

文章编号: 10001 - 5167(2012)03 - 0003 - 05

二氧化锆薄膜的 AFM 研究*

冀国俊¹ 李敏¹ 史志铭² 冯蕾³ 赵鸽²

(1. 内蒙古工业大学理学院力学系; 2. 内蒙古工业大学材料科学与工程学院;
3. 内蒙古工业大学土木工程学院 呼和浩特 010051)

摘要: 本文采用溶胶-凝胶工艺在玻璃基体表面制备了一、二、三层 ZrO_2 薄膜。X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 经 500°C 烧结热处理后 ZrO_2 的晶体结构为单斜相和四方相的混合相。通过原子力显微镜 (AFM) 对 ZrO_2 薄膜的厚度和表面形貌进行研究, 表明一、二、三层 ZrO_2 薄膜的厚度分别约为 50nm、80nm 和 100nm; 并且随着薄膜厚度的增加, ZrO_2 薄膜表面由多孔结构变为紧密、均匀分布的颗粒状结构, 薄膜的表面粗糙度也逐渐减小。

关键词: 二氧化锆薄膜; 溶胶-凝胶; AFM

中图分类号: O 484.5 文献标识码: A

0 前言

二氧化锆薄膜具有折射率高、热导率低、化学稳定性好、机械强度高和摩擦系数低等许多优良的物理化学性能, 因而在光学薄膜、热障涂层和耐磨涂层等方面具有良好的应用前景, 近年来逐渐受到广泛的关注。如: 梁丽萍等人^[1] 研究表明 ZrO_2 溶胶中加入乙酸和聚乙二醇等添加剂后, 可以提高溶胶的稳定性, 使 ZrO_2 薄膜表面更加平整, 薄膜的增反射性能明显提高; Petorak 等人^[2] 对 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 热障涂层进行研究时发现, 涂层应力和温度对涂层的热传导系数影响显著; 还有王金清等人^[3] 对 ZrO_2 薄膜的力学和抗划伤性能分析后得出, 随着烧结温度的升高, 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, 而且经 800°C 烧结处理后此 ZrO_2 薄膜适于在低负荷、低滑动速度下作为减摩、抗磨保护性涂层。目前, 用于制备 ZrO_2 薄膜的方法主要有溅射法^[4]、化学沉积法^[5]、离子束沉积法^[6] 和溶胶-凝胶法^[7] 等, 其中溶胶-凝胶法具有成本低、操作简单、化学计量比容易控制, 可以在多种基体表面大面积涂膜, 并且能够在薄膜中实现各种金属元素的掺杂等特点, 是制备 ZrO_2 薄膜普遍采用的方法之一^[8-10]。本文采用浸渍提拉工艺在玻璃表面制备了溶胶-凝胶 ZrO_2 薄膜。采用原子力显微镜研究了不同层数 ZrO_2 薄膜的厚度、表面形貌, 通过测量沿薄膜表面一直线方向高低起伏的粗糙度剖面曲线并结合薄膜表面的均方根粗糙度来分析薄膜表面粗糙度的变化情况。

1 实验

室温下, 将一定量的氧氯化锆粉末加入无水乙醇与去离子水(体积比为 2:1) 的混合溶液中, 用磁力搅拌器强烈搅拌使其充分溶解, 同时滴入盐酸使溶液的 PH 值为 2, 继续搅拌至形成均匀透明的溶胶, 然

收稿日期: 2012 - 03 - 21

作者简介: 冀国俊, 1979 年生, 男, 博士, 副教授。

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目资助课题 (NJ10075) 和高等学校博士学科点专项科研基金资助课题 (20111514120004)。

后将溶胶密封陈化 24 小时后分成两部分,一部分用作涂膜溶胶,另一部分用于制备干凝胶。将在去离子水中经超声波清洗预处理后的玻璃基片浸入上述涂膜溶胶液体中,以 20cm/min 的提拉速度涂膜,涂膜后的玻璃基片在 80℃ 下干燥 30min,再在加热炉中于 500℃ 下保温烧结 2 小时后制得一层 ZrO_2 薄膜。重复以上浸渍-提拉-干燥-烧结操作过程就可以得到二层、三层 ZrO_2 薄膜。然后,将另一部分溶胶液体在 80℃ 下干燥 2 小时后制得干凝胶,再按照上述同样的热处理工艺得到晶化的白色 ZrO_2 干凝胶粉末。采用日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪 (CuK α 激发源,工作电压 40KV,工作电流 120mA,扫描速率 3deg/min) 分析 ZrO_2 干凝胶粉末的晶体结构。采用本原 CSPM5000 型扫描探针显微镜系统中的原子力显微镜 (轻敲模式,扫描速率 1.0Hz) 观测薄膜的厚度以及表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 ZrO_2 干凝胶粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出,经 500℃ 保温烧结 2 小时后,干凝胶主要为单斜晶相结构的 ZrO_2 ,同时还有一定量的四方晶相 ZrO_2 存在。

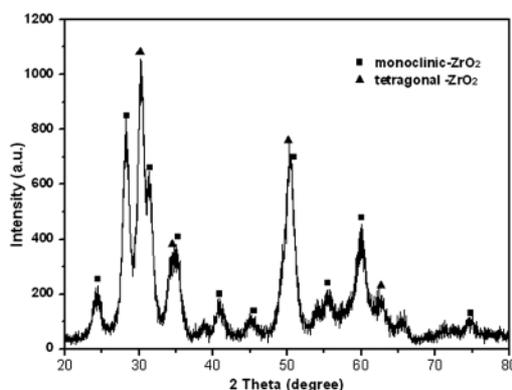


图 1 ZrO_2 凝胶的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZrO_2 xerogel

2.2 AFM 分析

为了测定不同层数 ZrO_2 薄膜的厚度,本文采用原子力显微镜对薄膜边缘进行了扫描,并通过从玻璃基体到薄膜的剖面线的变化情况来测量薄膜的厚度,结果如图 2 所示。从图中可以看出,一层 ZrO_2 薄膜的厚度(图 2a)约为 50nm,二层 ZrO_2 薄膜的厚度(图 2b)约为 80nm,而三层 ZrO_2 薄膜的厚度(图 2c)约为 100nm。

图 3 为不同层数 ZrO_2 薄膜表面的二维和三维 AFM 形貌图,以及沿一直线方向的薄膜表面粗糙度剖面曲线。其中图 3a 为一层 ZrO_2 薄膜表面的 AFM 图,从其二维形貌图中可以看到,薄膜表面为分布均匀的多孔结构,平均孔径约为 120nm,表面均方根粗糙度为 8.7nm。对应的三维形貌图为中空的锥柱状结构,高低起伏均匀,最大峰高为约 97.6nm;另外,从粗糙度剖面线可知,薄膜表面沿直线的平均粗糙度约为 17.2nm。大量孔洞的存在是由于湿凝胶膜在高温烧结的过程中,薄膜内部水份及有机物等被蒸发而产生的气孔所致。

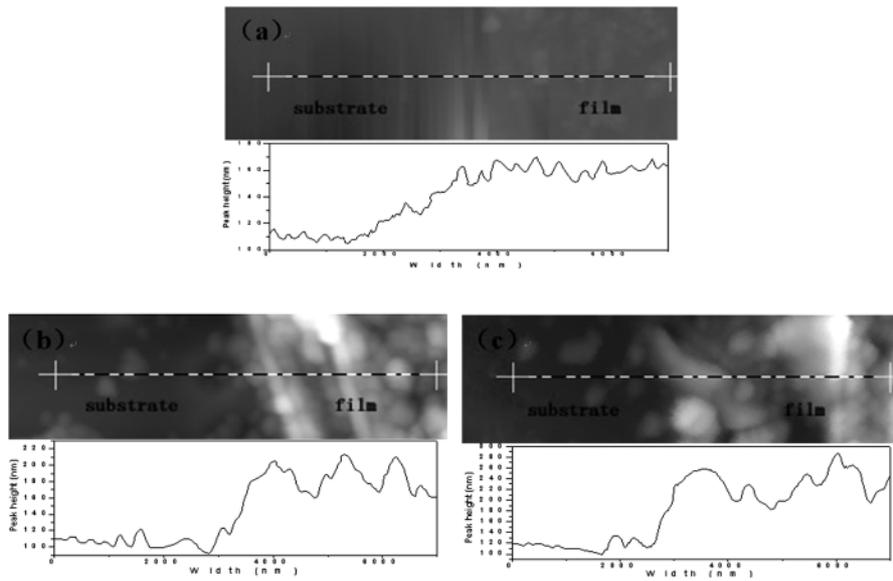
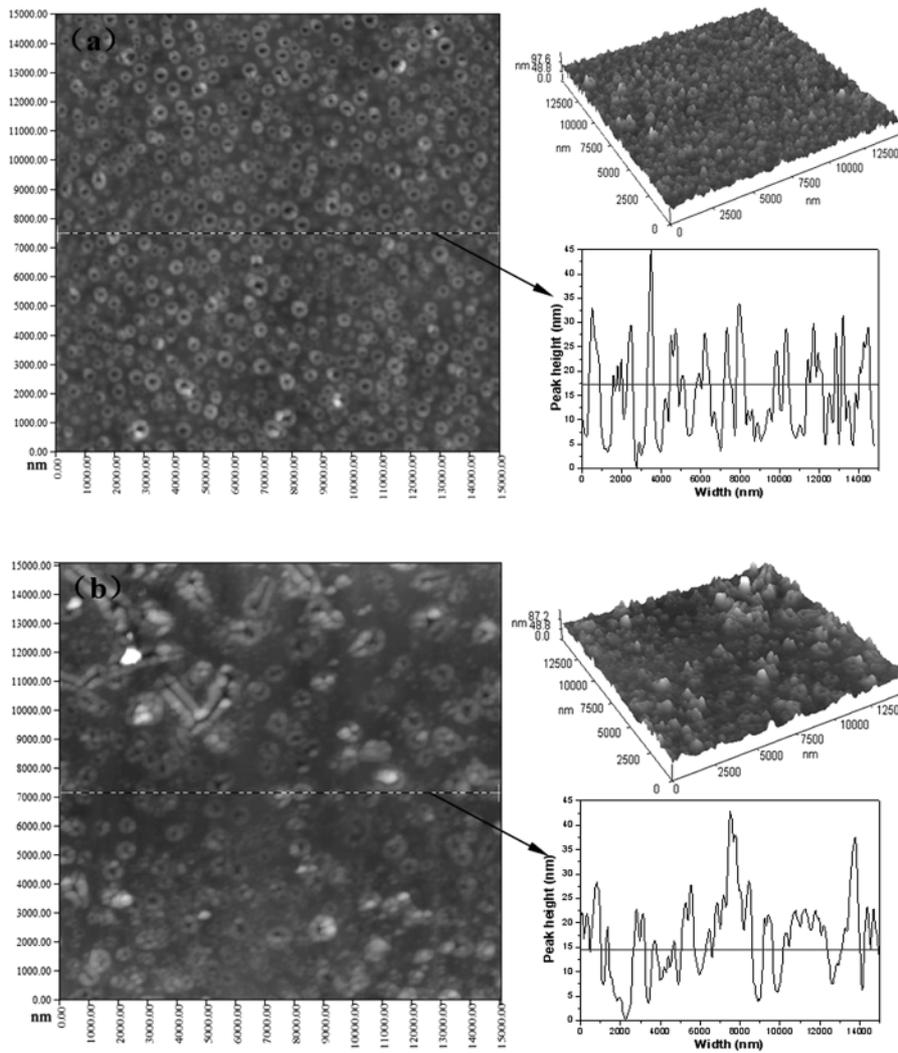


图 2 ZrO₂ 薄膜边缘的 AFM 图 (a) 一层, (b) 二层, (c) 三层

Fig. 2 AFM images of ZrO₂ film edge (a) one-layer, (b) two-layer and (c) three-layer



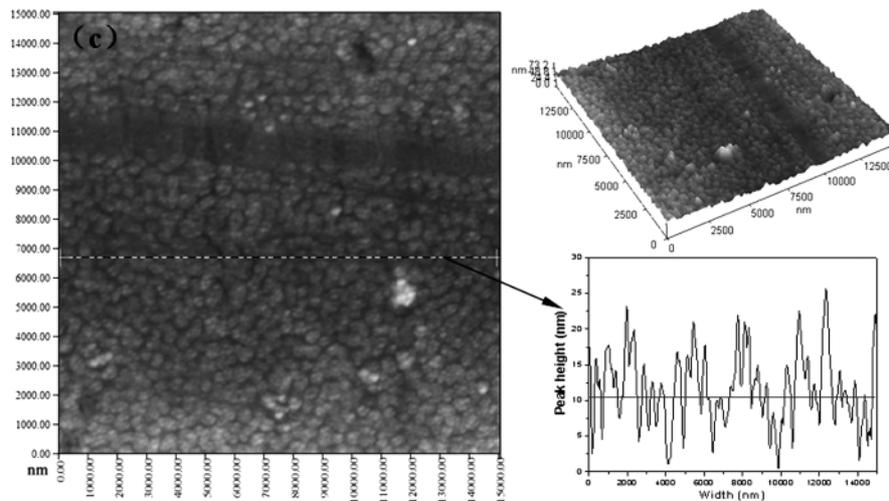


图3 ZrO_2 薄膜表面的 AFM 图 (a) 一层, (b) 二层, (c) 三层

Fig.3 AFM images of ZrO_2 film surface (a) one-layer, (b) two-layer and (c) three-layer

图3b为二层 ZrO_2 薄膜表面的 AFM 图,与图3a相比较可以看出,二层 ZrO_2 薄膜表面的气孔明显减少,但有少量的气孔间发生了连通,表面高低起伏变化也较大,表面均方根粗糙度为约 8.3nm,沿图中直线的平均粗糙度约为 14.5nm。气孔的减少是由于第二层薄膜的涂覆使得前一层薄膜的气孔被覆盖或填满所致。另外,由于一层薄膜上的一些大的气孔被第二层薄膜覆盖后,在加热过程中水份等的进一步蒸发会使气孔发生连通,从而也会有较大的起伏变化。

与一层和二层 ZrO_2 薄膜相比较,三层 ZrO_2 薄膜表面(如图3c所示)几乎看不到气孔的存在,而是由分布均匀致密的锥柱状颗粒组成,平均粒径约 150nm;薄膜表面平整,最大峰高约为 73.2nm;表面均方根粗糙度为约 6.9nm,沿图中直线的平均粗糙度约为 10.4nm。薄膜由多孔结构变为颗粒状分布结构,可能是由于随着薄膜厚度的增加,并在高温烧结过程中,薄膜发生了凝聚或团簇而形成 ZrO_2 晶粒,同时大量气孔间也相互贯通形成颗粒的边界。

另外,从图2和图3可知,薄膜厚度的增加不是随着薄膜层数的增加而成倍增加的,这是由于玻璃基体表面较粗糙,涂覆在其表面的一层 ZrO_2 薄膜能够较多的粘附在玻璃表面,所以一层薄膜的厚度为 50nm。而随后涂覆的第二、三层薄膜,都是在上一层薄膜的基础上涂覆的,薄膜表面粗糙度逐渐减小,所以湿凝胶膜的粘附能力降低,因此,第二、三层薄膜厚度的增加量也逐渐减少。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法在玻璃基体表面分别制备了一、二、三层单斜相和四方相混合结构的 ZrO_2 薄膜,薄膜表面的 AFM 研究表明,随着薄膜层数的增加,薄膜的厚度逐渐增大,薄膜的表面形貌由多孔结构变为均匀致密分布的颗粒结构,薄膜表面的面粗糙度和线粗糙度都逐渐减小。

参考文献

- [1] 梁丽萍,徐耀,张磊,等.溶胶-凝胶方法制备 ZrO_2 及聚合物掺杂 ZrO_2 单层光学增反射膜[J].物理学报,2006,55(8):4371-4382.
- [2] Petorak C, Ilavsky J, Wang H, et al. Microstructural evolution of 7 wt. % Y_2O_3 - ZrO_2 thermal barrier coatings due to stress relaxation at elevated temperatures and the concomitant changes in thermal conductivity[J]. Surface & Coatings Technology 2010 205(1):57-65.
- [3] 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.

- Wang Jinqing ,Liu Xiaohong ,Shan Xiaodong ,et al. Mechanical properties and tribological behaviour of ZrO₂ thin films [J]. Journal of Materials Science & Engineering 2004 22(5) : 669 – 673.
- [4] 马春雨 ,李智 ,张庆瑜. 反应溅射法制备铝掺杂氧化锆薄膜及其热稳定性的研究 [J]. 无机材料学报 2007 22(6) : 1206 – 1210.
- Ma Chunyu , Li Zhi , Zhang Qingyu. Thermal stability of Al – doped ZrO₂ films prepared by reactive RF magnetron sputtering [J]. Journal of Inorganic Materials 2007 22(6) : 1206 – 1210.
- [5] Jouili M ,Andrieux M ,Ribot P ,et al. Textured tetragonal ZrO₂ film grown on (100) silicon surface by DLI metal – organic chemical vapor deposition [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2011 11(9) : 8009 – 8016 .
- [6] Kenta T ,Daisuke K ,Akira K ,et al. Microstructural dependency of thermal expansion and sintering shrinkage in plasma – sprayed zirconia coatings [J]. Surface & Coatings Technology ,2011 205(19) : 4411 – 4417.
- [7] Li Q ,Chen B ,Xu SQ , et al. Structural and electrochemical behavior of sol – gel ZrO₂ ceramic film on chemically pre – treated AZ91D magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds ,2009 ,478(1 – 2) : 544 – 550.
- [8] Li HY ,Tang YX ,Hu LL. Study of sol – gel ZrO₂ thin film with high laser damage thresholds [J]. Rare Metal Materials and Engineering 2008 37(1) : 185 – 188.
- [9] Wang M , Li ZY. Nano – composite ZrO₂/Au film electrode for voltammetric detection of parathion [J]. Sensors and actuators: B Chemical 2008 133(2) : 607 – 612.
- [10] Arturas Z ,Brigita A ,Aleksiej Z , et al. On the properties of Ytria – stabilized zirconia thin films prepared by sol – gel method [J]. Materials Science ,2011 17(2) : 191 – 196.

AFM Study of Zirconia Films

JI Guojun¹ , LI Min¹ , SHI Zhiming² , FENG Lei³ , ZHAO Ge²

(1. Department of Mechanics , Inner Mongolia University of Technology;

2. School of Materials Science and Engineering , Inner Mongolia University of Technology;

3. School of Civil Engineering , Inner Mongolia University of Technology , Hohhot 010051 , China)

Abstract: Zirconia films with one , two and three layers are prepared on glass surface using the sol – gel technique. The X – ray diffractometer (XRD) analyses indicate that after sintering at 500°C , the crystal structure of Zirconia consist of monoclinic and tetragonal phase. The atomic force microscope (AFM) was employed to examine the thickness and surface morphology of Zirconia films. The results show that the thickness of Zirconia films with one , two and three layers are about 50nm , 80nm and 100nm , respectively. As the film thickness increase , the porous structure of zirconia films change into compact and uniform granular structure , and the surface roughness of Zirconia films also decrease.

Keywords: Zirconia films; sol – gel; AFM