Materials Physics and Mechanics 21 (2014) 305-310 Received: October 29, 2014

# ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИШЕНЕЙ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**В.Г. Конаков[1,2], И.А. Овидько[1,3*], О.Ю. Курапова[1,2], Н.Н. Новик[1,2], И.Ю. Арчаков[1,3]**

[1]Научно-исследовательская лаборатория «Механика новых наноматериалов», Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

[2]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр. 26, Старый Петергоф, 198504, Россия

[3]Институт проблем машиноведения РАН, Большой пр. ВО 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

*e-mail: ovidko@gmail.com

**Аннотация.** Разработана методика изготовления мишеней для магнетронного напыления из нанокерамики на основе диоксида циркония, стабилизированного диоксидом иттрия. Примененная технология синтеза порошков-прекурсоров наноразмерного диоксида циркония, синтезированных золь-гель методом в варианте обратного соосаждения и их обработки методом лиофильной сушки дает возможность сохранения высокой дисперсности и низкой степени агломерированности образцов в широком температурном интервале. Использование таких порошков-прекурсоров обеспечивает возможность создания циркониевых керамик, не содержащих неорганических связок, полностью удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к материалу мишеней для магнетронного напыления.

## 1. Введение

Композиционные материалы, сочетающие нанокерамические покрытия на основе стабилизированного диоксида циркония, нанесенные на такие металлы, как титан и тантал, являются весьма перспективными с точки зрения их использования в широком спектре технологических задач [1]. Как совершенно особый класс таких применений, следует выделить использование таких материалов в медицине в качестве имплантатов, в частности как костных имплантатов в общей и челюстно-лицевой хирургии, а также в стоматологии. Как показано в ряде оригинальных работ [2-5], такие материалы обладают достаточно высокой прочностью (для горячепрессованных образцов из нано-размерных прекурсоров приводятся величины до 650 МПа), высокой биосовместимостью и, что немаловажно для стаматологических применений, возможностью создания широкой цветовой гаммы итоговых композитов. Наиболее подробно механические и физико-химические свойства композитов титан-стабилизированный диоксид циркония рассмотрены в обзорах [6, 7], показано, что данные композиты на сегодняшний день являются наиболее адекватными материалами для вышеперечисленных применений.

Одним из возможных способов нанесения керамических покрытий на основе

© 2014, Institute of Problems of Mechanical Engineering

стабилизированного диоксида циркония (системы $ZrO_2$-$Y_2O_3$) является магнетронное напыление, способное обеспечить высокую степень чистоты наносимого покрытия, его отличное сцепление с базовым материалом и достаточную сплошность покрытия, см., например, работу [8].

Однако, одним из технических решений, необходимых для применения методики магнетронного напыления, является необходимость создания мишени для напыления на основе кубического твердого раствора $ZrO_2$, с высокой вероятностью обеспечивающая кубическую модификацию наносимого на титан покрытия, которая, как показано в работах [6, 7] позволяет с наибольшей степенью использовать все преимущества материала. Разработка методики создания такой мишени, свободной от органических (например, полиметилметакрилат [9] или неорганических (силикаты натрия или кальция [1]) и являлось задачей настоящей работы.

## 2. Методика эксперимента

Для изготовления нанокерамической мишени на основе твердых растворов системы $Y_2O_3$-$ZrO_2$, а конкретно, состава системы 9 мол.% $Y_2O_3$-91 мол.% $ZrO_2$ была использована методика золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения, детально описанная в наших работах [10-12]. Как было показано в [13], обработка порошков-прекурсоров с применением лиофильной сушки, обеспечивает возможность получения порошков высокой степени дисперсности и низкой агломерированностью в широком интервале температур.

Кратко методика синтеза может быть описана следующим образом. В качестве исходных реагентов использовали $ZrO(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ (ч.д.а.), азотнокислый иттрий $Y_2O_3(NO_3)_3$ $6H_2O$, $TiOSO_4{\cdot}2H_2O$ (ч.) и водный раствор аммиака (х.ч.). Приготовлялись водные растворы солей в диапазоне концентраций 0,01 – 0.1 М, растворы тщательно перемешивались в требуемых соотношениях; 1 М раствор аммиака использовали в качестве осадителя. Совместный раствор солей добавлялась в раствор аммиака, объем которого в десять раз превышал объем раствора смешанных солей. Скорость такого добавления составляла 1-2 мл/мин при непрерывном перемешивании. Поддерживались pH среды, равные 9-10, температура процесса была 0 °С. Получаемая таким образом смесь гидроксидов освобождали от избытка $NH_4OH$, $NH_4NO_3$ и части воды центрифугированием, после чего гель промывался дистиллированной водой на воронке Бюхнера до нейтральной реакции промывных вод. Лиофильная сушка геля осуществлялась с помощью установки Labconco, производства США. Типичная микрофотография высушенного геля (электронный микроскоп JEM JEOL 3000M) приведена на рис. 1.

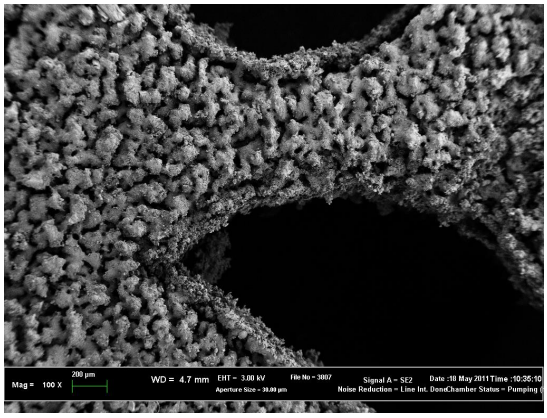


**Рис. 1.** Типичная микрофотография высушенного геля порошка состава 9 мол.% $Y_2O_3$ - 91 мол.% $ZrO_2$.

Полученный порошок-прекурсор подвергался помолу в планетарной мельнице Pulverisette 6 (350 оборотов в минуту, 2 часа), прокаливался на воздухе при 550 °С, после чего проходил ультразвуковую обработку с целью разрушения агломератов. Наноразмерная фракция порошка отбиралась методом воздушной сепарации в сепараторе Гефест (Россия).

**3. Обсуждение результатов**

Как было показано ранее, см., например, [10], использование концентрационного интервала солей 0.01 – 0.1 М, приводит к достаточно высокой дисперсности порошков-прекурсоров. В таблице 1 суммированы результаты оценки размеров агломератов в порошках прекурсорах (оценки по методу БЭТ) в зависимости от концентрации исходных солей. Отметим, что данные результаты хорошо согласуются как с полученными ранее для других концентрационных интервалов иттрий-циркониевой системы и для циркониевых систем, стабилизированных церием [10-13], так и с результатами прямых измерений, полученных методом лазерной седиментографии, рис. 2.

Таблица 1. Зависимость среднего размера агломератов в порошках-прекурсорах для нанокомпозитов итогового состава $0.09Y_2O_3$-$0.91ZrO_2$.

| Концентрация солей, *M* | Средний размер агломератов, оцененный по методу БЭТ, нм |
|---|---|
| 0.01 | 44 |
| 0.05 | 57 |
| 0.1 | 89 |

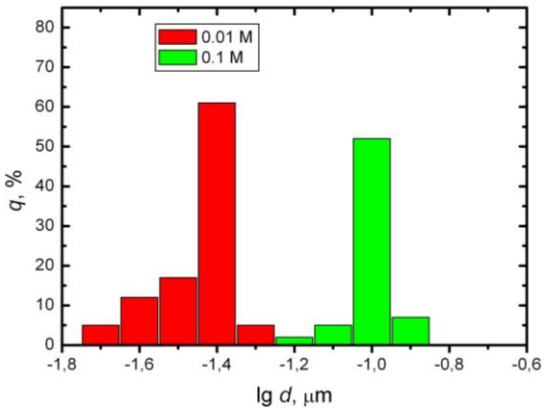


**Рис. 2.** Размеры агломератов (*q*) в порошках-прекурсорах нанокомпозитов итогового состава $0.09Y_2O_3$-$0.91ZrO_2$, полученных из растворов солей концентраций 0.01 и 0.1 М.

Термический анализ синтезированных порошков («Netzsch STA 449 F1 Jupiter», скорость нагревания 10 К/мин.) показал, что в интервале температур до 1000 °С основными термическими эффектами являются низкотемпературное (до 200 °С) удаление адсорбированной и структурно связанной воды и высокотемпературное (при температурах порядка 470 °С) образование кубического флюоритоподобного раствора на основе диоксида циркония, рис. 3.

Образование флюоритоподобного твердого раствора также было подтверждено при рентгеноструктурном исследовании порошков-прекурсоров, прокаленных при различных температурах, см. таблицу 2 (дифрактометр SHIMADZU XRD-600 с использованием Cu-$K_\alpha$ излучения ($\lambda$=1,54 Å) при комнатной температуре).

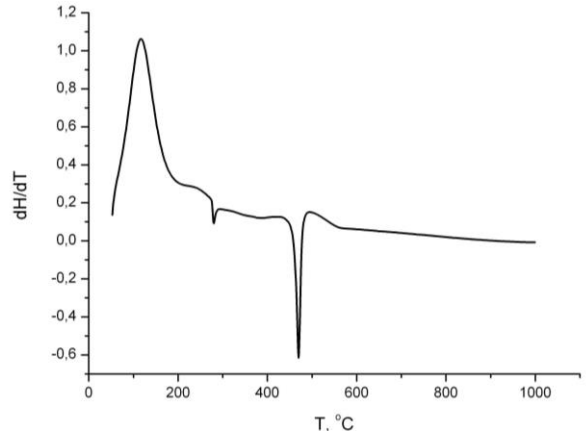


**Рис. 3.** Типичная термограмма порошка-прекурсора $0.09Y_2O_3$-$0.91ZrO_2$.

Таблица 2. Фазовый состав порошков-прекурсоров по данным РСА. (А-аморфная фаза, M-$ZrO_2$ – бадделеит, CF-$ZrO_2$ - кубический флюоритоподобный твёрдый раствор $ZrO_2$).

| T, °C | Порошки-прекурсоры для нанокомпозитов итогового состава $0.09Y_2O_3$-$0.91ZrO_2$ |
|---|---|
| | A |
| 200 | A+CF-$ZrO_2$ |
| 400 | CF-$ZrO_2$ |
| 600 | CF-$ZrO_2$ |
| 800 | CF-$ZrO_2$ |
| 1000 | CF-$ZrO_2$ |
| 1300 | CF-$ZrO_2$ |

Для изготовления мишени для магнетронного напыления порошок-прекурсор, переведенный в форму флюоритоподобного твердого раствора, был помещен в специально изготовленную пресс-форму. В качестве связующего использовался уайт-спирит, мишень была спрессована в течение 40 минут при усилии прессования в 25 тонн. Сушка мишени с целью полного удаления остатков связующего осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 110 °С, после чего был проведен обжиг при температуре 1550 °С в течение одного часа. Фотография изготовленной мишени приведена на рис. 4.

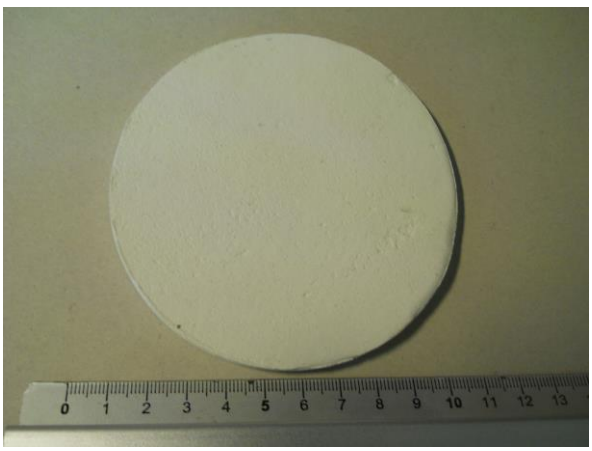

**Рис. 4.** Фотография мишени для магнетронного напыления, изготовленной из наноразмерного порошка-прекурсора состава 9 мол.% $Y_2O_3$ - 91 мол.% $ZrO_2$.

**4. Выводы**

В результате проведенных исследований показано, что нанокерамика состава $9Y_2O_3$-$91ZrO_2$, полученная из наноразмерных порошков прекурсоров, синтезированных методом золь-гель технологии обработанных с использованием лиофильной сушки, обеспечивает возможность изготовления мишеней для магнетронного напыления стабилизированных покрытий на основе диоксида циркония. на подложки сложной формы. В частности, предложенная методика представляется потенциально эффективной для напыления стабилизированных покрытий на основе диоксида циркония на металлические заготовки для имплантатов, используемых в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

*Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00199).*

**Литература.**

[1] *Обзор рынка технической керамики на основе диоксида циркония в России*, (Исследовательская группа ИНФОМАЙН, 2009), http://www.megaresearch.ru/files/demo_file/7334.pdf

[2] R. Mitrani, R. Duran, E. Nicolayevski, J. Lopez // *Quintessence of Dental Technology* **30** (2007) 66.

[3] G.R. de Oliveira, L. Pozzer, L. Cavalieri-Pereira, P.H. de Moraes, S. Olate, J.R. de Albergaría Barbosa // *Journal of Periodontal & Implant Science* **42(6)** (2012) 217.

[4] X. Oliva, J. Oliva, J.D. Oliva // *Oral Surgery* **1(3)** (2008) 140.

[5] V. Sollazzo, F. Pezzetti, A. Scarano, A. Piattelli, C.A. Bignozzi, L. Massari, G. Brunelli, F. Carinci // *Dental Materials* **24** (2008) 357.

[6] Edward A. McLaren, Russell A. Giordano II, In: *Quintessence of Dental Technology (QDT)*, ed. by A. Sadah (Quintessence Pub Co; 2005), p. 99.

[7] Paolo Francesco Manicone, Pierfrancesco Rossi Iommetti, Luca Raffaelli // *Journal of Dentistry* **35** (2007) 819.

[8] Jerika Suely Lamas, *Dual magnetron sputter deposition of yttria-stabilized zirconia thin films* (D Sci Thesis, Universiteit Gent, Faculteit Wetenschappen, 2014).

[9] Asit Kumar Gaina, Ho-Yeon Songb, Byong-Taek Leea // *Scripta Materialia* **54** (2006) 2081.

[10] V.G. Konakov, A.V. Shorokhov, N.V. Borisova, S.N. Golubev, E.N. Solovieva, V.M. Ushakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **32** (2012) 34.

[11] В.Г. Конаков, Н,В. Борисова,С.Н. Голубев, О.Ю. Курапова,В.М. Ушаков // *Вестник СПбГУ* **4(3)** (2012) 65.

[12] V.G. Konakov, S.N. Golubev, E.N. Solovyeva, I.Yu. Archakov, N.V. Borisova, A.V. Shorokhov // *Materials Physics and Mechanics* **14** (2012) 1.

[13] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov, S.N. Golubev, V.M. Ushakov, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **32** (2012) 112.

# USAGE OF NANOCERAMIC BASED ON $ZrO_2$ IN FABRICATION OF SOURCES FOR MAGNETRON SPUTTERING

**V.G. Konakov[1,2], I.A. Ovid'ko[3*], O.Yu. Kurapova[1,2], N.N. Novik[1,2], I.Yu. Archakov[1,3]**

[1]Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials,

St. Petersburg State Polytechnical University, Polytechnicheskaya 29, St. Petersburg, 195251, Russia

[2]Insitute of Chemistry, and Department of Mathematics and Mechanics,

St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

[3]Institute of Problems of Mechanical Engeneering, Russian Academy of Sciences,

Bolshoy pr. 61, V.O., St. Petersburg, 199178, Russia

*e-mail: ovidko@gmail.com

**Abstract.** The paper reports the development of the approach providing the opportunity to fabricate nanoceramic sources based on yttrium stabilized zirconia (YSZ) for magnetron sputtering. The approach includes sol-gel reverse precipitation synthesis of nanosize YSZ precursor powders with further freeze-drying resulting in high precursor powder dispersity and low agglomeration level in a wide temperature range. The use of such precursor powders makes possible fabrication of YSZ ceramics free of inorganic binders; this ceramics meets the requirements for the magnetron sputtering source material.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (Research Project 14-29-00199).*

**References**

[1] *The review of technical zirconia-based ceramics market in Russia* (INFOMINE Group, 2009), http://www.megaresearch.ru/files/demo_file/7334.pdf

[2] R. Mitrani, R. Duran, E. Nicolayevski, J. Lopez // *Quintessence of Dental Technology* **30** (2007) 66.

[3] G.R. de Oliveira, L. Pozzer, L. Cavalieri-Pereira, P.H. de Moraes, S. Olate, J.R. de Albergaría Barbosa // *Journal of Periodontal & Implant Science* **42(6)** (2012) 217.

[4] X. Oliva, J. Oliva, J.D. Oliva // *Oral Surgery* **1(3)** (2008) 140.

[5] V. Sollazzo, F. Pezzetti, A. Scarano, A. Piattelli, C.A. Bignozzi, L. Massari, G. Brunelli, F. Carinci // *Dental Materials* **24** (2008) 357.

[6] Edward A. McLaren, Russell A. Giordano II, In: *Quintessence of Dental Technology (QDT)*, ed. by A. Sadah (Quintessence Pub Co; 2005), p. 99.

[7] Paolo Francesco Manicone, Pierfrancesco Rossi Iommetti, Luca Raffaelli // *Journal of Dentistry* **35** (2007) 819.

[8] Jerika Suely Lamas, *Dual magnetron sputter deposition of yttria-stabilized zirconia thin films* (D Sci Thesis, Universiteit Gent, Faculteit Wetenschappen, 2014).

[9] Asit Kumar Gaina, Ho-Yeon Songb, Byong-Taek Leea // *Scripta Materialia* **54** (2006) 2081.

[10] V.G. Konakov, A.V. Shorokhov, N.V. Borisova, S.N. Golubev, E.N. Solovieva, V.M. Ushakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **32** (2012) 34.

[11] V.G. Konakov, N.V. Borisova, S.N. Golubev, O.Yu. Kurapova, V.M. Ushakov // *SPbGU Herald* **4(3)** (2012) 65.

[12] V.G. Konakov, S.N. Golubev, E.N. Solovyeva, I.Yu. Archakov, N.V. Borisova, A.V. Shorokhov // *Materials Physics and Mechanics* **14** (2012) 1.

[13] O.Yu. Kurapova, V.G. Konakov, S.N. Golubev, V.M. Ushakov, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **32** (2012) 112.