

## Одержання нанорозмірних порошків твердих розчинів на основі дисиліциду молібдену для виготовлення мішеней

І. В. Кудь, Л. І. Єременко, Л. С. Лиходід, Д. П. Зяткевич,  
І. В. Уварова

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
Київ, e-mail: nano@ipms.kiev.ua

*Досліджено вплив енергетичного стану реакційних сумішей на особливості механосинтезу твердих розчинів  $Mo_{0,9}Cr_{0,1}Si_2$ ,  $Mo_{0,9}Nb_{0,1}Si_2$  і  $Mo_{0,9}W_{0,1}Si_2$ . Показано, що збільшення енергонапруженості процесу механообробки з використанням високоенергетичного планетарного млина AIP-0,015 дозволило значно зменшити індукційний період механосинтезу твердих розчинів. Одержано нанорозмірні порошки з середнім розміром частинок до 150 нм. Розроблено технологічний режим виготовлення мішеней із нанорозмірних порошків твердих розчинів. Використання нанорозмірних порошків дозволило знизити температуру спікання на 400—450 °С.*

**Ключові слова:** механосинтез, дисиліцид молібдену, твердий розчин, мішені.

Дисиліцид молібдену володіє фізико-хімічними властивостями, які визначають його застосування переважно для виготовлення нагрівачів та нанесення захисних жаростійких покриттів на тугоплавкі метали, що експлуатуються за високих температур (до 1700 °С) на повітрі [1, 2]. Завдяки низьким значенням питомого електроопору дисиліцид молібдену широко використовується в мікроелектроніці як бар'єр Шоттки, омичний контакт, провідна доріжка, електродний затвор [3].

Наш багаторічний досвід розробки матеріалів для елементів мікросхем (в тонкоплівковому виконанні) різного функціонального призначення показав, що застосування твердих розчинів дисиліцидів дозволяє одержати нові матеріали з вищим рівнем фізико-хімічних властивостей в порівнянні з індивідуальними дисиліцидами [4—6]. В той же час якість мішеней, що використовуються для нанесення плівок, визначає високу відтворюваність властивостей елементів мікросхем. Відомо, що з порошків в наноструктурному стані [7] можна отримати компактні зразки за значно нижчих температур з дрібнозернистою структурою і меншою пористістю, які забезпечують високу міцність.

Метою роботи є вивчення можливості одержання нанорозмірних порошків твердих розчинів на основі дисиліциду молібдену  $Mo_{0,9}Me_{0,1}Si_2$  (Me — Cr, Nb і W) для виготовлення мішеней.

### Експериментальна частина

Як вихідні компоненти для реакційних сумішей для одержання твердих розчинів складів  $Mo_{0,9}Cr_{0,1}Si_2$  (1),  $Mo_{0,9}Nb_{0,1}Si_2$  (2) і  $Mo_{0,9}W_{0,1}Si_2$  (3)

© І. В. Кудь, Л. І. Єременко, Л. С. Лиходід, Д. П. Зяткевич, І. В. Уварова,  
2018

використано порошки кремнію марки КЕР-1А1, молібдену марки МПЧ, вольфраму марки ВЧДК, ніобію марки ПНБ.

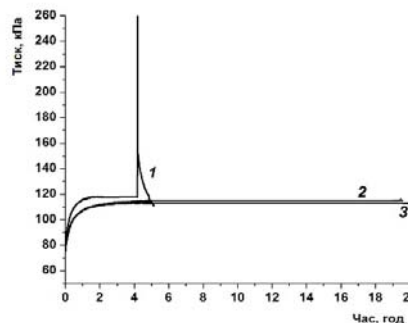
Дослідження особливостей нанорозмірних порошків твердих розчинів на основі дисиліциду молібдену з перехідними металами проведено у середовищі аргону в планетарному млині Pulverizette-6 (швидкість обертання 400 об/хв протягом 20 год) та у високоенергетичному планетарному млині АР-0,015 (швидкість обертання 1370 об/хв з тривалістю подрібнення 60—90 хв). Співвідношення маси розмелювальних шарів до маси порошку реакційних сумішей складало 10 : 1 (СШП). Контроль продуктів механообробки здійснювали методом рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням відфільтрованого кобальтового випромінювання. Морфологію порошків визначали методом сканувальної електронної мікроскопії на приладі Superprobe-733. Мішені пресували на гідравлічному пресі П-50. Гомогенізуючий відпал механосинтезованих порошків та спікання проводили в електровакуумній печі СНВЕ-1.3.1/16-ИЗ.

### Обговорення результатів

Процес механообробки в Pulverizette-6 реакційних сумішей контролювали за допомогою системи GTM, яка визначає *in situ* тиск і температуру в середині барабану. Згідно з одержаними даними, встановлено, що тільки у суміші 1, розрахованої для одержання твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ , спостерігається різкий стрибок тиску після 8 год механообробки. Це вказує на протікання хімічної реакції, тоді як для реакційних сумішей  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  (2) і  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  (3) за весь дослідний період жодних змін тиску не відзначено (рис. 1). Однак дані рентгенівського аналізу продуктів механообробки свідчать, що для всіх сумішей мала місце хімічна реакція з утворенням дисиліцидних фаз молібдену  $\alpha$ - і  $\beta$ -модифікацій.

На рис. 2 представлено дифрактограми продуктів механообробки тільки реакційних сумішей 1 і 2, оскільки картини дифракційних максимумів реакційних сумішей 2 і 3 подібні. В умовах експерименту для реакційної суміші  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$  (1) критичний стан (стрибок тиску) досягається за 8 год 12 хв механообробки, що вказує на механізм утворення дисиліцидів молібдену в режимі механостимульованої реакції (МСР) [8]. Характер дифракційних максимумів демонструє рівноважний стан продукту реакції (рис. 2, а). Відсутність вихідного хрому, а також зміна періодів ґратки  $\alpha\text{-MoSi}_2$  ( $a = 0,321$  нм,  $c = 0,783$  нм) вказують на утворення твердого

Рис. 1. Залежності тиску від часу обробки в реакційному барабані в процесі механообробки реакційних сумішей  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$  (1),  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  (2) і  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  (3) з постійним навантаженням (10 : 1) зі швидкістю обертання барабану 400 об/хв у планетарному млині Pulverizette-6.



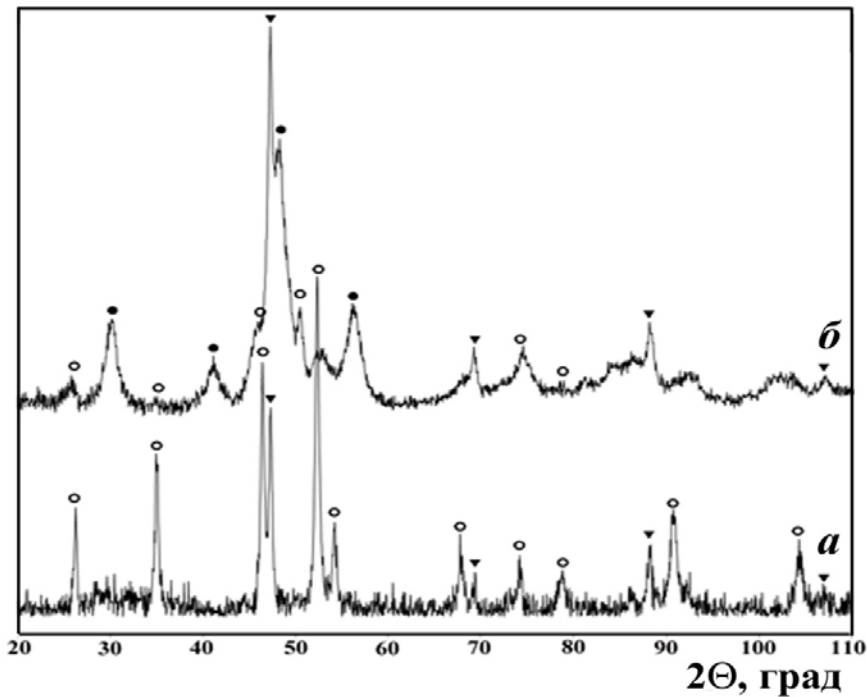


Рис. 2. Дифрактограми продуктів механообробки сумішей  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$  (а) та  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  (б) у планетарному млині Pulverizette-6:  $\blacktriangledown$  — Mo;  $\circ$  —  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ ;  $\bullet$  —  $\beta$ - $\text{MoSi}_2$ .

розчину на основі  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ . Автори роботи [9] показали, що реакція протікає в режимі МСР, кінцевий продукт має тільки тетрагональну модифікацію  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ . Присутність піків молібдену свідчить про незавершеність твердофазного синтезу.

Відсутність піків кремнію на дифрактограмі можна пояснити, на наш погляд, сильним його диспергуванням і деформацією кристалічної ґратки в процесі механообробки та переходом у рентгеноаморфний стан. Це підтверджується даними просвічуючої електронної мікроскопії легкої фази, яка була відібрана з повітря після розвантаження млина (рис. 3). Як видно, розмір частинок кремнію становить від 15 до 100 нм. Елементний аналіз (Normalised) показав присутність на частинках вільного кремнію невеликої кількості молібдену та хрому [9].

Дифракційні максимуми реакційної суміші 2 (рис. 2, б) вказують на нерівноважний і напружений стан системи. Основною є метастабільна високотемпературна фаза  $\beta$ - $\text{MoSi}_2$ , яка характеризується вузькими добре сформованими піками. Дифракційні максимуми фази на основі  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ , які мають розмити форму піків та на них відсутній ніобій, дають можливість припустити утворення твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  на її основі. Аналогічні експериментальні дані одержано для реакційної суміші  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  (3). Автори роботи [10] також вказують на те, що в процесі механосинтезу дисиліциду молібдену спостерігається утворення метастабільної гексагональної фази  $\beta$ - $\text{MoSi}_2$  на границях розділу Mo—Si. Це добре узгоджується з нашими експериментальними даними.

Таким чином, механообробка на протязі 20 год забезпечує реакційні суміші 2 і 3 акумульованою енергією, необхідною для проходження

механосинтезу. Однак процес утворення твердого розчину не завершено, про що свідчить присутність у великій кількості молібдену.

Нами встановлено [8], що механосинтез дисиліцидів перехідних металів в високоенергетичному планетарному млині AIP-0,015 (швидкість обертання реакційних барабанів 1370 об/хв) з використанням імпульсного режиму забезпечує більш повне проходження механохімічних реакцій за рахунок збільшення реакційної здатності порошку. Крім того, час механообробки для досягнення необхідних результатів скорочується більш ніж в 10 разів в порівнянні з планетарним млином Pulverizette-6 за однакового СШП (10 : 1).

Дані рентгенівського аналізу продуктів високоенергетичної обробки реакційних сумішей 1, 2 і 3 у планетарному млині AIP-0,015 представлені на рис. 3. Характер дифрактограм продуктів механосинтезу демонструє, що в цих умовах акумульована енергія порошкових сумішей приводить до зменшення терміну індукційного періоду (90 хв) для досягнення критичного стану та створює умови для більш повного проходження механохімічних реакцій. Особливо чітко вплив збільшення реакційної здатності сумішей спостерігається для складів 2 і 3 (рис. 3), в яких основною фазою продуктів механосинтезу є  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ , в той час як після механообробки в Pulverizette-6 (рис. 2, б) превалує  $\beta$ - $\text{MoSi}_2$ .

Електронно-мікроскопічні дослідження порошку  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ , одержаного механосинтезом на протязі 90 хв, свідчать про рівномірний розподіл вихідних елементів в ньому (рис. 4). Рентгенівські дані показали, що в умовах експерименту (AIP-0,015) в продуктах механосинтезу зафіксовано небажану присутність незначної кількості молібдену. Для всіх реакційних сумішей основною фазою є тетрагональний  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ , що вказує на проходження реакції в режимі МСР. В процесі дослідження СВС дисиліциду молібдену [10] встановлено, що єдиною реакцією, відповідальною за саморозповсюджуючий фронт у первинній зоні хвилі горіння, є реакція  $\text{Mo} + 2 \text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$ . Однак, на наш погляд, не весь об'єм

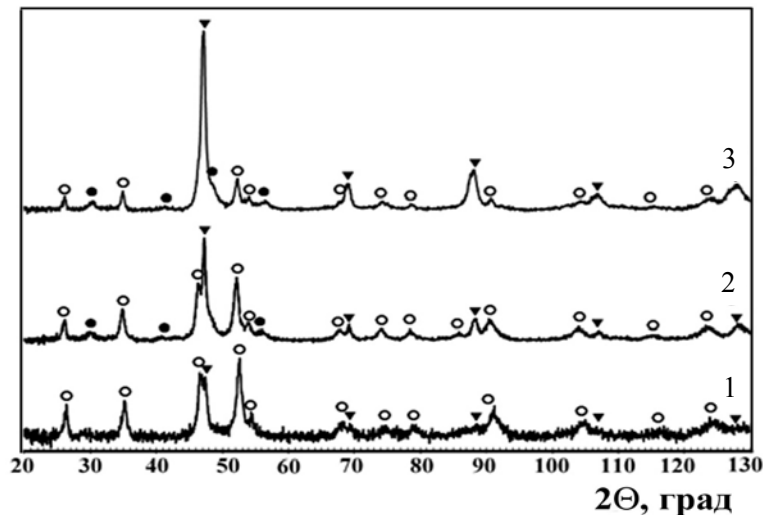


Рис. 3. Дифрактограми продуктів механообробки сумішей  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$  (1),  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  (2) та  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  (3) у планетарному млині AIP-0,015 на протязі 90 хв: ▼ — Mo; ○ —  $\alpha$ - $\text{MoSi}_2$ ; ● —  $\beta$ - $\text{MoSi}_2$ .

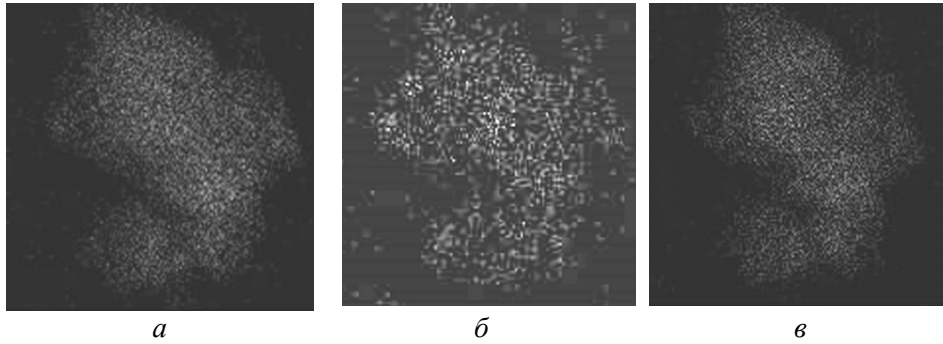


Рис. 4. Карта розподілу кремнію (а), хрому (б) і молібдену (в) по поверхні агломерату твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ .

реакційної суміші залучено до фронту реакції за рахунок постійного перемішування реакційної суміші, що приводить до утворення незначної кількості метастабільної фази  $\beta\text{-MoSi}_2$ . Ця фаза поступово формується в процесі реакційної дифузії на границях розділу молібдену і кремнію.

Використання різних високоенергетичних планетарних млинів (Pulverizette-6 та AIP-0,015) не дозволило уникнути присутності вихідних елементів (молібдену та кремнію) в продуктах механосинтезу. Небажаний ефект, на наш погляд, обумовлений блокуванням контакту між частинками кремнію та молібдену утвореними дисиліцидними фазами. Власний досвід [9] показав, що із застосуванням низькотемпературного відпалу ( $600\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ ) у вакуумі можна одержати гомогенний продукт за рахунок процесу твердофазної дифузії, це підтверджено даними рентгенівського аналізу (рис. 5, б).

Дослідження частинок порошку твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$  здійснено з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (рис. 5, а). Порошок твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$  являє собою агломерати полікристалів розміром до 100 нм, розмір зерен яких не перевищує 20 нм.

Для процесу одержання мішеней з нанорозмірного порошку твердих розчинів на основі дисиліциду молібдену застосовано метод порошкової металургії, основними стадіями якого є пресування і наступне спікання у вакуумі [11]. Процес пресування відпрацьовано на мішенях невеликого

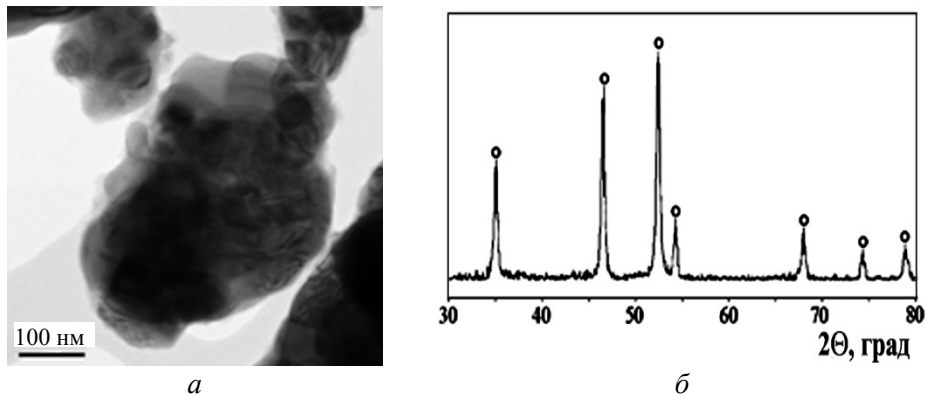
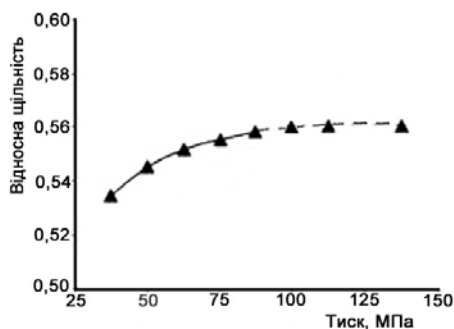


Рис. 5. Електронна мікрофотографія порошку твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ , який одержано за  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (а), та фрагмент дифрактограми цього порошку (б):  $\circ$  —  $\alpha\text{-MoSi}_2$ .

Рис. 6. Залежність відносної щільності пресовок від тиску пресування.



діаметра (50 мм) із збереженням співвідношення діаметра до висоти виробу більше 10. Експериментальні дані по формуванню порошків твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  пресуванням мішеней наведено на рис. 6.

Вивчення процесу пресування мішеней з нанорозмірного порошку твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  показало, що оптимальним режимом є двостороннє пресування під тиском  $(1-1,2) \cdot 10^4$  Па з попереднім підпресуванням під тиском, який складає 0,25—0,3 від загального тиску. Цей режим забезпечує рівномірну щільність заготовок, а також попереджує розшарування.

Спінання тугоплавких сполук пов'язано зі значними труднощами внаслідок високої долі ковалентності хімічних зв'язків, що утруднює протікання дифузійних процесів та макропереміщень в твердому тілі, з точки зору як пластичної, так і дифузійно-в'язкої течії. Ці сполуки спікаються за температур, максимально наближених до температури плавлення  $(0,88-0,90T_{\text{пл}})$ . Так, у процесі спікання мікронних порошків  $\text{MoSi}_2$  цей інтервал температур складає 1800—1900 °С, що зумовлено його хімічною природою [12].

Вивчення процесу спікання мішеней з порошку твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  у вакуумі проводили на спресованих за оптимальних умов зразках-свідках, які мали пористість 44—47%. Інтервал досліджених температур спікання складав 1350—1500 °С. Температура та швидкість її підйому є основними факторами, які впливають на швидкість усадки.

У дослідженні процесу спікання мішеней, де враховувалися розміри виробів та їх конфігурації, а також підвищений вміст пластифікатору у випадку дрібно розмірних порошків (збільшення газовиділення з нагріванням), особлива увага приділена режиму підйому та зниження температури. Експериментально виявлено, що швидкість підйому температури повинна бути 20—30 град/хв. Для вирівнювання градієнту температур по об'єму мішені за кінцевої температури спікання ізотермічна витримка складала 30 хв.



Рис. 7. Спечена за оптимальних умов мішень (а) і мікрофотографія зразку-свідка з пористістю 19% (б).

З підвищенням швидкості підйому температури можливо викривлення зразка та втрата форми.

Експериментально визначений оптимальний режим охолодження мішеней (зниження температури до 800 °С зі швидкістю 10 град/хв) дозволив одержати мішені без слідів напруги (рис. 7, а). Встановлено, що для мішеней з порошку твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  максимальна усадка досягається за температури 1450 °С. Пористість зразків складає 19% (рис. 7, б). Використання безрозмольного нанорозмірного порошку твердого розчину  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  дозволило знизити температуру спікання мішеней на 300—400 °С.

### Висновки

Показано, що зі збільшенням енергонапруженості процесу механообробки за рахунок використання високоенергетичного планетарного млина АР-0,015 значно зменшується індукційний період механосинтезу твердих розчинів  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ ,  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  і  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$ , який складає 90 хв. Фазовий склад продуктів механосинтезу являє собою тверді розчини на основі  $\alpha\text{-MoSi}_2$ . Присутність у продуктах механосинтезу незначної кількості метастабільної фази  $\beta\text{-MoSi}_2$  зумовлена тим, що не весь об'єм реакційної суміші залучено до фронту твердофазної реакції. Низькотемпературний відпал у вакуумі за 600 °С дозволяє отримати гомогенний нанорозмірний порошок твердих розчинів.

Розроблено оптимальний технологічний режим одержання мішеней з нанорозмірних порошоків твердих розчинів  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ ,  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  і  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$ : двостороннє пресування під тиском  $(1\text{—}1,2) \cdot 10^4$  Па з попереднім підпресуванням під тиском, який складає 0,25—0,3 від загального тиску пресування; наступне спікання за температури 1400—1450 °С із швидкістю підйому температури 20—30 град/хв і ізотермічною витримкою за кінцевої температури 30 хв та швидкістю охолодження 10 град/хв. Цей технологічний процес дозволяє одержувати однорідні за складом та щільністю мішені з регульованим розміром зерен, що забезпечує їх підвищену термостійкість, високий ресурс роботи та відтворюваність складу матеріалу у наноплівках та покриттях.

1. Самсонов Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. — М. : Металлургия, 1979. — 271 с.
2. Лавренко В. А. Высокотемпературное окисление дисилицидов молибдена, вольфрама и циркония / В. А. Лавренко, В. Ж. Шемет, А. Б. Гончарук // Силициды (получение, свойства, применение). — К. : Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1986. — С. 52—57.
3. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. — М. : Мир, 1986. — 176 с.
4. Кудь И. В. Закономерности взаимодействия в сложных системах на основе силицидов // Силициды (получение, свойства, применение). — Киев : Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1986. — С. 39—44.
5. Пат. 66907 України. Спосіб одержання дисилицидів молибдену та вольфраму / І. В. Кудь, Л. С. Лиходід, Л. І. Єременко. — Опубл. 15.06.04, Бюл. № 6.
6. Дворина Л. А. Особенности формирования силицидов переходных металлов и материалов на их основе методом порошковой металлургии / [Л. А. Дворина, И. В. Кудь, Л. С. Лиходид и др.] // Материалы и новые технологические процессы в микроэлектронике. — Киев : Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1989. — С. 14—21.

7. Рагуля А. В. Консолидированные наноструктурные материалы / А. В. Рагуля, В. В. Скороход. — К. : Наук. думка, 2007. — 374 с.
8. Кудь І. В. Особливості утворення силіцидів перехідних металів при механосинтезі / [І. В. Кудь, М. А. Васильківська, Л. І. Єременко та ін.] // Наукові нотатки : Міжвуз. зб. — Луцьк. — 2017. — № 59. — С. 165—174.
9. Kud I. Features of the solid solution ( $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ ) formation depending on the state of initial mixture / [I. Kud, L. Ieremenko, L. Likhoded et al.] // Amer. J. Mater. Sci. — 2012. — 2 (6). — P. 202—209.
10. Bernard F. Mechanical alloying in SHS research / F. Bernard, E. Gaffet // Int. J. SHS. — 2001. — No. 2. — P. 109—131.
11. Пат. 11386 України. Спосіб виготовлення мішеней з дисиліцидів перехідних металів / [Л. А. Дворіна, І. В. Кудь, Л. С. Лиходід та ін.]. — Опубл. 25.12.96. Бюл. № 4.
12. Кислый П. С. Спекание тугоплавких соединений / П. С. Кислый, М. А. Кузнецова. — Киев : Наук. думка, 1980. — 164 с.

### **Получение наноразмерных порошков твердых растворов на основе дисилицида молибдена для изготовления мишеней**

И. В. Кудь, Л. И. Еременко, Л. С. Лиходед, Д. П. Зяткевич, И. В. Уварова

*Исследовано влияние энергетического состояния реакционных смесей на особенности механосинтеза твердых растворов  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ ,  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  и  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$ . Показано, что увеличение энергонапряженности процесса механообработки за счет использования высокоэнергетической планетарной мельницы AIR-0,015 позволило значительно уменьшить индукционный период механосинтеза твердых растворов. Получены наноразмерные порошки со средним размером частиц до 150 нм. Разработан технологический режим получения мишеней из наноразмерных порошков твердых растворов. Использование наноразмерных порошков позволило снизить температуру спекания на 400—450 °С.*

**Ключевые слова:** механосинтез, дисилицид молибдена, твердый раствор, мишени.

### **Preparation of nanosized powders of solid solutions based on molybdenum disilicide for the manufacture of targets**

I. V. Kud, L. I. Eremenko, L. S. Lukhodid, D. P. Zyatkevych, I. V. Uvarova

*The influence of the energy state of reaction mixtures on the features of the mechanical synthesis of  $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ ,  $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$  and  $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$  solid solutions has been investigated. It has been shown that the increase in the energy intensity of the mechanotreatment process due to using an AIR-0,015 high-energy planetary mill has made it possible to reduce substantially the induction period of mechanical synthesis of the solid solutions. Nanosized powders with an average particle size of at most 150 nm have been obtained. A technological regime for the manufacture of targets from the nanosized powders of the solid solutions has been developed. The use of the nanosized powders has enabled us to reduce the sintering temperature by 400—450 °C.*

**Keywords:** mechanical synthesis, molybdenum disilicide, solid solution, targets.