

# 烧结温度对 $ZrO_2$ 薄膜表面形貌及力学性能的影响

冀国俊 李敏 张智慧 张薇

(内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法在玻璃基体表面制备了经 300 °C、400 °C 和 500 °C 烧结热处理的  $ZrO_2$  薄膜。利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜和纳米压痕仪研究了烧结温度对  $ZrO_2$  薄膜表面形貌和力学性能的影响。实验结果表明, 随着烧结温度的增加,  $ZrO_2$  的晶体结构由少量的单斜晶相逐渐转变为单斜晶相和四方晶相的混合相。薄膜表面形貌逐渐改善, 薄膜的表面粗糙度和颗粒度依次减小, 薄膜的表面粗糙度分别为 10.5 nm、7.2 nm 和 5.6 nm,  $ZrO_2$  的粒径分别为 188 nm、153 nm 和 130 nm。 $ZrO_2$  薄膜的弹性模量和硬度都显著提高, 薄膜的弹性模量分别为 89.6 GPa、114.2 GPa 和 128.9 GPa, 薄膜的硬度分别为 7.6 GPa、10.3 GPa 和 15.1 GPa。

**关键词:**  $ZrO_2$  薄膜; 烧结温度; 表面形貌; 力学性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-4625(2015)01-0184-04

## Effect of Sintering Temperature on the Surface Morphology and Mechanical Properties of $ZrO_2$ Films

Ji Guo-jun, Li Min, ZHANG Zhi-hui, ZHANG Wei

(College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** Zirconia films, sintered at 300 °C, 400 °C and 500 °C, were prepared on glass surface by sol-gel method. The effect of sintering temperature on the surface morphology and mechanical properties of  $ZrO_2$  films were characterized by means of X-ray diffraction, atomic force microscopy and nanoindenter. The results showed that, with the increase of sintering temperature, the crystal structure of  $ZrO_2$  from small amount of monoclinic phase gradually transfer to the monoclinic phase and tetragonal phase mixture. The surface morphology of the  $ZrO_2$  films were gradually improved, the surface roughness of the films and the particle size were decreased. After sintering at 300 °C, 400 °C and 500 °C, the surface roughness of the films were about 10.5 nm, 7.2 nm and 5.6 nm, the grain size of  $ZrO_2$  were about 188 nm, 153 nm and 130 nm, respectively. Furthermore, the hardness and elastic modulus of the  $ZrO_2$  films were significantly improved. The elastic modulus of the films were about 89.6 GPa, 114.2 GPa and 128.9 GPa, the hardness of the films were about 7.6 GPa, 10.3 GPa and 15.1 GPa, respectively.

**Key words:** Zirconia film; sintering temperature; surface morphology; mechanical property

## 1 引言

$ZrO_2$  薄膜具有折射率高、抗激光损伤能力强、耐高温、耐腐蚀、强度高和韧性好等许多优良的物理化学特性, 因此在光学薄膜、微电子器件、功能薄膜、耐磨涂层等方面具有良好的应用前景<sup>[1-4]</sup>。由于  $ZrO_2$  薄膜的微结构随制备工艺的改变会发生复杂变化, 这一特性会对  $ZrO_2$  薄膜的光学、电学和力学等性能产生有很大

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2014BS0104); 国家自然科学基金资助项目(11462017)

作者简介: 冀国俊(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米薄膜的制备与性能的研究。

影响。近年来关于  $ZrO_2$  薄膜的制备工艺,特别是薄膜的热处理温度与  $ZrO_2$  薄膜光电特性分析等方面已有大量的报道。如:刘建华等<sup>[5]</sup>利用射频反应磁控溅射法在玻璃、硅片等基体表面沉积了厚度约为 100 nm 的  $ZrO_2$  薄膜,研究了沉积温度对  $ZrO_2$  薄膜相结构和透射率的影响规律时发现,沉积温度升高,结晶相增多, $ZrO_2$  晶粒尺寸增大,但透射率明显下降;刘安平等<sup>[6]</sup>通过分析  $ZrO_2$  薄膜沉积温度对薄膜微观结构的影响,对  $ZrO_2$  薄膜微结构特性与抗激光诱导损伤性能的关系进行了研究,结果表明,随着沉积温度的升高,薄膜表面粗糙度略有增加,而薄膜的激光损伤阈值降低,且多晶结构的损伤阈值明显高于非晶结构;Tahereh 等<sup>[7]</sup>探讨了 1300 ~ 1600 °C 的烧结温度范围内,氧化钇稳定氧化锆电解质薄膜的表面结构和电化学阻抗的变化情况,研究发现 1400 °C 烧结温度下制得的薄膜非常致密均匀,并具有最小的电化学阻抗、最小的粗糙度和最大的电导率,因而最适合应用于固体燃料电池领域;Sadan 等<sup>[8]</sup>研究了经 350 °C、450 °C 和 550 °C 热处理的  $ZrO_2$  薄膜的光学特性,结果表明 450 °C 烧结后  $ZrO_2$  薄膜的透光度、折射率和带隙能等光学特性能够显著得到改善。但是,目前有关  $ZrO_2$  薄膜的制备工艺对薄膜硬度、弹性模量、摩擦磨损等力学性能的研究相对较少,而这些力学特性直接影响着  $ZrO_2$  薄膜的使用寿命以及其它物理化学性能的应用。Shao 等<sup>[9]</sup>讨论了沉积温度对  $ZrO_2$  薄膜残余应力的影响,实验结果表明,随沉积温度的升高, $ZrO_2$  薄膜中残余应力状态由张应力变为压应力,且压应力值随着沉积温度升高而增大。王金清等<sup>[10]</sup>在研究经 500 °C 和 800 °C 热处理后  $ZrO_2$  薄膜的力学性能时发现,随着温度的升高, $ZrO_2$  薄膜的硬度和弹性模量依次增加,薄膜的抗划伤性能也逐渐提高,而且此  $ZrO_2$  薄膜经 800 °C 烧结处理后适于在低负荷、低滑动速度下作为减摩、抗磨保护性涂层。

本文采用溶胶-凝胶法,在 300 °C、400 °C 和 500 °C 烧结条件下,在玻璃基体表面制备了  $ZrO_2$  薄膜。利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜和纳米压痕仪对  $ZrO_2$  薄膜微结构和硬度等进行了测试,分析了烧结温度对  $ZrO_2$  薄膜表面形貌和力学性能的影响。

## 2 实验

以锆酸酯  $Zr(OC_4H_9)_4$ 、无水乙醇和乙酸为原料在室温条件下制备  $ZrO_2$  薄膜。首先将一定量的锆酸酯缓慢加入到搅拌中的无水乙醇中,使锆酸酯和乙醇按体积比 1:10 混合。随后在搅拌的过程中加入少量浓度为 35% 的乙酸,以提高  $ZrO_2$  溶胶的稳定性。继续强烈搅拌数十分钟后使其充分溶解,得到均匀透明的淡黄色溶胶。然后将溶胶密封陈化 24 h 时分两部分,一部分用于  $ZrO_2$  薄膜的制备,另一部分用于制备干凝胶。将在无水乙醇中经超声波清洗并干燥后的玻璃基片浸渍在上述涂膜溶胶液中,以 20 cm/min 的速度提拉涂膜,最后将涂膜的玻璃基片在 100 °C 下干燥 0.5 h 后放入高温炉中分别在 300 °C、400 °C 和 500 °C 下保温烧结 2 h,就制得厚度约为 500 nm 的  $ZrO_2$  薄膜。同时,将另一部分溶胶在 100 °C 下干燥 1 h,再按上述同样的热处理工艺经不同温度进行烧结得到  $ZrO_2$  干凝胶粉体。

由于  $ZrO_2$  薄膜厚度较小,如果采用 X 射线衍射仪(XRD)直接测定薄膜中的  $ZrO_2$  的晶体结构会受玻璃基体的影响而很难得到理想的结果,所以本文采用德国布鲁克 D8-Advance 型高低温 X 射线衍射仪( $Cu K\alpha$  激发源,工作电压 40 kV,工作电流 120 mA,扫描速率 3°/min)测定不同烧结温度下  $ZrO_2$  干凝胶粉体的晶体结构。同时,采用本原 CSPM5000 型原子力显微镜(AFM 轻敲模式,扫描速率 1.0 Hz)观测  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌。并采用美国安捷伦 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪对  $ZrO_2$  薄膜进行压痕试验,对薄膜的硬度、弹性模量等力学性能进行研究,压痕实验的结果取在样品表面 5 个不同位置测试所得数据的平均值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 为  $ZrO_2$  干凝胶粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出,经 300 °C 烧结热处理的凝胶中大部分处于非晶态,只有少量的单斜晶相  $ZrO_2$  存在。经 400 °C 烧结后的凝胶中除了单斜晶相  $ZrO_2$  外,还出现了少量的四方晶相  $ZrO_2$ 。而当烧结温度升高到 500 °C 热处理后,凝胶中单斜晶相  $ZrO_2$  和四方晶相  $ZrO_2$  的衍射峰都增

强变尖,特别是四方晶相  $ZrO_2$  衍射峰强度增加的更为明显。

### 3.2 AFM 分析

图 2 为不同烧结温度下  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌。其中图 2a 为 300 °C 烧结下  $ZrO_2$  薄膜的 AFM 形貌图。从图中可以看出薄膜为多孔结构且表面凹凸不平,孔洞的出现是由于湿凝胶膜在高温热处理过程中,薄膜内部的水份及有机物等被蒸发而产生的气孔所致;薄膜的表面粗糙度较大,约为 10.5 nm;颗粒分布不均匀,平均粒径约为 188 nm。图 2b 为经 400 °C 烧结后的  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌。与图 2a 相比较可见,  $ZrO_2$  颗粒分布均匀致密,表面粗糙度为 7.2 nm,粒径约为 153 nm。图 2c 为 500 °C 烧结热处理后  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌。由图可见  $ZrO_2$  颗粒尺寸减小且分布更加均匀致密,表面粗糙度为 5.6 nm,颗粒的平均直径约为 130 nm。

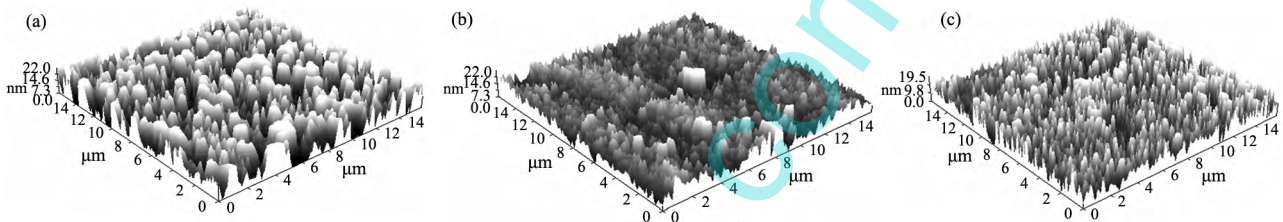


图 2 不同烧结温度下  $ZrO_2$  薄膜表面的 AFM 图( a) 300 °C; ( b) 400 °C; ( c) 500 °C

Fig. 2 AFM images of  $ZrO_2$  film surface sintered at ( a) 300 °C ( b) 400 °C and ( c) 500 °C

通过对图 2 形貌图分析可知,随着烧结温度的升高,  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌逐渐改善,  $ZrO_2$  颗粒尺寸依次减小。这是由于热处理温度的增加,  $ZrO_2$  薄膜的结晶化程度增加,且四方晶相  $ZrO_2$  逐渐增多,而在单斜晶结构(  $m-ZrO_2$  )向四方晶结构(  $t-ZrO_2$  )的相变过程中会产生体积收缩,从而随着烧结温度的升高,  $ZrO_2$  薄膜表面变得均匀致密,粒径逐渐减小。

### 3.3 纳米压痕测试

图 3 为涂膜前后试样表面的弹性模量和硬度随压痕深度关系曲线,图中曲线为 5 个压痕位置中的某一典型结果。从图中可以看出,玻璃基体表面的弹性模量和硬度基本不随压痕深度的增加而变化,其弹性模量和硬度的平均值分别约为 79.8 GPa 和 5.9 GPa。涂敷薄膜后试样表面的弹性模量和硬度曲线都明显提高,并且随着烧结温度的升高,试样表面的弹性模量和硬度逐渐增大。对纳米压痕试验而言,由于试样表面的粗糙度和压头尖端曲率半径等的影响,在压痕深度的初始阶段(约 0 ~ 50 nm 的范围内),试验结果不能可靠地反映材料的真实特性<sup>[11]</sup>,并且在纳米压痕实验中,压痕深度在约为 1/10 ~ 1/7 膜厚时,基体对薄膜的力学性能测试结果影响不明显<sup>[12]</sup>,所以取压痕深度约 50 ~ 100 nm 时的曲线结果可以近似看做薄膜的弹性模量和硬度值。据此,300 °C、400 °C 和 500 °C 烧结温度下,  $ZrO_2$  薄膜的弹性模量的平均值分别约为 89.6 GPa、114.2 GPa 和 128.9 GPa,硬度的平均值分别约为 7.6 GPa、10.3 GPa 和 15.1 GPa。从图中可以看出,随着压痕深度的增加,基体的影响越来越明显,弹性模量和硬度曲线都逐渐下降,这时的测试结果为膜-基系统的复合弹性模量和硬度,最后随着压痕深度的不断增加,测量结果逐渐接近基体的性能。

从图 3 测试结果可知,随着烧结温度的增加,  $ZrO_2$  薄膜的弹性模量和硬度逐渐提高。这时由于随着烧结温度的增加,  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌不断改善,如图 2 所示,薄膜表面粗糙度逐渐减小,  $ZrO_2$  粒径减小且分布更加均匀致密,从而  $ZrO_2$  薄膜的弹性模量和硬度也相应提高。

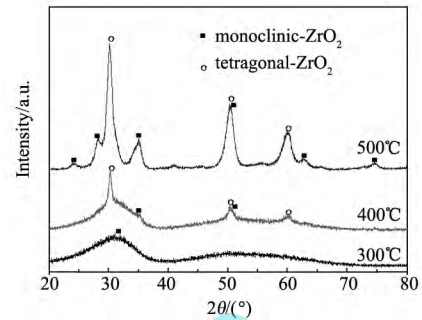


图 1  $ZrO_2$  干凝胶的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $ZrO_2$  xerogel

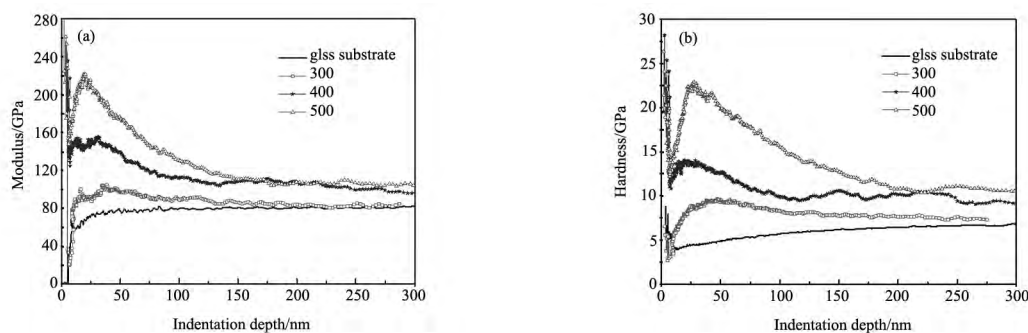


图 3 (a) 弹性模量-压痕深度曲线和 (b) 硬度-压痕深度曲线

Fig. 3 (a) Modulus-depth curves and (b) hardness-depth curves

## 4 结 论

在玻璃基体表面制备得到的溶胶-凝胶  $ZrO_2$  薄膜经 300 °C、400 °C 和 500 °C 烧结热处理后  $ZrO_2$  的晶体结构由少量的单斜晶相逐渐转变为单斜晶相和四方晶相的混合相。薄膜表面形貌逐渐改善, 薄膜的表面粗糙度由 10.5 nm 降低到 5.6 nm,  $ZrO_2$  的颗粒度由 188 nm 减小至 130 nm。  $ZrO_2$  薄膜的弹性模量和硬度分别由 89.6 GPa 和 7.6 GPa 提高到了 128.9 GPa 和 15.1 GPa。

## 参 考 文 献

- [1] Li N, Suzuki M, Abe Y, et al. Effects of substrate temperature on the ion conductivity of hydrated  $ZrO_2$  thin films prepared by reactive sputtering in  $H_2O$  atmosphere[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2012, **99**: 160-165.
- [2] Soo M T, Kawamura G, Muto H, et al. Design of hierarchically meso-macroporous tetragonal  $ZrO_2$  thin films with tunable thickness by spin-coating via sol-gel template route[J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2013, **167**: 198-206.
- [3] Wang D S, Tian Z J, Shen L D, et al. Effects of laser remelting on microstructure and solid particle erosion characteristics of  $ZrO_2$ -7wt%  $Y_2O_3$  thermal barrier coating prepared by plasma spraying[J]. *Ceramics International* 2014, **40**(6): 8791-8799.
- [4] Kato K, Saito T, Shibayama S, et al. Stabilized formation of tetragonal  $ZrO_2$  thin film with high permittivity[J]. *Thin Solid Films* 2014, **557**: 192-196.
- [5] 刘建华, 徐可为. 沉积温度对  $ZrO_2$  薄膜相结构和透射率的影响[J]. *真空科学与技术学报* 2004, **24**(5): 321-328.
- [6] 刘安平, 韩伟峰, 黄茂, 等.  $ZrO_2$  薄膜微结构及其抗激光损伤特性研究[J]. *红外与毫米波学报* 2010, **29**(5): 333-337.
- [7] Tahereh T, Haji M, Raissi B. Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, **35**(17): 9420-9426.
- [8] Sadan K, Pat S, Ekem N, et al. Thermal treatment effect on the optical properties of  $ZrO_2$  thin films deposited by thermionic vacuum arc[J]. *Vacuum* 2012, **86**(12): 1930-1933.
- [9] Shao S Y, Fan Z X, Shao J D, et al. Evolutions of residual stress and microstructure in  $ZrO_2$  thin films deposited at different temperatures and rates[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **445**(1): 59-62.
- [10] 王金清, 刘晓红, 单小东, 等.  $ZrO_2$  薄膜的力学性能和摩擦学性能研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, **22**(5): 669-673.
- [11] 张泰华, 荀勇, 王秀兰. 亚微米氮化钛膜的纳米压痕和划痕测定[J]. *力学学报* 2003, **3**(4): 498-502.
- [12] Moody N R, Strojny A, Medlin D L, et al. Substrate composition effects on the interfacial fracture of tantalum nitride films[J]. *Journal of Materials Research*, 1999, **14**(6): 2306-2313.