

射频磁控溅射 ZrW_2O_8 薄膜的高温退火研究

刘红飞, 张志萍, 程晓农

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用 ZrW_2O_8 陶瓷靶材, 以射频磁控溅射法在不同基片上沉积制备 ZrW_2O_8 薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)仪和扫描电子显微镜(SEM)研究靶材性能和退火温度、气氛以及基片对薄膜的相组成、表面形貌的影响。结果表明: ZrW_2O_8 靶材具有较高的纯度和致密度, 磁控溅射制备的薄膜为非晶态, 在 730 °C 左右通氧条件下退火后得到择优生长的 ZrW_2O_8 薄膜; 在 750 °C 左右退火得到三方相 ZrW_2O_8 薄膜; 在 1200 °C 密闭的条件下淬火得到立方相 ZrW_2O_8 薄膜; 在 15 到 700 °C 温度区间内, 制备的立方相 ZrW_2O_8 薄膜负热膨胀系数为 $-14.47 \times 10^{-6} K^{-1}$, 随着退火温度的提高, 薄膜出现一些孔洞和裂纹。

关键词: 钨酸锆; 薄膜; 磁控溅射; 退火; 负热膨胀

中图分类号: O484.5; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1284-04

微电子、光学和微机械等器件表面的功能薄膜和涂层对器件的性能往往起到决定性的作用, 但是由于外界工作环境温度的变化, 器件往往会由于其基体材料和薄膜或涂层的热膨胀系数不匹配, 而引起剥落或开裂导致器件的性能不稳定甚至失效。负热膨胀材料的发现为解决这种问题提供了可能, ZrW_2O_8 因负热膨胀系数大 ($-9 \times 10^{-6} K^{-1}$)、各向同性且响应温度范围宽 (0.3~1050 K) 等特点而倍受关注^[1~3]。将这种材料与正热膨胀材料复合可以制备出可控热膨胀甚至零膨胀的复合材料, 目前国内外研究较多集中在 ZrW_2O_8 粉体的制备工艺、颗粒超细化与掺杂以及与其它物质复合^[4~7], 而对 ZrW_2O_8 薄膜材料的相关研究还处于起步阶段。和块体材料相比, 薄膜材料有着不可比拟的优越性, 其中在某些特殊的应用领域具有不可替代的地位。因此, 对 ZrW_2O_8 薄膜进行研究具有重要意义, 将为今后的应用和其它相关研究奠定基础。

目前国外 Michaelss 等人采用电流束蒸发钨酸锆粉体和双靶反应磁控溅射的方法制备 ZrW_2O_8 负热膨胀薄膜, 其中采用蒸发钨酸锆粉体制备的薄膜 ZrW_xO_y ($x \neq 2, y \neq 8$) 具有负热膨胀特性, 但是由于蒸发的过程难以控制和 WO_3 高温挥发等原因, 制备的薄膜成分偏离了 ZrW_2O_8 的化学计量比^[8]; Noailles L D 等人采用湿化学方法将制备的 ZrW_2O_8 溶胶-凝胶涂敷在基片上, 然后在 1150 °C 热处理 0.5 h, 结果由于薄膜和基片发生反应, 也没有制备出纯的 ZrW_2O_8 薄膜^[5]。

国内除本研究小组外, 还没有相关的报道, 前期以 ZrO_2 和 WO_3 的复合陶瓷为靶材, 采用射频磁控溅射的方法沉积制备 ZrW_2O_8 薄膜, 由于在热处理过程中 WO_3 具有挥发特性、热处理温度和热处理工艺等因素影响, 没有制备出纯的 ZrW_2O_8 薄膜^[9,10]。在前期实验研究的基础上, 本研究采用纯 ZrW_2O_8 陶瓷靶材, 以射频磁控溅射法沉积制备 ZrW_2O_8 薄膜, 探索高温退火时温度、气氛以及基片对薄膜的物相和微观形貌的影响。成功制备出高纯度的立方相 ZrW_2O_8 薄膜并探索了其负热膨胀特性。

1 实验

以分析纯硝酸氧锆 [$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$] 和钨酸铵 [$N_5H_37W_6O_{24} \cdot H_2O$] 为原料, 采用共沉淀的方法制备纯 ZrW_2O_8 陶瓷靶材, 具体的制备工艺和文献[11]相同。将经过 600 °C 预烧的前驱体, 在液压机上压制成 $\phi 60$ mm \times 5 mm 的靶材, 在 1180 °C 烧结 3 h, 淬火后得到纯 ZrW_2O_8 陶瓷靶材。然后在射频磁控溅射系统中进行沉积薄膜, 以 10 mm \times 10 mm 石英和单晶硅基片为衬底。衬底分别用强酸、强碱和无水乙醇清洗, 去除表面污染物。对 ZrW_2O_8 靶材进行 20 min 的预溅射以去除表面的杂质, 然后转动基片转盘, 置基片于辉光中成膜。具体的沉积试验参数为: 本底真空度为 2.2×10^{-3} Pa; 溅射功率为 190 W; 氩气和氧气的通入量分别为 24 和 12 mL/s; 靶材与基片的距离为 43 mm;

收到初稿日期: 2008-06-24; 收到修改稿日期: 2009-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(50372027); 江苏省高校自然科学重大基础研究项目(06KJA43010); 江苏大学博士创新基金

作者简介: 刘红飞, 男, 1982 年生, 博士生, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88970006,

E-mail: sykt79@ujs.edu.cn

溅射气压为 2.0 Pa；沉积时间为 2 h。

用日本理学 Rigaku D-max2500/pc X 射线衍射仪对薄膜进行物相分析，辐射源为 Cu K α (20 kV)，以 5°/min 速度扫描；用 XL-30ESEM 扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌；用 ET350 表面粗糙轮廓仪检测薄膜的厚度。

2 结果与分析

2.1 靶材物相与致密度分析

靶材作为薄膜的源材料直接决定了薄膜品质，图 1 中 a 是经 1180 °C 烧结合成的 ZrW₂O₈ 靶材的 XRD 图谱。图谱中各晶面 *d* 值及相对强度与 PDF 卡 No.50-1868 一致，产物属于立方晶系 α -ZrW₂O₈，不含其它杂质峰，同时在图谱中标出合成 ZrW₂O₈ 粉体各个峰的晶面指数。图 2 是制备靶材断面的 SEM 照片。从中可以看出，靶材相对比较致密，通过物相和致密度分析，说明制备的靶材纯度高且性能优异。

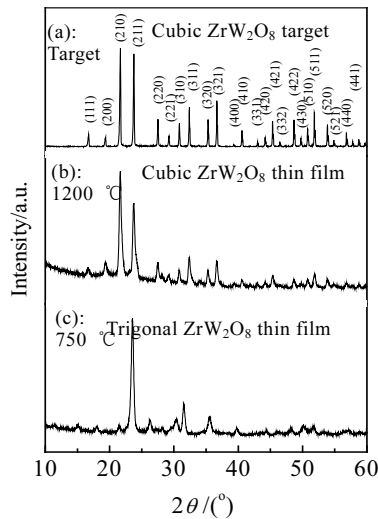


图 1 不同温度热处理的 ZrW₂O₈ 薄膜和靶材的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the ZrW₂O₈ target and thin films annealed at different temperatures

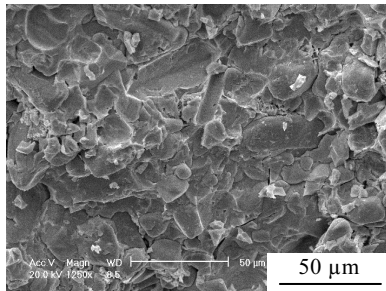


图 2 纯 ZrW₂O₈ 靶材断面的 SEM 照片
Fig.2 SEM image of cross section of pure ZrW₂O₈ target

2.2 薄膜热处理工艺

沉积制备的薄膜厚度为 247 nm，薄膜为非晶态，为了探索薄膜的结晶温度，将在石英衬底上沉积的薄膜在不同温度进行热处理。图 3 是采用射频磁控溅射沉积的 ZrW₂O₈ 薄膜在不同温度退火后的 XRD 图谱。可见，在 700 °C 进行 3 min 热处理后的薄膜 XRD 图谱仍是一个宽化的衍射峰，说明此时薄膜还处于非晶态。继续提高退火得温度，在 750 °C 热处理后的薄膜结晶，经过分析，在该温度下退火得到的是三方相的 ZrW₂O₈ 薄膜^[3]。便于分析和对比，将三方相的 ZrW₂O₈ 薄膜 XRD 图谱单独给出，如图 1 中 c。为了得到立方相的 ZrW₂O₈ 薄膜，实验中进一步提高热处理温度，发现，随着热处理温度的提高，三方相的 ZrW₂O₈ 薄膜在 800 °C 时分解成 WO₃ 和 ZrO₂，一直到 1000 °C 薄膜的成分均是 WO₃ 和 ZrO₂。当热处理温度提高到 1100 °C 时发现，由于 WO₃ 具有高温挥发的特性，此时薄膜基本只有 ZrO₂ 成分出现，同时，ZrO₂ 的晶型也随着热处理温度的提高从四方相转变成单斜相。

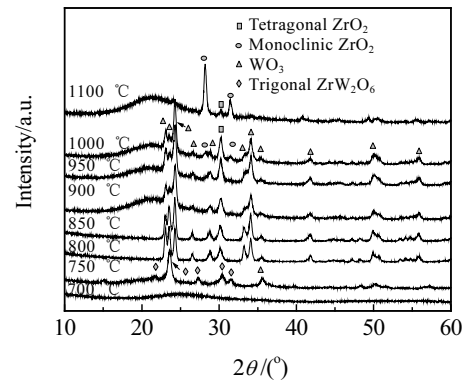


图 3 不同温度退火后薄膜的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the thin films annealed at different temperatures

通过对薄膜不同温度退火处理后的分析，将在 700 到 800 °C 的相对低温区间，进行退火工艺改进，在热处理过程中通入适量的氧气，发现在 730 °C 制备出沿着(211)、(220)、(321)、(422)方向择优生长的 ZrW₂O₈ 薄膜，如图 4 所示。同时发现在不同的通氧量条件进行热处理时，对薄膜的生长也有影响。在图 4 中通过对比发现，通氧量不同时，ZrW₂O₈ 薄膜沿不同晶面上的生长发生了变化，通氧量为 0.75 mL/s 的条件下，热处理的薄膜沿(220)生长的衍射峰强度最强，次强峰为沿(211)晶面方向生长的衍射峰。随着通氧量的增加，沿着(220)晶面生长的衍射峰逐渐变弱，而沿着(211)晶面的峰逐渐变强，成为最强峰。在高温阶段 1000 °C 以上，也进行了工艺改进，为了避免 WO₃ 挥发，将薄膜用铂金片

进行密封, 然后在 1200 °C 热处理后, 淬火得到了立方相的 ZrW_2O_8 薄膜(图 1 中 b)。通过 XRD 图谱可以看出, 制备的立方相 ZrW_2O_8 薄膜结晶度好, 且与纯的 ZrW_2O_8 的 XRD 图谱(图 1 中 a)对比可以看出, 薄膜中基本不含其它杂质峰, 具有较高的纯度。

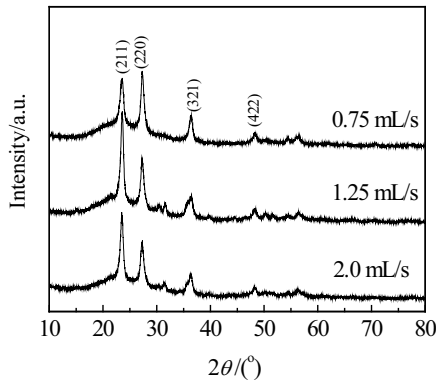


图 4 在 730 °C 不同通氧量下热处理薄膜 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the thin films annealed under different atmospheres of the oxygen at 730 °C

2.3 薄膜表面形貌分析

薄膜的 SEM 观测结果如图 5 所示。图 5a 是沉积后没有进行热处理的薄膜照片。可以看出, 薄膜表面比较平滑, 而且具有很好的致密性。图 5b 是以单晶硅基片为衬底的薄膜在 750 °C 热处理 3 min 后, 得到的三方相的 ZrW_2O_8 薄膜表面 SEM 照片。热处理过程中, 由于薄膜从非晶态转变为结晶态, 使得溅射沉积的薄膜物质的原子或分子发生迁移和晶粒生长, 也使得薄膜中出现一些孔洞缺陷。为了考察衬底对薄膜的结晶生长的影响, 实验中还观察了在相同条件以石英基片为衬底的薄膜表面形貌, 如图 5c 所示。通过对比可以看出, 在石英基片上生长的薄膜质量比较好, 表面缺陷比较少。在 730 °C 制备得到择优生长的 ZrW_2O_8 薄膜的表面形貌和在 750 °C 退火得到的三方相的薄膜的大致相同。图 5d 是经过 1200 °C 热处理后的薄膜表面照片。薄膜的表面晶粒充分长大, 由于热处理温度的升高和对薄膜进行了淬火处理, 致使薄膜的表面出现一些孔洞和沿晶界的裂纹。对薄膜进行热处理过程中, 随着热处理温度的提高, 薄膜表面的晶粒不断长大, 生长过程中薄膜的致密性变差, 薄膜质量也有所降低。

2.4 ZrW_2O_8 薄膜负热膨胀性能分析

实验中通过高温 X 射线衍射来表征和计算制备的立方相 ZrW_2O_8 薄膜的负热膨胀系数, 高温 X 射线衍射测试温度点分别是 15, 100, 200, 300, 400, 500,

600 和 700 °C。实验的升温速率为 5 °C/min, 每个测试温度点的保温时间是 10 min。为了更为直观分析, 将不同温度的立方相 ZrW_2O_8 薄膜的(210)和(211)两晶面特征强峰进行放大, 如图 6 所示。从放大的衍射图谱可以直观地看出, ZrW_2O_8 薄膜衍射图谱随着测试温度的升高, 衍射峰逐渐地向右方偏移, 2θ 角增大, d 值减小, 表明 ZrW_2O_8 薄膜随着温度的升高晶体结构发生收缩, 即产生负热膨胀效应。

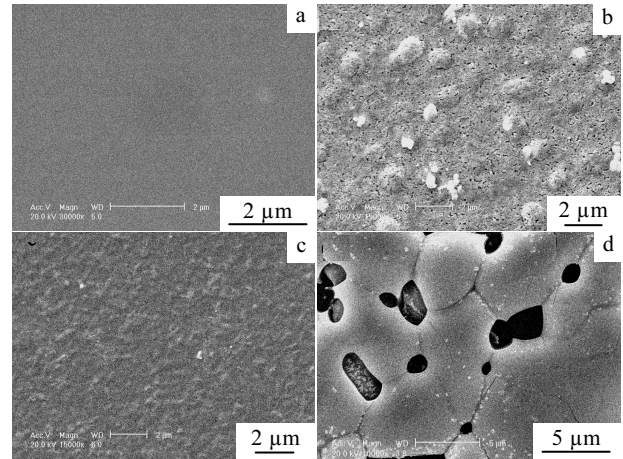


图 5 不同条件下薄膜的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the thin films: (a) as-deposited; (b) deposited on the quartz and annealed at 750 °C; (c) deposited on the silicon substrate and annealed at 750 °C; and (d) annealed at 1200 °C

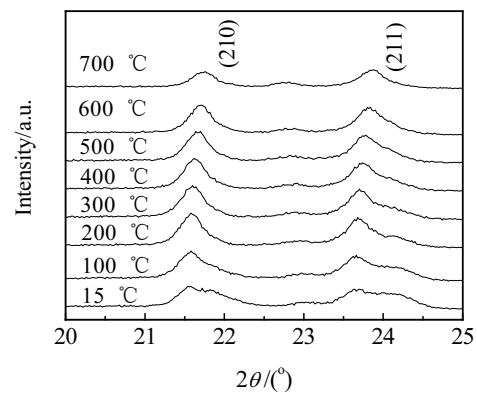


图 6 立方相 ZrW_2O_8 薄膜在不同温度下的局部放大 XRD 图谱

Fig.6 Locally magnified XRD patterns of cubic ZrW_2O_8 thin film at different temperatures

利用 Powder X 软件精确计算在不同温度下 ZrW_2O_8 薄膜的晶胞参数, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看到, 随着温度的升高, ZrW_2O_8 薄膜的晶胞参数逐渐减小, 证明 ZrW_2O_8 薄膜确实存在负热膨胀特性。

通过线性拟合, 得出在测试的 15 到 700 °C 温度区间内制备薄膜试样的热膨胀系数为 $-14.608 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

表 1 不同温度立方相 ZrW₂O₈ 薄膜的晶胞参数

Table 1 Lattice constants of the cubic ZrW₂O₈ thin film at different temperatures

Temperature /°C	Lattice constants / $\times 10^{-1} \text{nm}$	NTE coefficient of the ZrW ₂ O ₈ thin film (15~700 °C)/ K^{-1}
15	9.211 06	-14.47×10^{-6}
100	9.203 47	
200	9.195 63	
300	9.188 04	
400	9.172 85	
500	9.157 91	
600	9.135 62	
700	9.119 94	

3 结 论

1) 采用纯的 ZrW₂O₈ 陶瓷为靶材, 以射频磁控溅射法沉积可以制备出立方相 ZrW₂O₈ 薄膜。

2) 磁控溅射沉积的薄膜为非晶态, 经过退火处理后, 在 730 °C 左右热处理后得到择优取向的 ZrW₂O₈ 薄膜, 在 750 °C 左右热处理得到三方相 ZrW₂O₈ 薄膜, 随着退火温度的进一步升高, 薄膜分解为 ZrO₂ 和 WO₃,

改进热处理工艺后, 在 1200 °C 密闭的条件下热处理 8 min 淬火得到立方相 ZrW₂O₈ 薄膜。

3) 制备的立方相 ZrW₂O₈ 薄膜具有良好的负热膨胀特性, 其热膨胀系数为 $-14.47 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Mary T A *et al. Science*[J], 1996, 272: 90
- [2] Evans J S O *et al. J Solid State Chem*[J], 1997, 133: 580
- [3] Noailles L D *et al. Chem Mater*[J], 2004, 16: 1252
- [4] Yan Xuehua(严学华) *et al. J Chinese Ceram Soc(硅酸盐学报)*[J], 2006, 34(9): 1066
- [5] Liu Qinqin(刘芹芹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(S2): 83
- [6] Sun Xiujian(孙秀娟) *et al. J Chinese Inorg Chem(无机化学学报)*[J], 2006, 22(9): 1635
- [7] Xinbo Yang *et al. Composites Science and Technology*[J], 2007, 67(6): 1167
- [8] Sutton M S *et al. J Microelectromech Syst*[J], 2004, 13(4): 688
- [9] Xiao Zhaojuan(肖兆娟) *et al. J Chinese Ceram Soc(硅酸盐学报)*[J], 2006, 34(3): 314
- [10] Xiao Zhaojuan *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201: 5560
- [11] Shen Rong(沈 容) *et al. J Mater Eng(材料工程)*[J], 2003, 3: 3

Effects of Post-Deposition Annealing on ZrW₂O₈ Thin Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering

Liu Hongfei, Zhang Zhiping, Cheng Xiaonong

(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The ZrW₂O₈ thin film of negative thermal expansion (NTE), as a novel functional material, has various potential applications in optics, microelectronics and micro-machine. The ZrW₂O₈ thin films were deposited on different substrates by RF magnetron sputtering with pure ZrW₂O₈ ceramic as target. The performance of target and the effects of post-deposition annealing temperature, atmosphere and substrate on the microstructure and morphology of the ZrW₂O₈ thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the target is compact and composed of pure ZrW₂O₈. The as-deposited ZrW₂O₈ film shows an amorphous phase. The ZrW₂O₈ film with preferred orientation can be prepared in oxygen atmosphere by annealing at 730 °C, the trigonal ZrW₂O₈ film can be prepared by annealing at 750 °C, and the cubic ZrW₂O₈ film can be prepared in a sealed cell at 1200 °C, and the negative thermal expansion coefficient of the resulting cubic ZrW₂O₈ film is $-14.47 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ in the temperature range from 15 °C to 700 °C. With the increase of annealing temperature, some holes and deficiencies appear in the surface of films.

Key words: ZrW₂O₈; thin film; magnetron sputtering; annealing; negative thermal expansion

Biography: Liu Hongfei, Candidate for Ph. D., School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-8897006, E-mail:sykt79@ujs.edu.cn