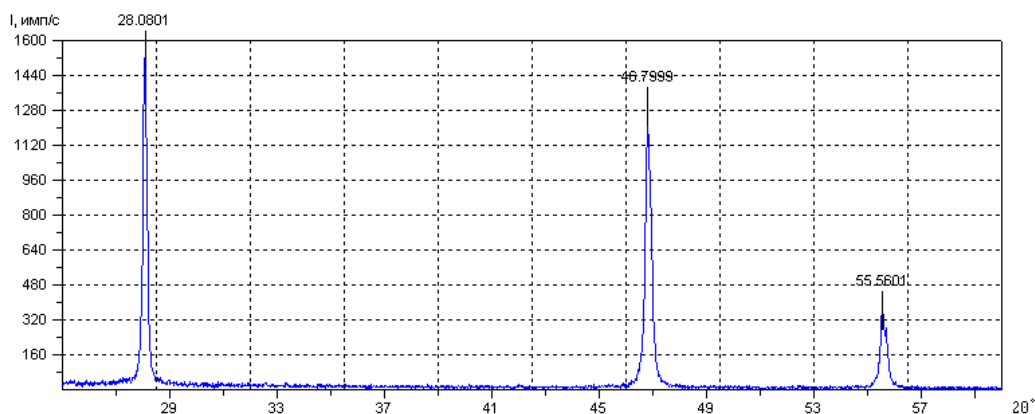


Рис. 4. Дифрактограмма образца CaF_2 , термообработка 110 °С, длительность обработки – 5 ч

Из рентгенограмм видно, что сформированные образцы практически полностью соответствуют фазовому составу исходных порошков – синтетическому фториду магния тетрагональной формы (а: 4,623; с: 3,052, карточка 06-0290 JCPDS1996) и синтетическому фториду кальция кубической формы (а: 5,463, карточка 35-0816 JCPDS1996).

В связи с низкой прочностью и недостаточной гидролитической устойчивостью образцов из фторида кальция дальнейшие эксперименты проводились на образцах из MgF_2 . На рис. 5 приведены рентгенограммы фторида магния, обработанного при температурах 550, 650 и 750 °С.

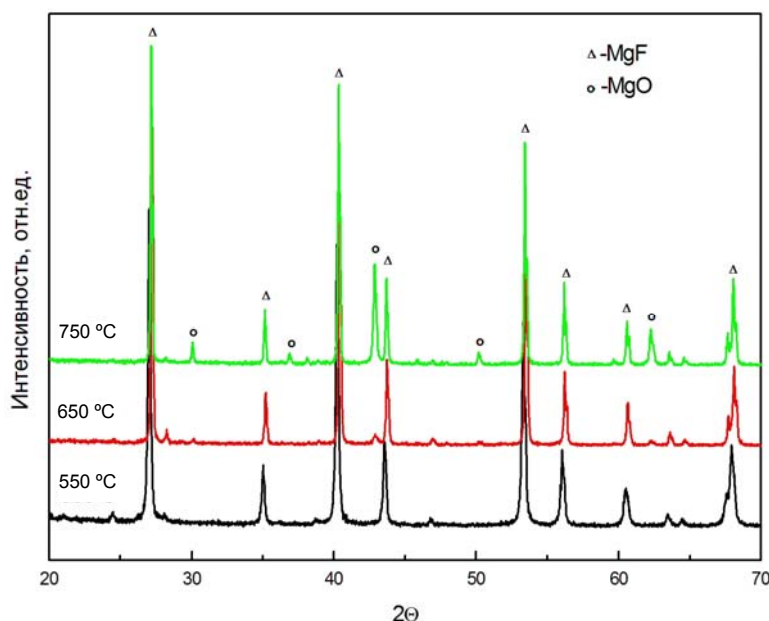


Рис. 5. Дифрактограммы заготовки мишени из MgF_2

При рассмотрении рентгенограмм видно, что при температуре выше 550 °С начинает формироваться оксидная фаза магния на поверхности зерен фторида магния, причем она усиливается при температуре 650 °С и является промежуточной, а при более высоких температурах на поверхности зерен формируется MgO кубической формы (дополнительные пики в области $2\theta \sim 29, 37, 42$ карточка 30-0794 JCPDS1996). Таким образом на поверхности зерен происходит окисление фторида магния до оксида,

через промежуточную фазу, что приводит к снижению прочности заготовки на изгиб от максимальной 12 МПа до 7 МПа при температуре 750 °С (см. таблицу).

Анализируя зависимость микротвердости материала мишеней из фторида магния в зависимости от температуры термообработки (рис. 6) видно, что при повышении температуры термообработки от 450 до 550 °С происходит монотонный рост микротвердости, а следовательно, и прочности материала заготовки, а наиболее прочные заготовки мишеней химического состава MgF_2 формируются при прокаливании при температуре 550 °С. При дальнейшей термообработке происходит резкое уменьшение микротвердости и разупрочнение материала заготовок, скорее всего за счет формирования на поверхности зерен фторида магния рыхлого слоя его оксида. Таким образом, оптимальной температурой термообработки заготовок мишеней на воздухе, при которой еще не происходит окисление кристаллов фторида магния и образование кислородсодержащих фаз, является температура прокаливании заготовок 550 °С.

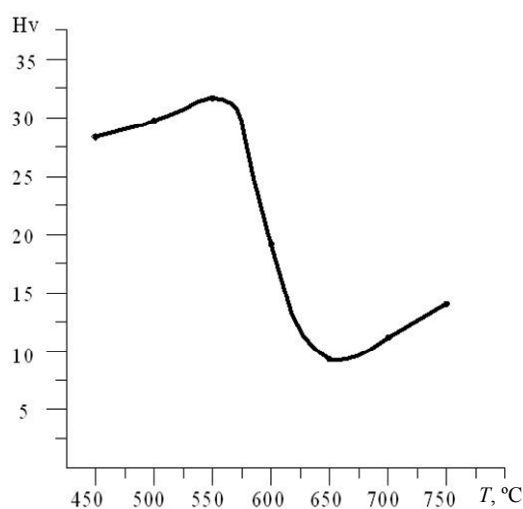


Рис. 6. Зависимость микротвердости материала мишеней из MgF_2 от температуры термообработки

В результате проведенных исследований оптимизированы этапы термообработки заготовок мишеней и получены макетные образцы мишеней реальных размеров (рис. 7).

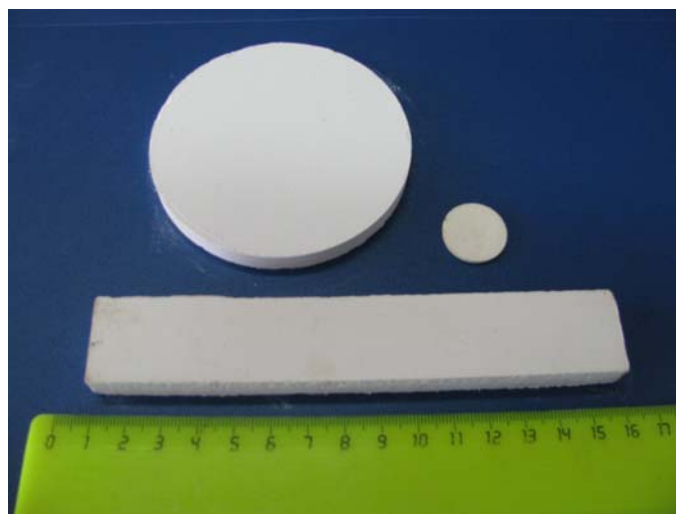


Рис. 7. Заготовки мишеней из MgF_2

Заключение

1. Проведена оптимизация процесса формования пластинчатых (в форме бруска) и дисковых заготовок мишеней из фторидов кальция и магния с использованием метода полусухого прессования с последующей термообработкой заготовок в интервале 450–750 °С.

2. Установлена зависимость микротвердости материала мишеней из фторида магния от температуры термообработки. Проведен рентгенофазовый анализ серии образцов. Показано, что наиболее прочные заготовки мишеней химического состава MgF_2 формируются при температуре прокаливания 550 °С. При дальнейшей термообработке происходит разупрочнение материала заготовок за счет формирования на поверхности зерен фторида магния – пленки оксида магния через промежуточные фазы.

Литература

1. Imry, Y. In *Nanostructures and Mesoscopic Systems* / Y. Imry, W. P. Kirk and M. A. Reed // Academic, New York, 1992. – P. 11.
2. Ziese, M. In *Lecture Notes in Physics* / M. Ziese and M. J. Thornton // *Spin Electronics*, Springer. – 2000.
3. Impedance and magnetization of CoFeZr nanoclusters embedded into alumina matrix / A. M. Saad [et al.] // *J. All. Comp.* – 2006. – Vol. 423. – P. 186–180.
4. Characterization of $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposite films applicable as spintronic materials / A. Saad [et al.] // *Phys. Stat. Sol.* – 2006. – Vol. 3, № 5. – P. 1283–1290.
5. Structure and magnetic properties of nanogranular composites CoFeZr-alumina / A. M. Saad [et al.] // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 14. – P. 14–34.
6. FeCoZr- Al_2O_3 granular nanocomposite films with tailored structural, electric, magnetotransport and magnetic properties / J. A. Fedotova [et al.] // in “*Advances in Nanoscale Magnetism*”, Chapter 13, Springer. – 2008. – P. 231–367.
7. Tuning of magnetic properties and structure of granular FeCoZr- Al_2O_3 nanocomposites by oxygen incorporation / A. Saad [et al.] // *J. All. Comp.* – 2009. – Vol. 471 (1–2). – P. 357–363.
8. Hydrogenation of FeCoZr- Al_2O_3 nanocomposites studied by Mössbauer spectroscopy and magnetometry / A. Saad [et al.] // *Hyper. Inter.* – 2009. – Vol. 189. – P. 111–117.
9. Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanoparticles in Magnesium fluoride Matrix / A. L. Stepanov [et al.] // *Technical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 30, № 2. – P. 151–153.
10. Электронный ресурс: Fluoride Sputtering Targets. – Режим доступа: http://jerrywoo.en.ec21.com/sputtering_targets--560355.html. – Дата доступа: 12.03.2011.
11. Электронный ресурс: Magnesium Fluoride Sputtering Target. – Режим доступа: <http://www.americanelements.com/mgfst.html>. – Дата доступа: 10.03.2011.
12. Martinů, P. Thin films prepared by sputtering MgF_2 in an rf planar magnetron / P. Martinů, H. Biederman and L. Holland // *Vacuum*. – 1985. – Vol. 35. – № 12. – P. 531–535.
13. Распыляемые мишени из фторидных соединений для получения пленок высокотемпературных полупроводников / В. М. Колешко [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2006. – Т. 32, № 4. – С. 45–50.

Получено 11.09.2012 г.