第2系列 ZrO₂(Y₂O₃)薄膜的慢正电子研究

邹柳娟¹) 夏 风¹) 邹道文²) 翁惠民³) 黄千峰³) 周先意³) 韩荣典³)

1(华中理工大学物理系,武汉 430074)

²(江西师范大学物理系 南昌 330027)

3(中国科学技术大学现代物理系,合肥 230026)

(1999年7月16日收到2000年3月26日收到修改稿)

用慢正电子技术研究了在溅射时不加偏压,衬底加热 300℃,纯 Ar 气氛下制备的用 Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 薄膜材料(简称 YSZ 薄膜),发现了 YSZ 薄膜在不同深度处的缺陷分布情况,退火温度对 YSZ 薄膜缺陷有影响.简要讨论 了致密、优质 YSZ 薄膜的制备方法.

关键词:慢正电子束,ZrO₂(Y₂O₃)薄膜,表面缺陷 PACC:7360F,7870B

1 引 言

高温固体燃料电池(SOFC)将矿物燃料直接转 化为电能,使传统的火力发电装置能源转化效率大 为提高(由 20%左右提高到 80%以上),可以达到节 省燃料保护环境的目的.这方面的研究目前引起高 度的关注和激烈的竞争.

用 Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 材料(即 YSZ)是一种氧 离子导电的固体电解质,它是高温燃料电池的装置 上必须应用的关键部件.用 YSZ 制作的燃料电池通 常要在较高的温度下运行,但是,高温作用会带来配 套材料老化、腐蚀.采用薄膜化的 YSZ 可以降低工 作温度.用于这种用途的 ZrO₂ 薄膜应该高度致密, 具有块状材料的物性.

制备 YSZ 薄膜有等离子体激活化学汽相沉积 (PCVD)法、蒸发法、射频溅射法. 作者用射频溅射 技术制备了 YSZ 薄膜,并试图用慢正电子技术分析 以各种工艺参数制取的各系列 YSZ 薄膜的微观 结构.

正电子湮没方法可以提供固体中缺陷的类型、 浓度、分布等信息,它被广泛应用於固体微结构研 究¹¹.慢正电子^[2]是正电子湮没技术(PAT)中的一 种.使用能量单一且可以在较大能量范围内调节的 慢正电子束,改变入射正电子能量就能注入到薄膜 的不同深度,探测并分析其湮没光子能谱就可以得 到薄膜不同深度处缺陷情况.

2 实验过程及方法

在射频溅射镀膜机上制备 YSZ 薄膜. 靶材为 YSZ($(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}$],即掺杂有 9 mol%的 Y₂O₃的 ZrO₂.基片为 Al₂O₃,基片的底部有一恒温 装置,对基片作恒温处理. 溅射室气氛为纯 Ar 或含 氧为 5%的 Ar 气,真空度为 4 Pa. 所制得的 YSZ 薄 膜厚为 1—2 μ m. 溅射完毕 将 YSZ 薄膜在大气下经 300 500 ,700 ,900°C 温度分别退火 2 h. X 射线衍射 分析的主要衍射条件为 CuK α ,30 kV ,30 mA ,扫描 速度为 4°/min ,Ni 片滤波. 衍射仪为 D/MAX-3B. X 射线衍射分析表明,这些薄膜的结构均以立方相为 主. 见图 1. 对薄膜的断面观察发现,薄膜呈柱晶结 构,见图 2.



图 1 陶瓷靶材的 X 射线衍射图谱

用慢正电子湮没辐射 Dopper 展宽技术^[3]对样 品做无损测量.单能正电子束能量在 0—12 keV 之 间,能散 Δ(EFWHM)<2 eV 靶室真空度为 133.32 ×10⁻⁷ Pa. 湮没 γ 光子用高纯锗探测器(ORTEC



(a)基片温度为 300℃,Ar+5% O₂



(b)基片温度为 400℃ 纯 Ar 图 2 不同工艺下的薄膜断口形貌

GEM-10175)进行测量,能量分辨率对于⁸⁵Sr的 514 keV γ 射线为 1.12 keV(FWHM).能谱由一台 IBM PC/XT 计算机多道分析器记录.Doppler 展宽能谱 的线形 S 参数定义为

$$S = \int_{-a}^{a} \mathcal{O}(E) dE / \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{O}(E) dE$$
,

式中 C(E)为扣除本底后的实验谱 (-a, a)为以 511 keV 为能量坐标原点的能量区间,这里取 a = 1keV. S 参数的变化主要受中心区计数的影响,因而 反映正电子与低动量电子湮没的情况.全谱总计数 为 1×10^5 .实验时,改变正电子入射能量 E,测出每 个样品的 S(E)曲线.

3 结果分析与讨论

3.1 YSZ 薄膜不同深度处缺陷分布情况

图 3 为溅射时不加偏压,衬底加热 300℃,纯 Ar 气氛下制备的 YSZ 薄膜测得的慢正电子实验曲线, 即 S-E 曲线.所制取薄膜的退火温度与样品编号列 于表 1.

					_
样品号	s2-2	s2-4	s2-6	s2-8	
退火温度/℃	300	500	700	900	

从图 3 横坐标入射样品的慢正电子能量,能计 算出不同能量的慢正电子射入薄膜的深度,其关 系^[4]为

$$\overline{X} = \frac{400E^{1.48}}{\rho}$$

式中 ρ 为 YSZ 薄膜的密度 取 5.5 g/cm³, *E* 为入射 慢正电子能量(keV), \overline{X} 为慢正电子射入深度(nm), *S* 参数反映了入射慢正电子与样品中低动量电子的 湮没情况,同时也表征了它的缺陷浓度.

从图 3 的 S-E 曲线,在 YSZ 薄膜的不同深度 处,S 参数分布情况如表 2 所示.



图 3 不同退火温度下 YSZ 薄膜的 S-E 曲线

根据 YSZ 薄膜可以分为表面、过渡区、心部这 三区结构的理论,并结合图 3,可以断定:入射慢正 电子能量在 0.5—1 keV,即入射深度 $\overline{X} \leqslant 7.3$ nm 时 $_S$ 参数较大,为表面区;入射慢正电子能量在 1—5 keV,即入射深度在 7.3 nm < $\overline{X} < 78.7$ nm 时, S 参数由大到小,逐渐下降,为过渡区,也称薄膜的 近表面;入射慢正电子能量大于 5 keV,即入射深度 $\overline{X} \ge 78.7$ nm $_S$ 参数较小而趋於稳定,为心部区.心 部区域的 $_S$ 参数在一定数值上小范围波动,这表明 心部区域具有均一的结构.

Sun 等人认为^[5],正电子在 YSZ 中的俘获效率 与 YSZ 材料中的 Y 含量有关, Y_2O_3 浓度在 9 mol% 处,有一峰值,离开此处,俘获效率急剧降低.在溅射 法镀制的 YSZ 薄膜中,Y 在薄膜的表层浓度大大高 于平均浓度. 当 Y_2O_3 的平均浓度为 9 mol% 时,表 面浓度可达12 mol%. 因此,我们认为 S 参数沿薄

表 2 在 YSZ 薄膜的不同深度处 S 参数分布情况

入射慢正电子 能量/keV	入射深度 \overline{X} /nm	4 个样品的 <i>S</i> 参数统计情况	S 参数最小的样品 号及退火温度	S 参数最大的样品 号及退火温度
0.5	2.6	较接近	s2-4 ,500°C	s2-8 ,900°C
1	7.3	差别大	s2-4 500°C	s2-8 ,900°C
2	20.3		s2-4 500°C	s2-2 300°C
3	37.0		{s2-4 500℃ s2-6 ,700℃	s2-2 300°C
4	56.6		s2-4 500°C	s2-2 300°C
≥5—12	78.7—287.7	很接近		

膜厚度方向的分布与 Y 的分布有关. 其具体机制如 下:

Y 固溶于 ZrO_2 晶格中 ,产生了氧空位 $V_{\ddot{O}}$.

 $Y_2O_3 \iff 2Y'_{Zr} + V_{\bullet} + 3O_0$, (1) 式中采用了 *K*-*V* 记号 , V_{\bullet} 为正二价氧空位 , O_0 为 占据氧晶格位置的氧离子 , Y'_{Zr} 为正三价的 Y 离子 占据了晶格中 Zr⁺⁴离子的位置 ,为负一价.

带正电荷的氧空位通过吸引周围离子的价电子,使其变为正一价(V₀),甚至零价的氧空位(V₀)

$$V_{\ddot{\mathrm{O}}} + e' \rightleftharpoons V_{\dot{\mathrm{O}}}$$
, (2)

$$V_{\dot{O}} + e' \rightleftharpoons V_{\check{O}}$$
, (3)

式中 e[']为自由电子. V_{O} 和 V_{O} 对所俘获的电子束缚 并不紧密. 当遇到正电子(e^+)时 放出电子

$$V_{\dot{O}} + e^+ \rightarrow V_{\ddot{O}} , \qquad (4)$$

$$V_{\rm O} + e^+ \rightarrow V_{\rm O}. \tag{5}$$

YSZ 薄膜表面 Y 含量高 ,由(1)-(3)式知 , V_{0} 和 V_{0} 浓度也大.由(4)和(5)式知 ,使正电子湮没的 机会也增多 ,这必然使 S 参数值增大.Y 在 YSZ 薄 膜沿厚度方向呈现由表面高浓度向心部浓度较低的 均一变化的分布 ,促使 S 参数产生类似的分布.

3.2 不同退火温度对 YSZ 薄膜缺陷的影响

图 3 示出退火对薄膜的结构确有影响, s2-2 样 品的退火温度为 300℃,与原先的衬底温度一样,实 际不退火,该样品过渡区较宽,从 78.7 nm 开始,才 进入样品心部.s2-4 s2-6 s2-8 三个样品的退火温度 分别为 500,700,900℃时,从 20.3 nm 开始,就进入 样品心部,它们与 s2-2 未退火样品比较,过渡区明 显变窄.并且由图 3 可知,心部区域的 S 参数值受 退火温度影响不大.

通常退火过程使薄膜表面会发生形貌变化的现象,过渡区的变化与 YSZ 薄膜的表层形貌变化

有关.

图 4 示出 YSZ 薄膜的截面示意图,它是由一个 个柱晶的表面集合而成.YSZ 薄膜表面,并非是一 个几何平面,而是在一定的厚度范围内分布.这种表 面形态会影响 Y 在薄膜厚度上的分布形态.显然薄 膜表面粗糙度越大,Y 在薄膜表面富集层就越厚,S 的过渡区相应拉大.



图 4 YSZ 薄膜结构的截面示意图

退火对原子的扩散提供了条件. 位于不平衡位 置的沉积原子进入较平衡位置, 晶粒生长, 生长平台 之间的一些沟槽得以填充, 这是过渡区减小的原因.

至于表面和过渡区缺陷浓度的变化可能与 YSZ 薄膜的缺氧状态有关. 文献[6]表示,在纯 Ar 气氛下制备的 YSZ 薄膜有缺氧的倾向. 没有退火或 退火温度小于 500℃时, YSZ 薄膜中缺氧较多,相应 在 YSZ 薄膜中存在超出正常浓度的正二价的氧空 位. 经 700℃以上的温度退火后,由于氧能在 ZrO₂ 中快速扩散, YSZ 薄膜中的缺氧状况得以改善,氧 空位浓度降至正常水平.

3.3 制备致密、优质的 YSZ 薄膜的途径

要获得致密、优质的 YSZ 薄膜,其途径为:1) 要减小表面层和过渡区的薄膜厚度2)使薄膜心部 的 S 参数(即缺陷浓度)稳定到较低的水平3)使薄 膜表面、过渡区与薄膜心部的 S 参数的差距尽量 减小.

要达到上述三条途径,肯定与以下诸多工艺参

从本文的分析和研究,至少发现:在溅射时不加 偏压,衬底加热 300℃,纯 Ar 气氛下制取的 YSZ 薄 膜,必须退火;在退火 2 h 的状况下,退火温度必须 在 500℃以上.

[1] P. Hautojarvi ,Positron in Solids Spriger ,Berlin ,1979).

- [2] Wei-zhong Yu(editor), Positrons in Solids State Physics, 2nd ed. the Study on Slow Positrons Beam (10-28;10-87,15-1) (Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing,1990), p. & in Chinese I 郁伟中编,正电子固体物理(二) 慢正电子束研究(10-28;10-87;15-1),清华大学现代应用物理系,北京,1990),第8页].
- [3] H. M. Weng et al. Nucl. Instr. Meth. A307 (1991) 577.
- [4] S. Valkealahti ,R. M. Nieminen ,Appl. Phys. ,A32 (1983),95.
- [5] Shu-zhen Sun, Xiang-qin Zhou, Hui-ying Zhu et al., J. of Wuhan University of Technology, 12(4)(1990),1(in Chinese) [孙淑珍、周向勤、朱惠英等,武汉工业大学学报,12(4) (1990),1].
- [6] Feng Xia, Guang-kui Liu, Xiao-liang Qian et al., J. of Functional Materials 27(2) 1996),131(in Chinese]夏风、刘光 葵、钱晓良等,功能材料,27(2) 1996),131].

A STUDY OF NO.2 SERIES ZrO₂(Y₂O₃) THIN FILM BY SLOW POSITRONS BEAM

ZOU LIU-JUAN^{a)} XIA FENG^{a)} ZOU DAO-WEN^{b)} WENG HUI-MIN^{c)}

HUANG QIAN-FENG^{e)} ZHOU XIAN-YI^{e)} HAN RONG-DIAN^{e)}

^a (Department of Physics ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074 ,China)

^b (Department of Physics Jiangxi Normal University ,Nanchang 330027 ,China)

^c (Department of Modern Physics ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China)

(Received 16 July 1999; revised manuscript received 26 March 2000)

ABSTRACT

The $ZrO_2(Y_2O_3)$ thin film materials are studed by slow positron beam. The $ZrO_2(Y_2O_3)$ thin film materials are made by r f puttering without biasing heat treatment of liner being at 300°C in pure Ar atmosphere. We discovered that the defects distribute themselves in different depths of the thin film. The tempearture influences the distribution of defects in the YSZ thin films. And we discuss briefly the method to make dense and high-quality YSZ films.

Keywords : slow positron beam , $\rm ZrO_2(~Y_2O_3$) thin film , surface defects PACC : 7360F , 7870B