

## 脉冲激光沉积 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 薄膜的制备和性能

刘红飞<sup>1</sup>, 张志萍<sup>2</sup>, 张 伟<sup>1</sup>, 陈小兵<sup>1</sup>, 程晓农<sup>3</sup>

(1. 扬州大学 物理学院, 扬州 225009; 2. 江海学院 扬州 225101; 3. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘 要:** 采用脉冲激光沉积法在石英基片上沉积制备了  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜. 用 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)研究了不同衬底温度对薄膜结构组分、表面粗糙度和形貌的影响, 用台阶仪和分光光度计测量薄膜的厚度和不同衬底温度下制备薄膜的透射曲线, 用变温 XRD 分析了  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的负热膨胀特性. 实验结果表明: 在衬底温度为室温、550℃和 650℃下脉冲激光沉积的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜均为非晶态, 非晶膜在 1200℃保温 3min 后淬火得到立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜; 随着衬底温度的升高,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的表面粗糙度明显降低; 透光率均约为 80%, 在 20~600℃温度区间内, 脉冲激光沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的负热膨胀系数为  $-11.378 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

**关 键 词:** 钨酸锆; 薄膜; 脉冲激光沉积; 负热膨胀; 透射率

中图分类号: O484; TB43

文献标识码: A

## Preparation and Properties of $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition

LIU Hong-Fei<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-Ping<sup>2</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, CHEN Xiao-Bing<sup>1</sup>, CHENG Xiao-Nong<sup>3</sup>

(1. College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China; 2. Jianghai College, Yangzhou 225101, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:**  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films were deposited on quartz substrates by pulsed laser deposition method. Effects of substrate temperature on the microstructure, composition, surface roughness and morphology of the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films were observed by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscope (AFM). The thickness and optical transmittance of the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films were measured by surface profilometer and spectrophotometer respectively. The negative thermal expansion property of the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin film was measured by high temperature X-ray diffraction. The results indicate that the as-deposited  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films deposited at the substrate temperature of room temperature, 550℃ and 650℃ are amorphous phase, and the cubic  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin film can be obtained after annealing at 1200℃ for 3 min and then quenching in water. With the increase of deposition temperature, the surface roughness decreases markedly. The optical transmittances of the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films prepared at different condition are about 80%, and the negative thermal expansion coefficient of the resulting cubic  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin film is  $-11.378 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in the temperature range from 20℃ to 600℃.

**Key words:**  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ; thin film; pulsed laser deposition; negative thermal expansion; transmittance

负热膨胀材料是指具有随着环境温度变化发生“热缩冷胀”的一类新型功能材料. 该类材料中的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  因负热膨胀系数大( $-9 \times 10^{-6}/\text{K}$ )、各向同性且响应温度范围宽(0.3~1050 K)等特点而备受关注<sup>[1-2]</sup>,

目前国内外研究较多集中在  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  的制备工艺研究、颗粒超细化、离子掺杂、相关复合材料和薄膜材料等<sup>[2-8]</sup>, 其中关于负热膨胀  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜材料报道逐年增加, 相对负热膨胀粉体和陶瓷材料而言,

收稿日期: 2010-07-08; 收到修改稿日期: 2010-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(50372027); 江苏省高校自然科学重大基础研究项目(06KJA43010); 扬州大学人才引进项目(0274640015427)

National Natural Science Foundation of China (50372027); Key Program for Basic Research of Jiangsu Province Natural Science Foundation for University (06KJA43010); Yangzhou University Development Foundation for Talents (0274640015427)

作者简介: 刘红飞(1982-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: liuhf@yzu.edu.cn

负热膨胀薄膜在许多领域有着不可比拟的优越性和特殊性,它既可以单独作为功能薄膜使用,也可以与其它功能薄膜和涂层复合以控制其热膨胀系数,解决当外界工作环境温度变化时,器件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问题等,比如电子工业中用的硅材料与其表面上导电材料的铜线之间热膨胀系数差异高达10倍,巨大的差异产生界面热应力常常会导致器件失效,在硅材料和铜线之间用负热膨胀材料  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜与铜薄膜复合制备功能梯度薄膜,通过调整  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜和铜薄膜之间的配比,从而控制梯度薄膜的热膨胀系数来得到从硅材料层到铜层热膨胀系数逐步变大的缓冲层,从而达到缓和应力,保护表面铜材料层的目的<sup>[9-10]</sup>。

目前报道的有采用电子束蒸发法,磁控溅射法,溶胶-凝胶涂覆等方法制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜,相关报道主要集中在制备工艺和其负热膨胀性能的探索,而采用脉冲激光沉积法制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的相关研究还鲜有报道<sup>[11-14]</sup>。脉冲激光沉积薄膜具有污染小,沉积薄膜与靶材的成份保持一致,同时逸出粒子具有较大的能量有利于薄膜生长从而提高薄膜质量等优点,本工作采用脉冲激光沉积法制备了  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜,系统分析了衬底温度对  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜结构、表面形貌及其粗糙度的影响,着重探索了脉冲激光沉积法沉积制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的光学性能和负热膨胀性能。

## 1 实验方法

### 1.1 薄膜制备

将分析纯  $\text{WO}_3$ (纯度 $\geq 99.95\%$ )和  $\text{ZrO}_2$ (纯度 $\geq 99.95\%$ )粉体原料按摩尔比为 2:1 混合,掺入适量的酒精,由 ND22L 行星磨球磨 24 h 后烘干,然后添加适量的粘结剂,冷等静压成形 $\phi 23\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的靶材,在  $1200^\circ\text{C}$  烧结 10h 淬火后得到纯  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  陶瓷靶材。利用 248nm KrF 准分子激光器在  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  石英基片上沉积  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜,沉积薄膜前,基片分别用强酸、强碱、去离子水和无水乙醇清洗,去除表面污染物,同时利用涡轮分子泵将真空室预抽至  $1.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。沉积过程中,让激光束经过石英窗口聚焦在  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  陶瓷靶材上,聚焦后激光能量密度为  $356\text{ mJ/cm}^2$ ,脉冲宽度为 20ns,脉冲频率为 5Hz,基片与靶材之间的距离为 3.5cm,真空室内通入高纯氧气的压强为 10Pa,基片可由装置内加热设备加热并控温,基片温度由位于基片下的

热电偶测量,实验中选择了不加热、 $550^\circ\text{C}$  和  $650^\circ\text{C}$  三种条件下沉积,沉积时间 30min 和 60min,沉积前在石英基片上用掩片遮盖一部分基片沉积薄膜后形成一个台阶,以便采用台阶仪测量其厚度。

### 1.2 样品表征

采用日本理学 Rigaku D-max2500/pc X 射线衍射仪对薄膜进行物相分析,辐射源为  $\text{CuK}\alpha$  (20 kV),以  $5^\circ/\text{min}$  速度扫描,同时测量和收集了  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜在不同温度下高温 XRD 数据;采用了 DI 公司制造的 Multimode NanoIII 型扫描探针显微镜(SPM)中的原子力显微镜(AFM)对薄膜表面形貌和粗糙度进行分析;用 ET350 台阶仪检测薄膜的厚度;采用 V570 型紫外可见光红外分光光度计测量薄膜的透射曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 薄膜的 XRD 分析

采用上述脉冲激光沉积工艺在不同衬底温度下脉冲激光沉积 60min 的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的厚度为 400nm 左右。脉冲激光沉积法制备薄膜过程中,衬底的温度往往对薄膜的相和结构产生很大的影响,图 1 是在不同衬底温度沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的 XRD 图谱,从图中可以看出:衬底未加热和衬底温度分别为  $550^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$  时,沉积制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的 XRD 图谱均出现非晶包,说明薄膜处于非晶态。衬底加热的温度还不足以使脉冲激光沉积的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜发生原位结晶,为了实现  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的结晶,将非晶态的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜在  $1200^\circ\text{C}$  进行后续热处理,图 2 是固相法制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  靶材以及经过  $1200^\circ\text{C}$  高温热处理后的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的 XRD 图谱,从图中可以看出,制备的立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  靶材(PDF#50-1868)具

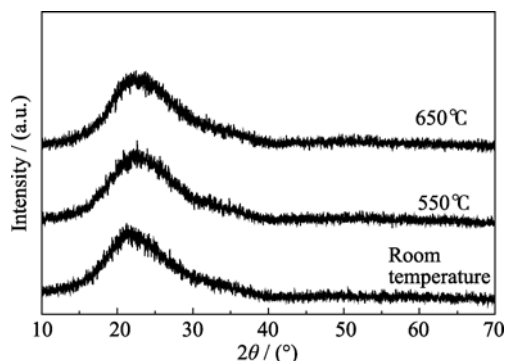


图 1 不同衬底温度下脉冲激光沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films deposited at different temperatures by pulsed laser deposition method

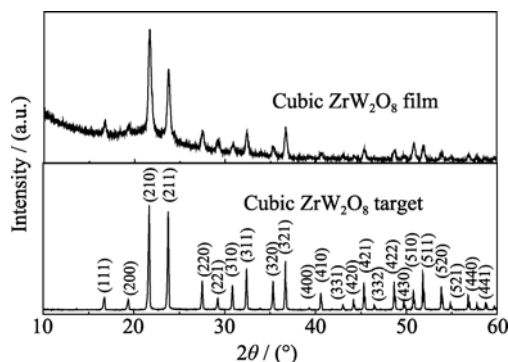


图 2  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  靶材和  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the cubic  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  target and  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin film

有较高的纯度, 不含任何杂质. 作为脉冲激光沉积法制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的源材料, 靶材的纯度对薄膜的制备和纯度尤为重要, 通过和  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  靶材的 XRD 图谱对比可以看出制备的薄膜样品为立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜, 不含其它杂质峰, 说明制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜也具有较高纯度.

## 2.2 薄膜表面形貌分析

在脉冲激光法沉积薄膜的过程中, 烧蚀物粒子传输到衬底后, 首先吸附在衬底表面, 然后向合适的位置扩散. 以激波形式传输的烧蚀物具有较高的温度和动能, 这些能量可以为吸附原子提供一部分的扩散能和活化能, 而吸附原子的扩散能力则主要依赖于衬底温度, 衬底温度改变往往对薄膜的表面形貌有很大影响. 图 3 为不同衬底温度条件下脉冲激光沉积制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的表面 AFM 形貌图. 图 3(a) 是衬底未加热沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的三维立体 AFM 图, 由于衬底未加热, 吸附到衬底上的粒子的扩散能不足, 发现薄膜表面存在大量的颗粒物, 薄膜的表面粗糙度为 19.238nm; 图 3(b) 是衬底温度为 550℃ 时沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的三维立体 AFM 图, 发现衬底加热后, 薄膜表面颗粒物明显减少, 表面粗糙度减小为 6.419nm; 随着衬底温度的进一步升高, 当衬底温度为 650℃ 时, 沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜表面的三维立体 AFM 图如图 3(c) 所示,

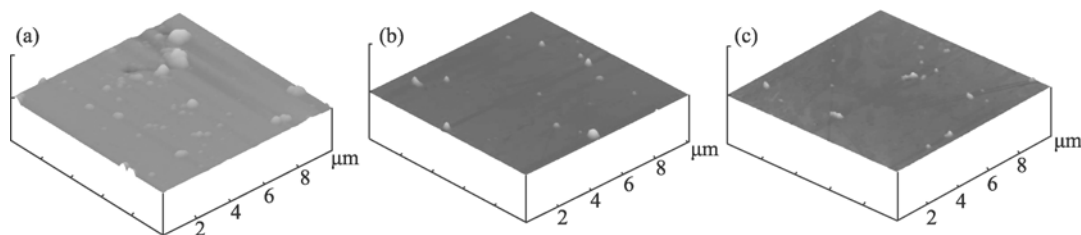


图 3 不同衬底温度制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜表面 AFM 图

Fig. 3 AFM photographs of the  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films deposited at different temperatures

(a) Room temperature; (b) 550℃; (c) 650℃

薄膜表面更为平滑, 其表面粗糙度降为 5.027nm. 通过分析发现在一定的温度范围内, 衬底温度的提高可以明显增强沉积粒子的扩散和迁移能力, 从而有效地降低  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜表面粗糙度, 提高薄膜的质量.

## 2.3 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 薄膜光学性能分析

用 V570 型分光光度计测量了衬底未加热、衬底温度为 550 和 650℃ 时, 在双面抛光的石英基片上沉积制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透射曲线, 测试结果如图 4 所示. 在每个温度点沉积时间均为 30min, 用台阶仪测得薄膜的厚度均为 214nm 左右.  $\lambda$  测试波长范围是 300nm 到 700nm, 在测定薄膜的透射光谱时, 先用两块未沉积薄膜的双面抛光的石英基片测试其透射率作为基准, 然后再测沉积有  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  膜石英基片的透射率, 此时所测的透射率就是扣除了石英基片吸收影响后的薄膜透射率. 从图 4 中可以看出: 在紫外光 ( $\lambda \leq 400\text{nm}$ ) 范围内,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透光率随光波长的变大迅速增大, 在可见光 ( $400\text{nm} \leq \lambda \leq 700\text{nm}$ ) 范围内不同衬底温度制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透光率都在 80% 左右, 说明  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜在测试区域内具有良好的透光性, 在此范围内出现了干涉振荡现象, 这可能与薄膜的内部结构和致密性有关. 通过对比发现衬底温度对薄膜的透光率影响不是很大. 同时还探索了薄膜厚度对薄膜透光率的影响, 测量了衬底温度为 650℃ 时, 沉积 30 和 60min 的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透射曲线, 如图 5 所示. 虽然厚度不同, 但是对其薄膜的透光率影响也不是很大, 沉积 60min 的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜透光率稍有降低, 在可见光范围内脉冲激光沉积 30min 和 60min 的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透光率也在 80% 左右.

## 2.4 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 薄膜的负热膨胀性能分析

实验中通过变温 X 射线衍射来表征和计算制备的立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的负热膨胀系数, 变温 X 射线衍射测试温度点分别是 20、100、200、300、400、500 和 600℃, 实验的升温速率为 5℃/min, 每个测试温度点的保温时间是 10min. 图 6 是制备的立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜在不同温度下最强峰(210)和次

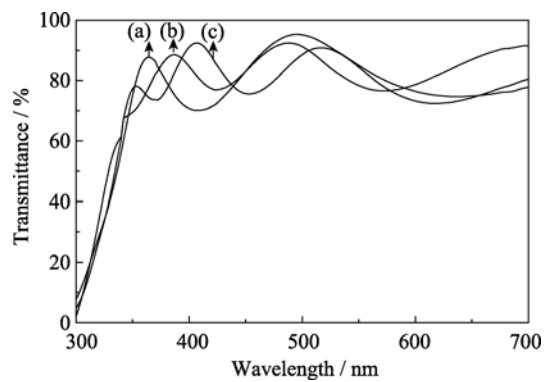


图 4 不同衬底温度脉冲激光沉积  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透射光谱  
Fig. 4 Transmittance spectra of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films deposited at different temperatures by pulsed laser deposition  
(a) Room temperature; (b) 550 °C; (c) 650 °C

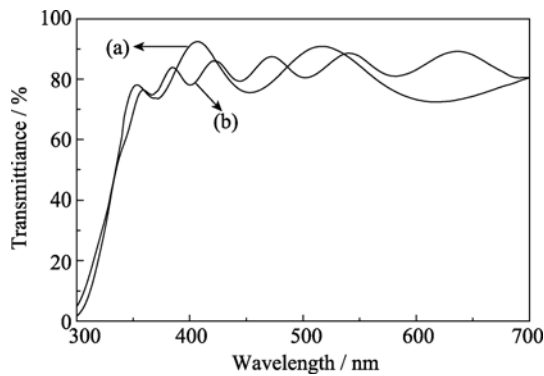


图 5 不同沉积时间脉冲激光沉积制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透射光谱  
Fig. 5 Transmittance spectra of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films deposited by pulsed laser deposition for 30min (a) and 60min (b)

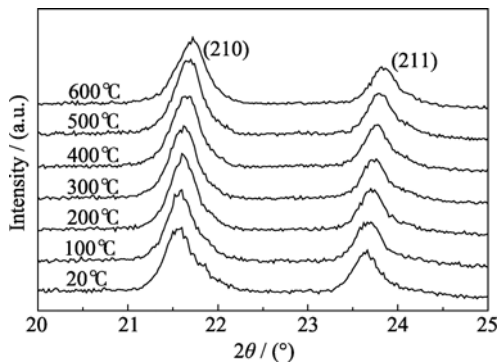


图 6 立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜在不同温度下测试的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD patterns of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin film tested at different temperatures

强峰(211)两晶面特征强峰的变温 XRD 图谱, 从衍射图中可以直观地看出:  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜两晶面特征强峰随着测试温度的升高, 衍射峰逐渐向右方偏移, 即  $2\theta$  角增大,  $d$  值减小, 表明立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  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.

利用 Powder X 软件精确计算在不同温度下  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的晶胞参数, 如表 1 所示, 随着温度的升高,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的晶胞参数逐渐减小, 证明了  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜确实存在负热膨胀特性. 通过线性拟合, 得出在测试的 20 °C 到 600 °C 温度区间内制备立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜样品的热膨胀系数为  $-11.378 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

表 1 不同温度下立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的晶胞参数  
Table 1 Lattice constants of the cubic  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin film tested at different temperatures

Temperature / °C	Lattice constants / nm	NTE coefficient (20–600 °C)
20	0.918727	$-11.378 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
100	0.917461	
200	0.916618	
300	0.915710	
400	0.914498	
500	0.913556	
600	0.912472	

### 3 结论

采用脉冲激光沉积法在石英基片上沉积制备了  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜, 沉积时衬底未加热、衬底温度为 550 和 650 °C 时沉积的薄膜为非晶态, 非晶薄膜在 1200 °C 热处理 3 min 后得到结晶的立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜, 薄膜基本不含杂质, 具有较高的纯度. 沉积时薄膜的表面粗糙度随着衬底温度的升高明显降低, 衬底未加热时  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的表面粗糙度为 19.238 nm, 当衬底温度升高到 650 °C 时, 沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的表面粗糙度降为 5.027 nm. 本实验条件下, 脉冲激光沉积制备的  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的透光率约为 80%, 在 20 °C 到 600 °C 温度区间内制备立方相  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜具有良好的负热膨胀特性, 经过计算和线性拟合其热膨胀系数为  $-11.378 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

### 参考文献:

- [1] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, *et al.* Negative thermal expansion from 0.5 to 1050 kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Science*, 1996, **272**(5): 90–92.
- [2] Perottoni C A, Da jornada J A H. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Science*, 1998, **280**(5365): 886–888.
- [3] Shin Nishiyama, Tsukasa Hayashi, Takeo Hattori. Synthesis of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  by quick cooling and measurement of negative thermal expansion of the sintered bodies. *J. Alloys Compd.*, 2006, **417**(1/2): 187–189.
- [4] Kenji Kanamori, Tohru Kineri, Ryohei Fukuda, *et al.* Preparation

- and formation mechanism of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  by Sol-Gel process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(11): 3542–3545.
- [5] Sun Xiu-juan, Yang Juan, Liu Qin-qin, *et al.* Influence of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) on the morphology and negative thermal expansion property of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  powders synthesized by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.*, 2009, **481**(1/2): 668–672.
- [6] 刘芹芹, 杨娟, 孙秀娟, 等(LIU Qin-qin, *et al.*) 负热膨胀  $\text{ZrW}_{1.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_8$  粉体的水热合成研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(1): 70–74.
- [7] 张志萍, 刘红飞, 程晓农(ZHANG Zhi-Ping, *et al.*) 共沉淀法合成  $\text{ZrO}_2$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  复合材料的工艺研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(5): 991–995.
- [8] LIU Hong-Fei, CHENG Xiao-Nong, ZHANG Zhi-Ping. Preparation and properties of negative thermal expansion zirconium tungstate thin films deposited by radio frequency magnetron. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2008, **245**(11): 2509–2513.
- [9] 程晓农, 宋娟, 严学华(CHENG Xiao-Nong, *et al.*) 磁控溅射法制备  $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Cu}$  梯度薄膜. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2007, **35**(11): 1514–1519.
- [10] 徐驰, 严学华, 李孟伟, 等(XU Chi, *et al.*) 铜/钨酸锆功能梯度薄膜的热应力场特征有限元分析. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2010, **38**(1): 93–96.
- [11] Sutton M S, Talghader J. Zirconium tungstate ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ )-based micro-machined negative thermal-expansion thin films. *J. Microelectromech. Syst.*, 2004, **13**(4): 688–695.
- [12] Xiao Zhaojuan, Cheng Xiaonong, Yan Xuehua. Effect of post-deposition annealing on  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering. *Surf. Coat. Tech.*, 2007, **201**(9/10/11): 5560–5563.
- [13] 刘红飞, 程晓农, 张志萍. 负热膨胀  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  薄膜的制备及其性能研究. 材料研究学报, 2008, **22**(1): 65–68.
- [14] Noailles L D, Peng H h, Starkovich J, *et al.* Thermal expansion and phase formation of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  aerogels. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(7): 1252–1259.