

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

В.Г. Конаков<sup>1,2</sup>, И.А. Овидько<sup>1,3\*</sup>, О.Ю. Курапова<sup>1,2</sup>, Н.Н. Новик<sup>1,2</sup>, И.Ю. Арчаков<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательская лаборатория «Механика новых наноматериалов», Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

<sup>2</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр. 26, Старый Петергоф, 198504, Россия

<sup>3</sup>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 связей, 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 наноразмерных прекурсоров приводятся величины до 650 МПа), высокой биосовместимостью и, что немаловажно для стоматологических 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



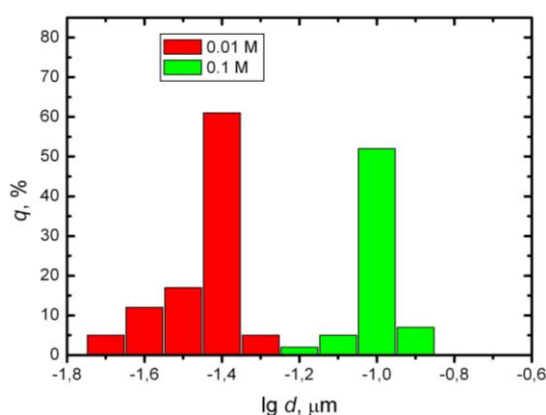
Полученный порошок-прекурсор подвергался помолу в планетарной мельнице Pulverisette 6 (350 оборотов в минуту, 2 часа), прокаливался на воздухе при 550 °С, после чего проходил ультразвуковую обработку с целью разрушения агломератов. Наноразмерная фракция порошка отбиралась методом воздушной сепарации 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 нанокompозитов итогового состава  $0.09\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.91\text{ZrO}_2$ .

Концентрация солей, М	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 нанокompозитов итогового состава  $0.09\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.91\text{ZrO}_2$ , 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  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) при комнатной температуре).



#### 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](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. Cavaliere-Pereira, P.H. de Moraes, S. Olate, J.R. de Albergaria 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] О.Ю. Куропова, 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<sub>2</sub> IN FABRICATION OF SOURCES FOR MAGNETRON SPUTTERING

V.G. Konakov<sup>1,2</sup>, I.A. Ovid'ko<sup>3\*</sup>, O.Yu. Kurapova<sup>1,2</sup>, N.N. Novik<sup>1,2</sup>, I.Yu. Archakov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials,

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

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, and Department of Mathematics and Mechanics,

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

<sup>3</sup>Institute of Problems of Mechanical Engineering, 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](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. Cavaliere-Pereira, P.H. de Moraes, S. Olate, J.R. de Albergaria 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.