

06

Получение распыляемых композитных мишеней, содержащих фазы сплавов Гейслера Co_2FeSi или Co_2MnSi

© Е.С. Демидов, В.В. Сдобняков, Г.В. Вазенмиллер, Ю.И. Чигиринский, Ю.А. Дудин, В.П. Лесников, В.Н. Трушин, М.С. Болдин, О.А. Белкин, А.А. Бобров, Н.В. Сахаров

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603905 Нижний Новгород, Россия
E-mail: sдобnyaakov@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 23 октября 2017 г.)

Описан способ изготовления механически прочных, распыляемых композитных мишеней, содержащих фазу сплава Гейслера Co_2FeSi или Co_2MnSi стехиометрического состава, который может быть использован для изготовления приборов спиновой электроники методом высокочастотного магнетронного осаждения и импульсного лазерного осаждения тонких пленок.

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46172.2528

Введение

Получение механически прочных мишеней определенной геометрии, содержащих исключительно заданную фазу сплава Гейслера, является не простой технологической задачей. Значительно проще получить механически прочную мишень, представляющую собой не сплав, а механическую смесь порошков, однако по причине различных коэффициентов распыления компонентов мишени эти методы не обеспечивают получение тонких пленок стехиометрического состава. В настоящее время известны следующие методы получения распыляемых мишеней сплавов Гейслера, в частности Co_2MnSi и Co_2FeSi , используемых для формирования одноименных кристаллических стехиометрических слоев Гейслера с целью создания элемента магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) и спинового транзистора (spin MOSFET) [1].

Распыляемая мишень Co_2MnSi может быть изготовлена из слитка Co_2MnSi [2], полученного методом электродугового спекания стехиометрической смеси порошков Co, Mn и Si. После приготовления слитка Co_2MnSi его измельчают в порошок с помощью мокрого размола в шаровой мельнице и прессуют с получением распыляемой мишени состава Co (99.5%, Sigma-Aldrich): Mn (99.98%, Sigma-Aldrich): Si (99.95%, Sigma-Aldrich) в атомарном соотношении 2:1:1 и размером 2 inches. Недостатком указанного способа получения распыляемой мишени состава Co_2MnSi является пористость последней, приводящая к большой эффективной поверхности, ее окислению и адсорбции влаги и летучих загрязнений из воздуха, что затрудняет получение чистых стехиометрических слоев сплава, требует длительного отжига мишени в вакууме (реакция восстановления).

Известен способ получения заготовки катодной мишени с заданным химическим составом требуемых геометрических размеров [3]. При этом для получения заготовки мишени расплавленный металл заливают в керамическую форму с получением слитка—электрода цилиндри-

ческой формы. Затем слиток расплавляют плазмой при вращении с получением сферических гранул диаметром 50–400 μm . Расчетное количество сферических гранул засыпают в вакууме в капсулу кольцевой формы для образования мишени с полостью. Капсулу заваривают и подвергают горячему изостатическому прессованию, после чего производят разгерметизацию капсулы и осуществляют механическую очистку заготовки путем снятия с нее составных частей капсулы. Катодную мишень выполняют из сплава на основе никеля или на основе кобальта. В результате получают заготовки мишени стабильных геометрических размеров. Недостатком данного способа является загрязнение мишени материалом керамического тигля. Изостатическое прессование опять-таки приводит к пористой мишени с недостатками, идентичными предыдущему методу.

Для изготовления мишеней для напыления износостойких покрытий экстремально нагружаемых ответственных деталей машин, например коленчатых валов тяжелых бронированных транспортных средств, а также материалов специального назначения с эффектом динамической сверхпрочности [3] используется метод электроимпульсного плазменного спекания (SPS). Хотя этот способ не предусматривает изготовление распыляемых мишеней, содержащих фазу сплава Гейслера Co_2FeSi или Co_2MnSi , тем не менее не исключается возможность его применения для этих целей.

О методе электроимпульсного спекания

Метод электроимпульсного спекания — сложный физико-механический процесс, проходящий при высоких температурах в порошковых материалах.

При спекании происходит уплотнение порошкового материала, внешне проявляющееся в изменении объема, увеличении плотности и уменьшении пористости. Спекание порошковых материалов происходит путем диффузионного массопереноса вещества под действием

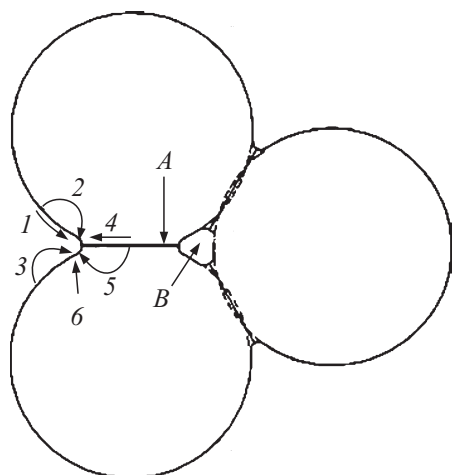


Рис. 1. Механизмы спекания: 1 — поверхностная диффузия, 2 — объемная диффузия с поверхности частиц к перемычке, 3 — перенос через газовую фазу, 4 — зернограничная диффузия, 5 — объемная диффузия от границы зерна к поре, 6 — пластическая деформация. А — граница зерна, В — пора.

внешнего давления и внутренних сил, связанных в первую очередь с силами поверхностного натяжения. Диффузия осуществляется по определенным путям, которые определяют механизмы спекания. Существует, по крайней мере, шесть различных механизмов спекания в порошковых материалах: поверхностная диффузия, объемная диффузия с поверхности частиц к перемычке, перенос через газовую фазу, зернограничная диффузия, объемная диффузия от границы зерна к поре и пластическая деформация [4].

Все указанные механизмы приводят к образованию и росту перемычки между частицами, однако только часть из них приводит к усадке и уплотнению порошкового материала. Поверхностная диффузия, объемная диффузия с поверхности частицы к перемычке, перенос через газовую фазу (механизмы 1–3, рис. 1) приводят к росту перемычки без уплотнения и называются безуплотнительными механизмами. Зернограничная диффузия и объемная диффузия от границы зерна к поре (механизмы 4 и 5, рис. 1) являются наиболее важными механизмами уплотнения поликристаллических керамик.

Пластическая деформация, вызванная движением дислокаций (механизм 6, рис. 1), также приводит к уплотнению [5]. На начальном этапе спекания уплотнение вызвано макроскопическими процессами перераспределения частиц порошка в более „плотную упаковку“, затем начинается рост перемычек. После появления перемычек между частицами и достижения некоторой плотности, включается диффузия по границам зерен и по объему. Если диффузия по границам зерен идет достаточно интенсивно, то может наблюдаться быстрое уплотнение, однако при интенсивной диффузии по границам зерен может включиться процесс, оказывающий отрицательное влияние на спекание — рост зерен и аномальный

рост. Основные методы изменения свободного объема границ зерен связаны с микролегированием границ атомами примеси и организацией потоков дислокаций на границы [6].

При традиционных способах спекания порошковых материалов (свободное спекание, горячее прессование) скорости нагрева не превышают десятков градусов в минуту и не способны обеспечить образования высоких градиентов температур внутри порошка. Следовательно, для управления диффузионной проницаемостью границ зерен необходимо использование новых, высокоскоростных технологий спекания порошковых материалов. Одной из наиболее перспективных на сегодня технологий высокоскоростного спекания является технология электроимпульсного спекания.

Широкий диапазон возможностей при электрофизическом воздействии на порошковый материал обуславливает многообразие этих способов. К ним относятся: электроразрядное спекание (ЭРС) [7], электроимпульсное спекание под давлением (ЭИСД) [8], электроимпульсное спекание [9], электроимпульсное прессование [10]. В дальнем зарубежье к подобным методам относятся: Field assisted sintering technique (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Spark Plasma Sintering (SPS), and Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Dis-charge Compaction (EDC) [11] и ряд других.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наиболее простым способом создания мишеней является метод „холодного“ прессования с последующим отжигом в атмосфере инертных газов (азот, аргон). Апробация этой технологии показала необходимость удаления недопустимо большого количества кислорода. Мишени с заложенным составом Co_2MnSi и Co_2FeSi оказались окисленными и, как следствие, немагнитными и высокоомными. Было найдено, что высокотемпературный отжиг в атмосфере водорода позволяет осуществить восстановление. Мишени получались механически прочными лишь при толщинах более 1 mm, при толщине менее 1 mm, как того требовали параметры напыления на установке магнетронного напыления, механическая прочность была недостаточной, рентгенограммы, снятые на дифрактометре XRD-7000, не показали наличие искомой фазы кремниевого сплава Гейслера (КСГ).

Был опробован SPS метод получения распыляемых композитных мишеней, содержащих фазу сплава Гейслера стехиометрического состава Co_2FeSi или Co_2MnSi . Осуществлялось механическое смешивание высококачественных порошков, например, кобальта (Co), железа (Fe) и кремния (Si) для получения соединения Co_2FeSi , или кобальта (Co), марганца (Mn) и кремния (Si) для получения соединения Co_2MnSi . Пропорции компонент в смеси рассчитываются с учетом массовых долей

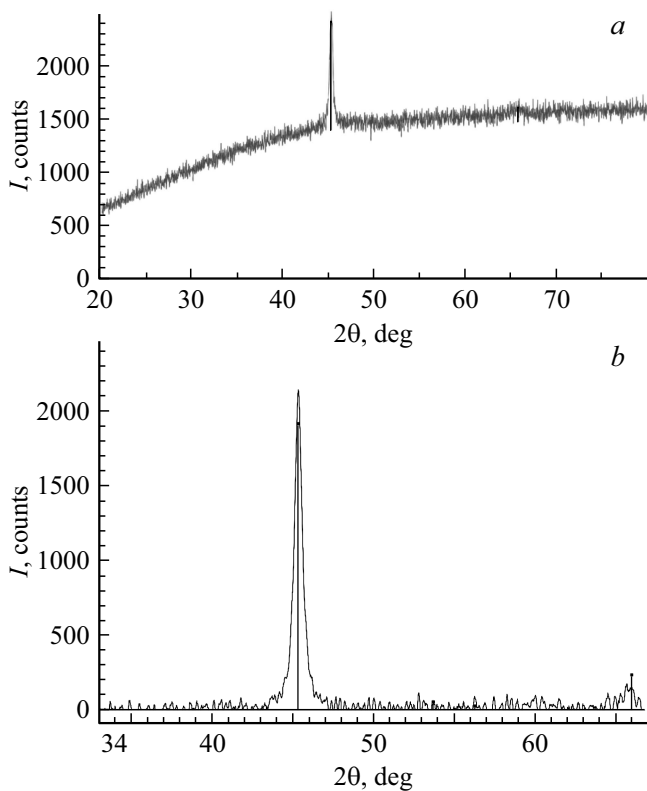


Рис. 2. *a* — рентгенограмма образца сплава Гейслера Co_2MnSi , полученного электроспеканием (кривая построена без вычета фона); *b* — рентгенограмма образца сплава Гейслера Co_2FeSi , полученного электроспеканием.

компонентов. Смешивание производилось механическим способом до получения однородной порошковой смеси. Затем следовало спекание полученной смеси в установке электроимпульсного плазменного спекания DR. Sinter Model SPS-625 при температуре около 600°C и минимальном давлении, путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока (до 5000 А, длительность импульса 3.3 ms) через порошковую засыпку и графитовую пресс-форму. Процесс останавливали при уменьшении объема порошка с целью избегания загрязнения камеры вследствие расплавления компонента с минимальной температурой плавления.

Преимущество SPS-технологии перед технологиями, построенными на основе „холодного“ прессования с последующим высокотемпературным отжигом в атмосфере инертных газов, состоит в разрушении оксидных пленок на поверхности частиц порошка при пропускании тока через порошковую засыпку, при этом порошок спрессовывается в пористую заготовку с достаточной прочностью. Уплотнение порошка осуществляют только силами магнитного поля, а соединение частиц происходит в основном из-за оплавления контактов между частицами с образованием межчастичных перешейков. Степень уплотнения порошка зависит от параметров электрической цепи и свойств частиц порошка. На рентгенограммах (рис. 2) не обнаружено соединений с кис-

лородом, видно, что в мишени присутствуют только соединения с заложенными компонентами Fe и Si, а также Fe и Co в образце Co_2FeSi (Co и Mn, Mn и Si в случае образца Co_2MnSi), что свидетельствует о чистоте метода, но отсутствует искомая фаза Co_2FeSi .

В результате SPS-спекания были получены мишени, представляющие собой химические не связанные друг с другом соединения, вместо сплава у нас лишь смесь механических порошков. Отсутствие фазы сплава Гейслера в получаемых мишенях может быть исправлено полным спеканием порошка.

Для реализации последней идеи компакт, полученный в результате SPS-спекания гомогенизированной смеси порошков, расплавлялся в индукционной печи VTC 200, Indutherm при 1300°C в течение 3 h (порошковый материал расплавить бы не удалось). Расплавление всех компонентов гарантирует их химическое взаимодействие и получение сплава Гейслера стехиометрического состава.

Слитки Co_2MnSi или Co_2FeSi дробили и измельчали в аналитической просеивающей машине — вибрационный грохот Analysette 3 Spartan, FRITSCH до получения частиц сплава Гейслера размером до $100\ \mu\text{m}$.

Дробление и измельчение слитка на мелкие частицы сплава Гейслера позволит с помощью SPS-прессования придать сплаву Гейслера требуемую геометрию.

Затем спекли частицы сплава Гейслера в установке электроимпульсного плазменного спекания DR. Sinter Model SPS-625 до получения мишени требуемой механической прочности (достаточной чтобы не повредить мишень в процессе напыления), размеров (диаметр — 40 mm, толщина — 1 mm) и фазового состава (рис. 3). Технологические условия были идентичны указанным выше.

В ходе серии экспериментов были созданы мишени сплавов Гейслера Co_2MnSi и Co_2FeSi стехиометрического состава, что подтверждено рентгенографическими данными для мишени из сплава Гейслера Co_2FeSi (рис. 3). На фоне шума не видно присутствие каких-либо других фаз. Аналогичная мишень была получена и для сплава Co_2MnSi .

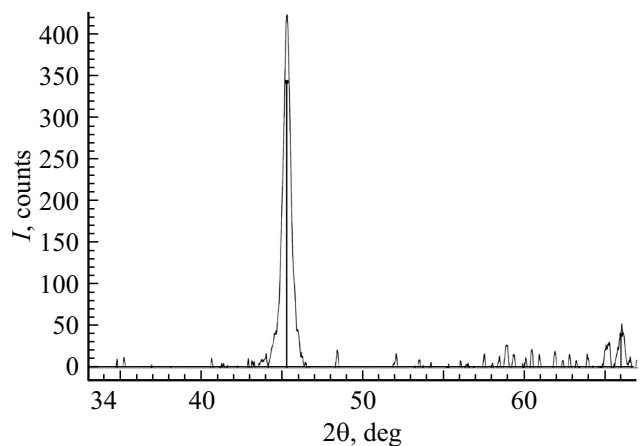


Рис. 3. Рентгенограмма мишени, показывающая наличие искомой фазы Co_2FeSi .

Заключение

Предлагаемый способ, включающий в себя полное расплавление компонентов с последующим SPS-пресованием, обеспечивает получение мишеней, содержащих исключительно фазу сплава Гейслера требуемой геометрии, и позволяет производить напыление методами магнетронного осаждения и импульсного лазерного осаждения вне зависимости от различий коэффициентов распыления исходных компонентов.

Образцы, полученные по описанной технологии, интересны как эталонные для калибровки аналитических методов определения состава слоев сплавов Гейслера методами РФЭС, Оже, ВИМС и др.

Описанная в настоящей работе методика получения мишеней сплава Гейслера была отправлена на регистрацию изобретения в Федеральный институт промышленной собственности.

Работа выполнена в рамках государственного контракта от 29 марта 2010 г. № 02.740.11.0672 по федеральной целевой программе „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. по теме: Разработка и исследование наноразмерных гетероструктур для создания новых приборов спинтроники на основе магнитных сплавов полупроводников с 3d-элементами.

Список литературы

- [1] *Патент*. US 7973351 B2, кл. H01L21/02, опубл. 05.07.2011 г.
- [2] *Патент*. US 8070919 B2, кл. B32B17/06, C23C 14/35, опубл. 06.12.2011 г.
- [3] *Патент*. RU 2405062, C23C14/34, B22F3/15, B22F9/10, B22D7/00, опубл. 27.11.2010 г.
- [4] *Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G.* // *Mater. Sci. Engineer.* 2009. Vol. 63. P. 127.
- [5] *Хрустов В.П.* Автореф. канд. дис. Разработка и исследование керамик на основе нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия. Екатеринбург, 2010.
- [6] *Wang S.W., Chen L.D., Hirai T., Jingkun G.* // *J. Mater. Res.* 2001. Vol. 16. N 12.
- [7] *Shapiro I.P., Todd R.I., Titchmarsh J.M., Roberts S.G.* // *J. Europ. Ceramic Societ.* 2009. Vol. 29. P. 1613.
- [8] *Номоев А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2010. Т. 36. Вып. 21. С. 46.
- [9] *Wang J., Lim S.Y., Ng S.C., Chew C.H., Gan L.M.* // *Mater. Lett.* 1998. Vol. 33. P. 273.
- [10] *Guo S., Limpichaipanit A., Todd R.I.* // *J. Europ. Ceramic Societ.* 2011. Vol. 31. P. 97.
- [11] *Anyia C.C., Roberts S.G.* // *J. Europ. Ceramic Societ.* 1997. Vol. 17. P. 565.