

А. В. Дуров, Б. Д. Костюк, Т. В. Сидоренко*

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ НАНЕСЕННЫХ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ОТЖИГА

Исследовано влияние стехиометрии диоксида циркония на строение нанесенных на его поверхность пленок благородных металлов (платины и палладия) при нагревании. Для этого пленки наносили на стехиометрический диоксид циркония ("белый") и на полученный отжигом в вакууме нестехиометрический ("черный"). Затем образцы нагревали, строение пленок изменялось в обоих случаях. Однако на "белом" происходит фрагментация пленок, а на "черном" формируется новая фаза. Очевидно, благородные металлы реагируют с цирконием из подложек, при этом образуются интерметаллиды систем благородный металл—цирконий.

Ключевые слова: тонкие пленки, диоксид циркония, стехиометрия.

Введение

Нанесенные на поверхность неметаллических материалов тонкие пленки при нагревании до температур, которые гораздо ниже температуры плавления металла, собираются в отдельные островки, причем процесс зависит от поверхностного натяжения на границе пленки и окружающей среды, а также от адгезии металла к подложке: чем выше адгезия, тем меньше склонность к образованию островков [1]. Диоксид циркония, как и другие оксиды переходных металлов, может терять кислород с образованием нестехиометрических фаз [2]. В работе [3] исследовано влияние стехиометрии диоксида циркония на смачивание его металлами, установлено, что нестехиометрический материал смачивается несколько лучше, чем стехиометрический. Также обнаружено, что при смачивании благородными металлами стехиометрия диоксида циркония восстанавливается вследствие растворения "избыточного" циркония в металле, то есть имеет место химическое взаимодействие металла с оксидом [3]. Подобные явления могут существенно повлиять на поведение тонких пленок благородных металлов на поверхности ZrO_2 при нагревании, поэтому необходимы дополнительные исследования.

Материалы и методы исследований

В работе использовали плавленые монокристаллы из диоксида циркония, частично стабилизированного 3,5% (ат.) Y_2O_3 , платину и палладий высокой чистоты. Из монокристаллов изготовили подложки в виде пластинок толщиной 2 мм, их поверхность отполировали алмазным

* А. В. Дуров — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев; Б. Д. Костюк — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; Т. В. Сидоренко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же.

порошком зернистостью 0,7—0,3 мкм. Часть подложек отожгли в вакууме при 1900 °С в течение 60 мин, таким образом получили образцы из нестехиометрического диоксида циркония (“черные”, поскольку ранее белые подложки почернели вследствие потери кислорода). На поверхность подложек электронно-лучевым методом напылили слои платины или палладия толщиной 100 нм. Потом подложки отжигали в вакууме при температурах на 10—30% ниже температуры плавления металла по абсолютной шкале и исследовали на оптическом микроскопе.

Результаты и их обсуждение

Подложки с нанесенной платиной отожгли в вакууме при 1280 и 1400 °С. Микрофотографии образцов при относительно небольшом увеличении ($\times 125$) представлены на рис. 1. Даже при небольшом увеличении заметно, что после отжига структура пленок изменилась, причем по-разному для “белых” (стехиометрических) и “черных” (нестехиометрических). На “белых” формируются светлые участки с темными промежутками, эффект усиливается с увеличением температуры отжига. Пленка на

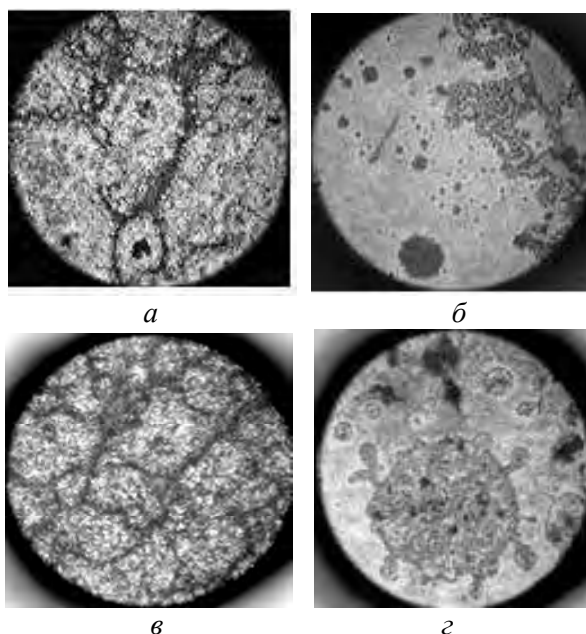


Рис. 1. Микрофотографии ($\times 125$) тонких пленок платины, нанесенных на поверхность диоксида циркония, после отжига в вакууме: *a* — на “белой” подложке после отжига при 1280 °С; *б* — на “черной”, 1280 °С; *в* — на “белой”, 1400 °С; *г* — на “черной”, 1400 °С

Fig. 1. Microphotographs ($\times 125$) of platinum thin films applied on zirconia surface after annealing in vacuum: *a* — on “white” substrate after annealing at 1280 °С; *б* — on “black”, 1280 °С; *в* — on “white”, 1400 °С; *г* — on “black”, 1400 °С

поверхности “черных” подложек фрагментируется. В то же время на ее поверхности образуются темные пятна новой фазы, вероятно, вследствие взаимодействия пленки с подложкой.

На рис. 2. приведены микрофотографии тонких пленок платины после отжига при 1400 °С. Четко видно, что на поверхности “белого” ZrO_2 пленка имеет островковую структуру, а на поверхности “черного” структура пленки тоже изменилась, однако формирования выраженных островков не произошло, скорее, наблюдается присутствие новой фазы.

Подложки с палладием были отожжены в вакууме при температурах 1100 и 1300 °С. Микрофотографии образцов после отжига представлены на рис. 3. Пленка палладия ведет себя аналогично пленке платины: на “белом” ZrO_2 собирается в островки, а на “черном” остается сплошной, хотя и образуется новая фаза. По всей вероятности, имеет место процесс, описанный в работе [1], — частичное растворение циркония в благородном металле, возможно, с образованием интерметаллидов системы платина—цирконий или платина—палладий.

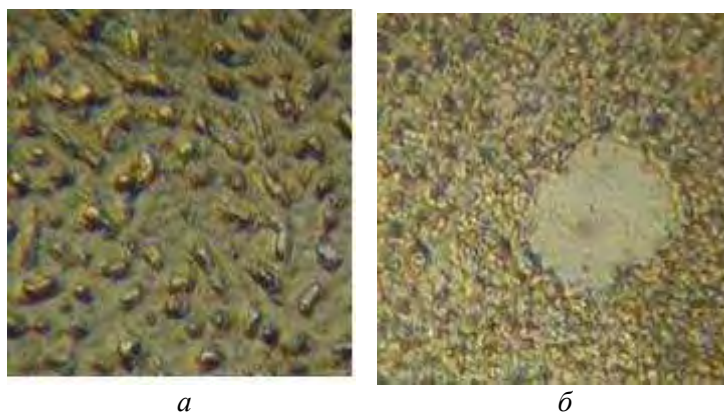


Рис. 2. Микрофотографии ($\times 1000$) тонких пленок платины, нанесенных на поверхность “белого” и “черного” (\bar{b}) диоксида циркония после отжига в вакууме при 1400 °С

Fig. 2. Microphotographs ($\times 1000$) of platinum thin films applied on “white” (*a*) and on “black” (*b*) zirconia surface after annealing in vacuum at 1400 °С

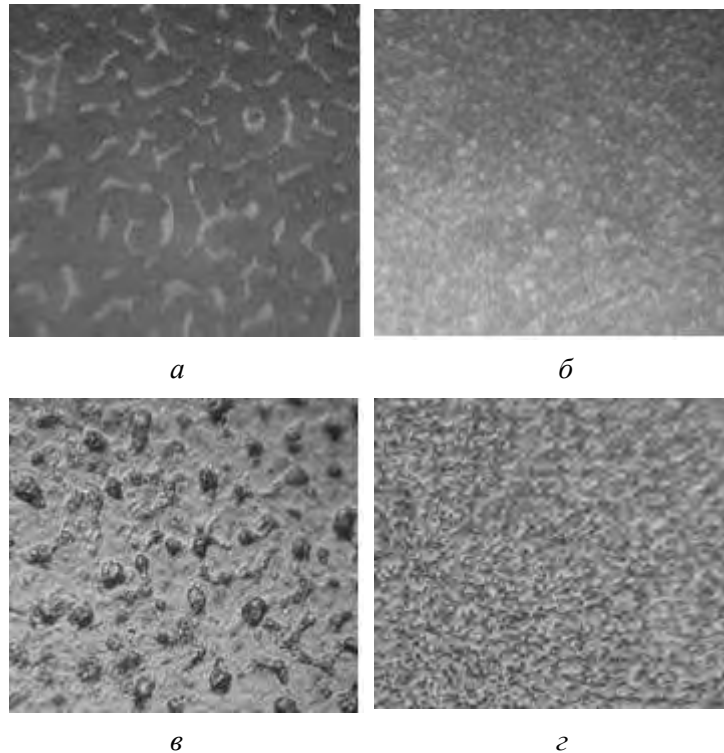


Рис. 3. Микрофотографии ($\times 630$) тонких пленок палладия, нанесенных на поверхность диоксида циркония, после отжига в вакууме: *a* — на “белой” подложке после отжига при 1100 °С; *б* — на “черной”, 1100 °С; *в* — на “белой”, 1300 °С; *г* — на “черной”, 1300 °С

Fig. 3. Microphotographs ($\times 630$) of palladium thin films applied on zirconia surface after annealing in vacuum: *a* — on “white” substrate after annealing at 1100 °С; *б* — on “black”, 1100 °С; *в* — on “white”, 1300 °С; *г* — on “black”, 1300 °С

Выводы

Исследовано влияние стехиометрии диоксида циркония на взаимодействие его с тонкими пленками благородных металлов (платины и палладия), нанесенными на его поверхность. Обнаружено, что после отжига в вакууме для стехиометрического диоксида циркония происходит фрагментация пленок, а для нестехиометрического — взаимодействие металла и подложки с образованием новой фазы. Таким образом, стехиометрия диоксида циркония влияет на взаимодействие его с благородными металлами, в том числе и в случае тонких пленок.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив стехіометрії діоксиду цирконію на будову нанесених на його поверхню плівок благородних металів (платини та паладію) при нагріванні. Для цього плівки наносили на стехіометричний діоксид цирконію (“білий”) та на отриманий відпалом у вакуумі нестехіометричний (“чорний”). Потім зразки нагрівали, будова плівок

змінювалась в обох випадках. Але на “білому” відбувається фрагментація плівок, а на “чорному” формується нова фаза. Очевидно, благородні метали реагують з цирконієм із підкладок, при цьому утворюються інтерметаліди систем благородний метал—цирконій.

Ключові слова: тонкі плівки, діоксид цирконію, стехіометрія.

1. *Найдич Ю. В.* Нанопленки металлов в процессах соединения (пайки) керамических материалов / [Ю. В. Найдич, И. И. Габ, Б. Д. Костюк и др.] // Доп. Національної академії наук України. — 2007. — № 5. — С. 97—104.
2. <http://www.crct.polymtl.ca/fact./documentation/SGnucl/O-Zr.jpg>
3. *Durov A. V.* Investigation of interaction of metal melts and zirconia / A. V. Durov, Y. V. Naidich, B. D. Kostyuk // J. of Mater. Sci. — 2005. — **40**, No. 9/10. — P. 2173—2178(6).

Поступила 21.12.14

Durov O. V., Sydorenko T. V., Kostjuk B. D.

Influence of zirconia stoichiometry on morphology of applied on its surface noble metals thin films after annealing

The zirconia stoichiometry influence on structure of applied on its surface thin films of noble metals (platinum and palladium) at annealing was investigated. Films were applied on stoichiometric zirconia (“white”) and on obtained by annealing in vacuum non-stoichiometric (“black”). Samples were then heated, films structure transforms in both cases. But on “white” the fragmentation of films occurs, and on “black” new phase forms, obviously noble metals react to zirconium from substrate, intermetallides of noble metal—zirconium system forms.

Keywords: thin films, zirconia, stoichiometry.