

06.4

## Электроискровое плазменное спекание керамических мишеней на основе SmS для магнетронного синтеза тонких пленок

© А.К. Ахмедов<sup>1</sup>, А.Х. Абдуев<sup>1</sup>, А.Ш. Асваров<sup>1,2,¶</sup>, А.Э. Муслимов<sup>2</sup>, В.М. Каневский<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: cht-if-ran@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 30 апреля 2019 г.

Принято к публикации 30 апреля 2019 г.

Представлены результаты исследования процесса электроискрового плазменного спекания керамики из моносulfида самария. На основании данных сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и порошковой рентгеновской дифракции синтезированных образцов исследована зависимость микроструктуры и фазового состава керамики от температуры электроискрового плазменного спекания. Показано, что при температуре спекания 1200°С формируется плотная беспористая керамика, фазовый состав которой близок к составу исходного порошка.

**Ключевые слова:** SmS, керамика, мишень, спекание, электроискровое плазменное спекание.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.15.48084.17831

Тонкие пленки моносulfида самария (SmS), характеризующиеся высокой тензо- и газочувствительностью и относительно низким температурным коэффициентом сопротивления, являются перспективным материалом для широкого круга датчиков физических и химических величин [1,2]. Обнаруженное в SmS явление преобразования тепловой энергии в электрическую в отсутствие разности температур делает его весьма перспективным материалом для создания тонкопленочных термоэлектрических генераторов с высоким КПД [3]. Кроме того, SmS относится к материалам с гигантским отрицательным температурным коэффициентом расширения, что еще более расширяет возможные области применения пленок на основе данного соединения [4].

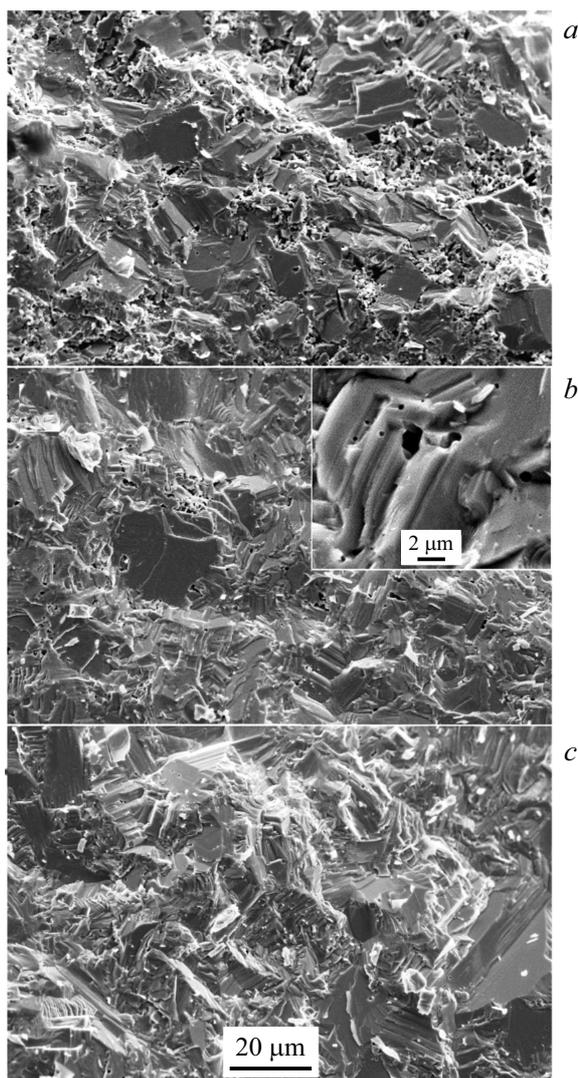
Среди многочисленных методов синтеза тонких пленок SmS (взрывное термическое испарение, электронно-лучевое распыление, золь-гель-синтез, MOCVD (metalorganic chemical vapour deposition) и др.) наиболее приемлемым с точки зрения простоты прецизионного контроля процесса осаждения представляется метод магнетронного распыления. Замечено, что при реактивном распылении металлической мишени в среде H<sub>2</sub>S часто наблюдается формирование химически нестабильных пленок с плохой адгезией [5]. В той же работе пленки SmS формировались путем сораспыления металлической мишени самария и спрессованной порошковой мишени Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в атмосфере инертного газа, тогда как в работе [6] тонкие пленки получались с использованием спрессованных двухфазных мишеней, содержащих порошки Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sm в различных соотношениях. В [7] для формирования пленок применялись мишени SmS, синтезированные методом СВЧ-спекания предварительно спрессованных брикетов SmS в вакуумированном реакторе. Мишени SmS, синтезированные данным мето-

дом, представляли собой достаточно прочную керамику, в которой содержание нежелательных оксисульфидных фаз не превышало допустимых значений, однако плотность данной керамики не превышала 4.9 г/см<sup>3</sup> (87% от теоретической плотности).

В связи с изложенным выше становится очевидно, что для совершенствования технологии осаждения тонких пленок SmS ионно-плазменными методами необходимо также проведение исследований, связанных с синтезом высокоплотных однородных керамических мишеней, содержащих все необходимые элементы в заданном соотношении.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса получения керамики из моносulfида самария методом электроискрового плазменного (ЭИП) спекания с использованием созданной в Институте физики ДагНЦ РАН установки ЭИП-спекания [8]. Данный метод характеризуется относительно низкой температурой и малой длительностью процесса спекания, что имеет принципиальное значение при спекании сульфидных материалов.

В качестве пресс-порошка использовался дисперсный SmS (чистота 99%, содержание Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ≤ 1 mol.%, фракция 20–50 μm), полученный по традиционной ампульной методике из металлического самария и серы [7]. После загрузки порошка в графитовую пресс-форму (Ø 25.4 mm) и предварительного прессования (P = 10 МПа) проводилось вакуумирование рабочей камеры установки до остаточного давления 0.5 Pa, которое поддерживалось в течение всего процесса спекания. Затем давление прессования P увеличилось до 40 МПа и начинался выход на рабочую температуру синтеза T<sub>syn</sub> со скоростью 100°С/min. Диапазон температур синтеза варьировался от 900 до 1200°С. По достиже-



**Рис. 1.** Микрофотографии сколов керамик SmS, синтезированных при 1000 (a), 1100 (b) и 1200°C (c).

нии рабочей температуры давление прессования было доведено до 50 МПа и поддерживалось на этом уровне в течение всего процесса спекания (5 min). По окончании процесса спекания давление прессования сбрасывалось до атмосферного, и образцы остывали в вакууме до комнатной температуры.

Измерение физической плотности синтезированных образцов методом гидростатического взвешивания показало, что при  $T_{syn} = 900^\circ\text{C}$  физическая плотность керамики была  $5.09\text{ g/cm}^3$ , что составляет 90% от табличного значения для SmS ( $5.64\text{ g/cm}^3$ ). Увеличение температуры синтеза до  $1000^\circ\text{C}$  приводит к росту физической плотности до  $5.42\text{ g/cm}^3$ , а при дальнейшем увеличении температуры спекания формируется керамика высокой плотности:  $5.62\text{ g/cm}^3$  при  $T_{syn} = 1100^\circ\text{C}$  и  $5.70\text{ g/cm}^3$  при  $T_{syn} = 1200^\circ\text{C}$ . Превышение измеренной физической плотности у образца, синтезированного при

максимальной температуре, над табличным значением свидетельствует об изменении стехиометрии в сторону увеличения содержания самария, атомы которого могут быть как расположены в структурных позициях, так и заполнять анионные вакансии [9], а также об образовании в керамике более плотной кубической фазы SmS, находящейся в „металлическом“ состоянии [10].

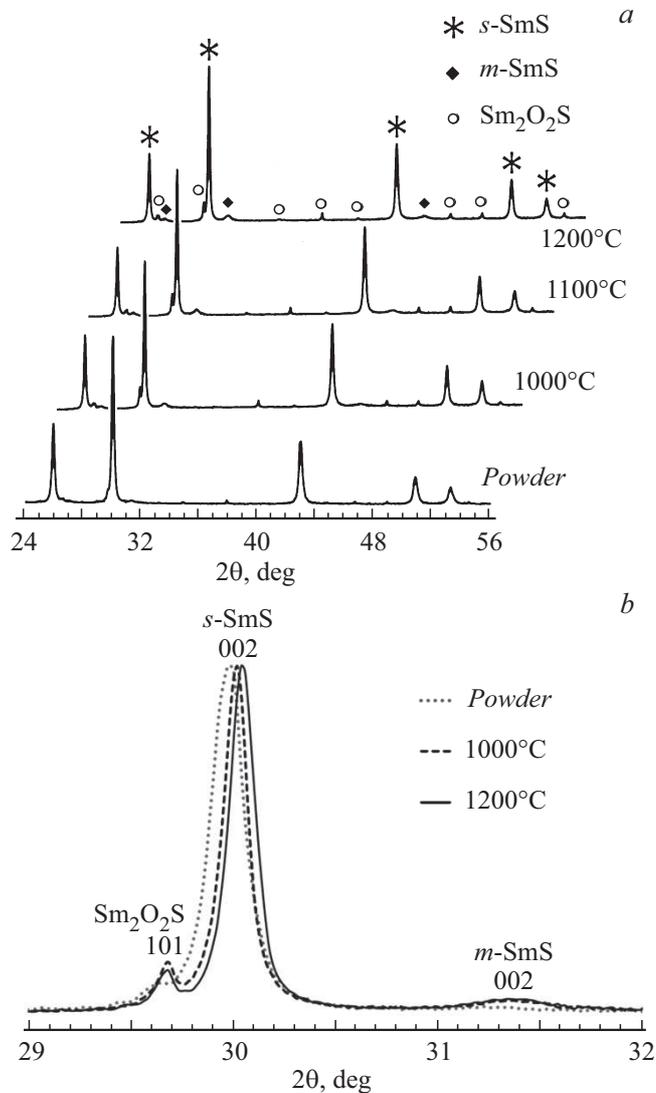
На рис. 1 представлены данные сканирующей электронной микроскопии (SEM Leo-1430, Германия) сколов синтезированных образцов. Из микрофотографий следует, что в ходе ЭИП-спекания формируется керамика с закрытой пористостью, что характерно для „горячих“ методов спекания (горячее прессование, горячее изостатическое прессование и др.) [11]. Можно видеть, что с ростом температуры синтеза в керамике уменьшается как количество, так и средний размер пор. При  $T_{syn} = 1000^\circ\text{C}$  в керамике присутствуют как скопления связанных пор, так и изолированные поры, при  $T_{syn} = 1100^\circ\text{C}$  наблюдаются только отдельные поры на границах зерен с размерами до  $2\text{ }\mu\text{m}$  и более мелкие внутривитеренные поры, а при максимальной температуре синтеза поры в объеме керамики практически отсутствуют. Дополнительно проведенный энергодисперсионный рентгеновский анализ химического состава (EDX Inca Energy 100, Oxford Instruments) синтезированных образцов также позволил выявить, что начиная с температур синтеза  $1100^\circ\text{C}$  стехиометрия керамики изменяется в сторону незначительного увеличения доли Sm относительно исходного порошка SmS. Данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа находятся в согласии с результатами измерения физической плотности синтезированных керамик.

На рис. 2, a представлены обзорные дифрактограммы исходного порошка и керамики, синтезированной при  $1200^\circ\text{C}$  (порошковый дифрактометр X'PERT PROMPD, PANalytical, Нидерланды). На обоих спектрах доминирует набор рефлексов, соответствующий кубической фазе SmS со структурой типа NaCl ( $a = b = c = 0.5965\text{ nm}$ ; ICSD Pattern List 98-065-0942), находящейся в полупроводниковом состоянии (*s*-SmS). В результате ЭИП-спекания наблюдался сдвиг рефлексов фазы *s*-SmS, величина сдвига увеличивалась с ростом температуры синтеза, что свидетельствовало об уменьшении параметра кристаллической решетки. Также наблюдалось незначительное уменьшение интегральной ширины рефлексов *s*-SmS, что может быть связано с ростом кристаллитов и снижением в них величины микроискажений кристаллической решетки.

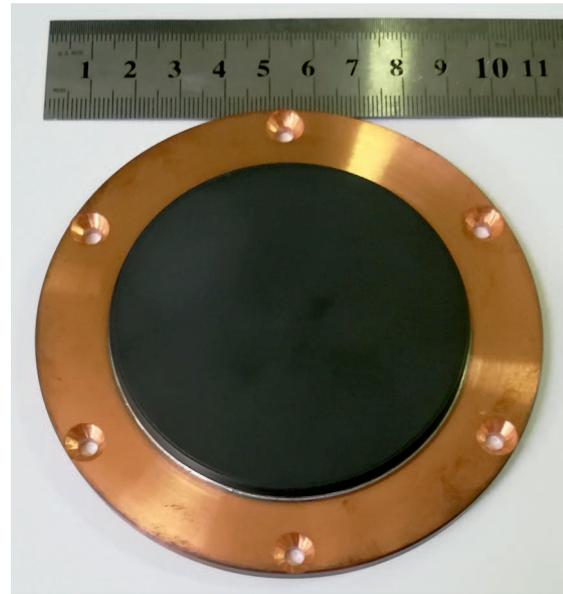
Помимо рефлексов основной фазы *s*-SmS на дифрактограммах как керамики, так и исходного порошка присутствуют рефлексы гексагональной фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  (ICSD Pattern List 98-064-7379). В ходе ЭИП-спекания при температурах  $1000^\circ\text{C}$  и выше в объеме керамики обнаруживается формирование более плотной „металлической“ фазы SmS (*m*-SmS) с уменьшенным параметром кристаллической решетки ( $a = b = c = 0.57\text{ nm}$ ; ICSD

Pattern List 98-065-0938). Образование „металлической“ фазы *m*-SmS в керамике, по-видимому, связано с частичной стабилизацией „металлического“ состояния SmS в приповерхностном слое зерен *s*-SmS в результате возникновения сложной системы деформаций в объеме керамики при ЭИП-синтезе [12].

На рис. 2, *b* представлен участок дифрактограмм исходного порошка и керамики, в котором располагаются наиболее интенсивные рефлексы всех трех обнаруженных фаз: 002 *s*-SmS, 101 Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и 002 *m*-SmS. Можно видеть, что в результате ЭИП-спекания при 1000°C наблюдается относительный рост интенсивности рефлексов 101 Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и 002 *m*-SmS, а при дальнейшем увеличении температуры синтеза интенсивность 101 Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S снижается относительно рефлекса основной фазы *s*-SmS при почти неизменной интенсивности рефлекса 002 *m*-SmS. Рост интенсивности рефлекса 101 Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S должен



**Рис. 2.** Дифрактограммы в области углов  $2\theta \sim 24\text{--}56^\circ$  (*a*) и участок дифрактограмм в области углов  $2\theta \sim 29\text{--}32^\circ$ , нормированных по интенсивности 002 *s*-SmS (*b*), исходного порошка и керамики, синтезированной при различных температурах.



**Рис. 3.** Фотография керамической мишени SmS, изготовленной при оптимизированных условиях ЭИП-спекания.

свидетельствовать об увеличении содержания нежелательной кислородсодержащей фазы. Однако мы полагаем, что увеличения содержания оксисульфидной фазы в ходе ЭИП-спекания порошка SmS в графитовой пресс-форме в условиях вакуума не происходит, а наблюдаемое увеличение интенсивности рефлексов фазы Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S в образце, синтезированном при  $T_{syn} = 1000^\circ\text{C}$ , обусловлено кристаллизацией оксисульфида, присутствующего в исходном порошке частично в аморфном виде. Дальнейшее повышение температуры ЭИП-спекания приводит к уменьшению содержания оксисульфидной фазы в керамике из-за интенсификации газофазных микроплазменных восстановительных реакций на границах зерен спекаемой керамики.

Таким образом, была оптимизирована технология ЭИП-спекания керамики SmS с характеристиками, пригодными для ее использования в качестве мишеней для магнетронного синтеза тонких пленок. На основании выполненной оптимизации была синтезирована однородная керамическая мишень SmS в виде диска диаметром 76.2 mm и толщиной 4 mm. На рис. 3 представлена фотография керамической мишени SmS, припаянной к медному диску посредством ультразвуковой пайки с использованием индиевого припоя [13]. Результаты тестирования изготовленной мишени в процессе осаждения тонких пленок методом высокочастотного магнетронного распыления будут представлены в ближайшем будущем.

### Финансирование работы

Работа проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием обору-

дования Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ РАН и Центра коллективного пользования „Структурная диагностика материалов“ Института кристаллографии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в рамках выполнения работ по государственным заданиям Института физики ДагНЦ РАН и ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Sousanis A., Smet P.F., Poelman D.* // *Materials*. 2017. V. 10. N 8. P. 953 (1–21). DOI: 10.3390/ma10080953
- [2] *Казаков С.А., Соколов А.В., Гревцев М.А., Шаренкова Н.В., Каминский В.В.* // *Науч. приборостроение*. 2018. Т. 28. № 3. С. 137–140. DOI: 10.31857/S086858860001107-9
- [3] *Каминский В.В., Казанин М.М., Романова М.В., Каменская Г.А., Шаренкова Н.В.* // *ФТП*. 2016. Т. 50. В. 9. С. 1163–1166.
- [4] *Takekawa K., Asai D., Kaizu R., Mizuno Y., Yokoyama Y., Okamoto Y., Katayama N., Suzuki H.S., Imanaka Y.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 122 (1–8). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36568-w>
- [5] *Jin P., Tazawa M., Huang J.F., Tanemura S.* // *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 191. P. 285–289. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00214-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00214-0)
- [6] *Tanemura S., Koide S., Senzaki Y., Miao L., Hirai H., Mori Y., Jin P., Kaneko K., Terai A., Nabatova-Gabain N.* // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 212. P. 279–286. DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00113-2
- [7] *Бамбуров В.Г., Андреев О.В., Иванов В.В., Воронай А.Н., Горшков А.В., Полковников А.А., Бобылев А.Н.* // *ДАН*. 2017. Т. 473. № 6. С. 676–680. DOI: 10.7868/S0869565217120118
- [8] *Асваров А.Ш., Муслимов А.Э., Ахмедов А.К., Абдуев А.Х., Каневский В.М.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2019. № 5. С. 92–96. DOI: 10.1134/S0032816219050033
- [9] *Андреев О.В., Высоких А.С., Ваулин В.Г.* // *ЖНХ*. 2008. Т. 53. № 8. С. 1414–1418.
- [10] *Sisson K.J., Schweitzer J.W., Savage W.R., Henry D.C., Graham R.L., Cater E.D., Beeken R.B.* // *Rare Earths Mod. Sci. Technol.* 1980. V. 2. P. 415–420.
- [11] *Li Y., Wu Y.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. N 11. P. 5011–5019. DOI: 10.1111/jace.15027
- [12] *Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н., Каменская Г.А.* // *ФТТ*. 2005. Т. 47. В. 4. С. 598–602.
- [13] *Ахмедов А.К., Алиев М.М., Абдуев А.Х., Асваров А.Ш.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2018. № 6. С. 131–132. DOI: 10.1134/S0032816218050142