

文章编号 :1007 - 649X(2001)02 - 0028 - 02

ZrO<sub>2</sub> 薄膜的 SPEB 分析

娄彦良<sup>1</sup>, 肖文凯<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉大学机械工程系, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 用慢正电子束(SPEB)对自制 ZrO<sub>2</sub> 薄膜进行了成分分析. 结果发现 ZrO<sub>2</sub> 薄膜表层存在一个厚约 20 nm 的高正电子吸收层, 该表层的特殊结构与 Y 在表层的偏聚有关. 高于 500 ℃ 的退火处理可以大大减小该层的厚度.

关键词: 氧化锆薄膜; 慢正电子束; 成分

中图分类号: O 348.6 文献标识码: A

慢正电子束(SPEB)分析技术是正电子束分析技术的一个分支, 它们都是利用正电子在材料中的湮灭来揭示材料成分和结构方面的信息. 慢正电子束所用正电子束能量低, 注入材料的深度浅, 特别适用于薄膜的成分和结构研究. 本文报道了自制 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的 SPEB 分析结果.

1 实验方法

用中国科技大学的慢正电子束测量仪测量正电子进入 ZrO<sub>2</sub> 膜后的寿命. 仪器的主要参数为: 慢正电子能散(FWHM) < 2 eV, 靶室真空度为 1 × 10<sup>-7</sup> torr. 能谱采用一台 IBM PC/XT 计算机多道分析器记录, 全谱总计数为 1 × 10<sup>5</sup>, 用 Doppler 谱参数解出实验 *s* 参数

$$s = \frac{\int_{-a}^a C(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} C(E) dE} \quad (1)$$

式中: *C*(*E*) 为除去本底的实验谱分布密度, (-*a*, *a*) 是以 511 keV 为能量坐标原点的能量区间, 这里取 *a* = 1 keV. 实验时, 在 0.5 ~ 12 keV 范围内, 改变正电子入射能量 *E*, 测出每个样品的 *s* 参数的数值.

2 实验结果与讨论

2.1 ZrO<sub>2</sub> 膜的基本结构

图 1 为 ZrO<sub>2</sub> 膜的 *s*(*E*) 曲线(图中所标温度

为退火温度), 横坐标为入射正电子的能量, 它可按照式(2)<sup>[1]</sup>换算成射入 ZrO<sub>2</sub> 膜的平均深度( $\text{\AA}$ ):

$$X = \frac{4E^{1.48}}{\rho} \quad (2)$$

式中:  $\rho$  为 ZrO<sub>2</sub> 膜的密度, 这里取  $\rho = 5.5 \text{ g/cm}^3$ .

当 *E* = 0 时, *X* = 0, 为膜的表面. 在该实验中, *E*<sub>min</sub> = 0.5 keV, 对应 *X* = 26  $\text{\AA}$ , 将其看作膜的表面. 当 *E* = 12 keV 时, *X* = 226.7 nm, 这是正电子束透入 ZrO<sub>2</sub> 膜的最大深度. 纵坐标为 *s* 参数, 其物理意义是正电子采样的电子浓度.

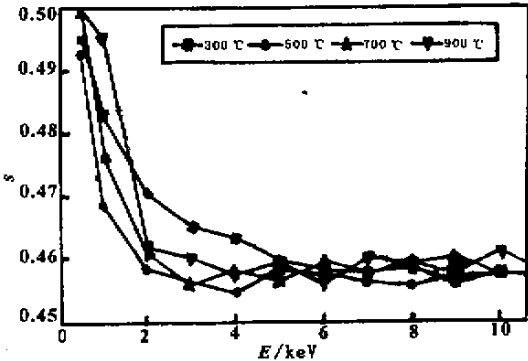


图 1 ZrO<sub>2</sub> 膜的 *s* - *E* 谱

Fig.1 The *s* - *E* pectrum of ZrO<sub>2</sub> film

由图 1 可知, *s* 参数在膜表面数值最大, 稍稍离开表面, *s* 参数值迅速下降; 在远离表面的心部, *s* 参数小且较为稳定. 我们将表面和心部之间存在 *s* 参数值迅速下降的区域, 称为过渡区, 过渡区和表面合称表层. 表层和心部之间在正电子采

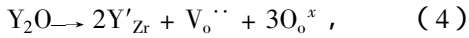
收稿日期: 2001 - 01 - 15; 修订日期: 2001 - 02 - 30

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(97J027)

作者简介: 娄彦良(1941 - ), 男, 河南省通许县人, 华中科技大学副教授, 硕士, 主要从事陶瓷材料方面的研究.

样的电子浓度方面存在着显著差别。

造成这种差别的原因可能是 ZrO<sub>2</sub> 膜表层具有的特殊结构。ZrO<sub>2</sub> 表面原子与心部原子相比,由于在某些方向上失去相邻原子,其位置会偏离平衡位置而发生弛豫,在表面以下几个原子间距的范围内形成弛豫结构。离子晶体的弛豫模型是:表面的离子失去外层相邻离子后,破坏了静电平衡,离子半径较大的负离子(如 O<sup>2-</sup>离子)的电子云,由于体内相邻的正离子(Zr<sup>4+</sup>离子)的极化作用,偏向体内,形成偶极子,使负电中心移向体内;为了达到表层的静电平衡,降低表面能,负离子必须向表面移动;而同时表面层正离子由于第二层负离子的吸引向体心移动以达到结构上的稳定。这种正、负离子反向移动的结果形成了表面为负,次表面为正的双电层表面<sup>[2]</sup>。另外,是由于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在膜表层的偏聚。对用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub> 材料而言,当 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶于 ZrO<sub>2</sub> 晶格中后,在 ZrO<sub>2</sub> 晶格中产生了带电的点缺陷:



式中:V<sub>O<sup>··</sup></sub>表示在 O<sup>2-</sup>离子的晶格位置上的空位,为正二价,O<sub>o<sup>x</sup></sub>为占据 O<sup>2-</sup>离子晶格位置上的氧离子,Y'<sub>Zr</sub>表示 Y<sup>3+</sup>离子占据了 Zr<sup>4+</sup>离子的晶格位置,为负一价。Y<sup>3+</sup>离子固溶于 ZrO<sub>2</sub> 晶格中后,并不是均匀分布在 ZrO<sub>2</sub> 材料中的,而是在晶界和表面上择优分布,其原因是这样可以减低晶格畸变。Y<sup>3+</sup>离子以 Y'<sub>Zr</sub>的形式偏聚在表层,为了保持电中性,表层也会有较高浓度的氧空位 V<sub>O<sup>··</sup></sub>。Y'<sub>Zr</sub>以及结伴而生的氧空位 V<sub>O<sup>··</sup></sub>都带有电荷,可以平衡表面的双电层,使表面更稳定。

文献[3]指出,当 ZrO<sub>2</sub> 中 Y 的含量不高时,正电子的被捕获率与 ZrO<sub>2</sub> 中 Y 的含量成正比。ZrO<sub>2</sub>

薄膜的 X-射线光电子能谱分析已经证实<sup>[4]</sup>:在 ZrO<sub>2</sub> 薄膜表层存在一个 Y 的富集层。这导致 ZrO<sub>2</sub> 膜表层比心部有较高密度的正电子采样的电子浓度。

## 2.2 退火对 ZrO<sub>2</sub> 膜结构的影响

由图 1 可知,经 500 °C 以上温度退火之后,ZrO<sub>2</sub> 膜中的过渡区变薄了(由 67 nm 变为 20 nm),并且心部区域的 s 参数值受退火影响不大。

过渡区变薄可以用 ZrO<sub>2</sub> 膜的表面弛豫层变薄来解释。Y 在表层的偏聚也主要是偏聚在弛豫层中。在退火以前,ZrO<sub>2</sub> 膜结构远离平衡态,表面完整性差,弛豫层较厚,使 Y 的偏聚层厚;在退火过程中,ZrO<sub>2</sub> 膜的原子获得了一定的热激活,通过扩散进入较平衡的位置,使 ZrO<sub>2</sub> 膜表面的完整性提高,弛豫层变薄,Y 的偏聚层变薄。

## 3 结论

①ZrO<sub>2</sub> 薄膜表层存在一个厚度约为 20 nm 的高正电子吸收层,该层的特殊结构与 Y 在表层的偏聚有关;②高于 500 °C 退火可以大大降低正电子吸收层的厚度。

## 参考文献:

- [1] 华中一,罗维昂.表面分析[M].上海:复旦大学出版社,1989.
- [2] 朱履冰.表面与界面物理[M].天津:天津大学出版社,1992.
- [3] 孙淑珍,周向勤,朱惠英,等.武汉工业大学学报,1990,21(4):1-5.
- [4] 姜彦良,肖文凯,李元科.ZrO<sub>2</sub> 薄膜的 X 射线光电子能谱分析[J].郑州工业大学学报,2000,21(4):39-41.

## SPEB Analysis of the ZrO<sub>2</sub> Thin Film

LOU Yan-lian<sup>1</sup>,XIAO Wen-kai<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science & Engineering ,Huazhong University of Science & Technology ,Wuhan 430074 ,China ;2. Department of Mechanical Engineering ,Wuhan University ,Wuhan 430072 ,China )

**Abstract** :The composition of the self-made ZrO<sub>2</sub> thin film has been analyzed by SPEB ( Slow Positive Electron Beam ). The results show that there is a high positron absorbing layer about 20nm thickness in the surface layer of the ZrO<sub>2</sub> film and the special structure of this surface layer is related to the Yttrium richement. Annealing at temperature higher 500 °C can greatly reduce the thickness of the high positron absorbing layer.

**Key words** ZrO<sub>2</sub> thin film ; slow positive electron beam ; composition