

衬底温度对钇稳定氧化锆薄膜择优生长的影响*

文 波¹ 苏晓东^{1,2}

1. 苏州大学物理科学与技术学院 江苏省薄膜材料重点实验室 苏州 215006
2. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093

摘 要 使用脉冲激光沉积 (PLD) 技术在 Si(100) 衬底上沉积钇稳定的氧化锆 (YSZ) 薄膜, 用 XRD 分析薄膜的结晶取向, SEM 和 AFM 观测薄膜表面形貌, 研究了在 200–650 °C 的不同衬底温度下薄膜的择优生长. 结果表明: 衬底温度较低的 YSZ 薄膜为非晶组织, 衬底温度为 300–500 °C 时 YSZ 晶粒以表面能低的 (111) 面首先择优生长, 衬底温度超过 550 °C 后晶粒活化能提高而使表面能较高的 (100) 晶粒择优生长. YSZ 薄膜是典型的岛状三维生长模式, 较高的衬底温度有利于原子在衬底表面迁移和重排结晶长大. 同其它沉积技术相比, 用 PLD 技术能在比较低的衬底温度下在 Si(100) 表面原位外延生长出高质量的 YSZ 薄膜.

关键词 无机非金属材料, YSZ 薄膜, PLD 沉积, 择优生长, 衬底温度

分类号 O484

文章编号 1005-3093(2008)02-0130-05

The orientation growth of yttria-stabilized zirconia thin films under different substrate temperatures

WEN Bo¹ SU Xiaodong^{1,2*}

1. Jiangsu Key Laboratory of thin films, Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006

2. Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093

Manuscript received June 20, 2007; in revised form December 11, 2007.

* To whom Correspondence should be addressed, Tel: (0512)65112597, E-mail: xdsu@suda.edu.cn

ABSTRACT By using pulsed laser deposition (PLD) technology, a series of yttria-stabilized zirconia films have been deposited on Si (100) substrates, which were heated to the different temperatures between 200–650 °C. The orientation growth of YSZ thin films was analyzed by XRD, the microstructure of YSZ films was observed by SEM or AFM, and the preferred growth of YSZ films for different substrate temperatures was investigated. The results showed that when the substrate temperature was low (between 300–500 °C), YSZ grains had a (111) preferential growth due to its lower surface potential energy compare to the (100), when the substrate temperature was higher than 550 °C, YSZ films formed large grains with (100) preferential growth. Therefore the quality of (100) oriented YSZ films have been improved by growing the films at higher substrate temperature.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, YSZ film, PLD, orientation growth, substrate temperature

钇稳定的氧化锆 (YSZ) 薄膜^[1–7] 具有较高的折射率和较宽的光谱透明范围, 在光学器件方面有较大的应用潜力; 具有较高的介电常数, 在铁电存储器和场效应器件方面受到越来越多的关注; 具有较高的离子导电能力和高温化学稳定性, 可用于燃料电池薄膜电极; YSZ 薄膜还可以用作高温超导材料与基底材料间的缓冲层. Si 单晶基片是微电子器件中最重要的

半导体材料, 各种功能薄膜如能和 Si 衬底集成可以满足大规模的应用需求. 在 Si 单晶衬底上生长 YBCO 和 BSCCO 薄膜的工作目前已有一些报道^[8–10]. 但是, 超导薄膜与 Si 衬底之间存在两个比较大的问题: 一是晶格失配和热失配, 二是元素互扩散. 这些问题会导致薄膜的性能大大下降. 为了解决这些问题, 一般在 Si 衬底与超导膜之间引入合适的缓冲层, 如 SrTiO₃、LaAlO₃、MgO 和 YSZ, 其中 YSZ 的力学性能好, 化学稳定性高, 价格便宜. 更重要的是, 可以通过微调 Y 的掺杂量来匹配 YSZ 与 Si 衬底的晶格常

2007 年 6 月 20 日收到初稿; 2007 年 12 月 11 日收到修改稿.

本文联系人: 苏晓东

数.

许多方法如化学气相沉积、溶胶-凝胶(sol-gel)法和磁控溅射等物理气相沉积法^[11-13]都可以生长YSZ薄膜.但是,化学气相沉积温度很高,且有毒气产生,不易推广;sol-gel方法是一种制备颗粒膜的方法;用磁控溅射法制备的YSZ薄膜需要后续退火处理,工艺复杂,重复性差^[8].脉冲激光沉积(PLD)技术在较低的衬底温度下就能制备出高品质的氧化物薄膜,在沉积过程中可同时通入多种气体形成混合气氛,适合原位生长多层膜;此外,还有参数容易控制和引入的杂质较少等优点.因此,PLD方法比较适宜原位外延生长多种元素的高温超导氧化物薄膜和YSZ过渡层薄膜^[14].衬底温度是影响薄膜外延生长的重要因素,本文研究衬底温度对YSZ薄膜取向生长的影响,以揭示薄膜的生长机制.

1 实验方法

将高纯 Y_2O_3 粉末按9%的摩尔配比与纯度99%以上的 ZrO_2 粉末混合,球磨12h后烘干.将球磨后的混合粉末放入温度为600℃的箱式马弗炉中预烧结4h,冷却后再次研磨.然后将混合粉末压制(压力为250MPa)成直径22mm的圆片,将其在温度为1300℃马弗炉中烧结6h.将烧结后的圆片粉碎,并重复研磨、压片和烧结过程,最后得到成分比较均匀的实验用YSZ靶材.

在脉冲激光沉积系统的真空腔中,使用上述靶材在Si(100)衬底上沉积YSZ薄膜.将晶片常规清洗后,用稀释的HF溶液进行短时间的超声清洗以除去其表面的氧化层,然后将其固定在衬底基片座上.将靶材安装到靶座,调整靶面至晶片的距离为5cm.将真空腔体的本底真空抽至1Pa左右.通入氧作为工作气体使腔内保持20Pa的气压,以补充在从靶材沉积到基片过程中可能的氧元素流失.将Lambda Physik KrF准分子激光入射到YSZ旋转靶材上,制备YSZ薄膜.激光波长为248nm,脉冲频率为5Hz,能量密度约为 $1-2 J/cm^2$,沉积时间为90min,衬底温度分别为200,350,450,500,550,600,650℃.

用RigakuD/Max2500型XRD衍射仪来分析YSZ薄膜的相结构;用Kosaka公司的ET350台阶式膜厚测试仪测量薄膜的厚度;用日立公司的扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜表面的微观结构;用SOLVER公司的NT-MDT型原子力显微镜(AFM)观察薄膜表面的形貌,并计算其表面粗糙度.

2 结果与讨论

2.1 YSZ靶材和薄膜的成分

图1表明,靶材主要由立方相结构的YSZ组成,还有少量单斜结构的 ZrO_2 相.随着Y离子掺入量的增加,YSZ的电导率增加.在掺入量(mol分数)为9%时,其电导率达到最大值;掺入量继续增大,Y离子会在表面和晶界处发生偏析,对立方相的稳定作用逐渐减弱^[15].因此,实验中使用9%YSZ的靶材沉积薄膜.脉冲激光引起的等离子体对靶的刻蚀基本上是非热的,溅射出的粒子具有很大的初始速度,使得沉积到基片上的膜组分与靶材基本一致.因此,沉积出的YSZ薄膜具有与靶材相同的名义组分.

表1列出了9%YSZ晶体和Si单晶的几种物理参数.Qian等^[9]认为,在生长过程中,YSZ(100)面平行于Si(100)面,但(100)面内旋转45°,从而使得其(110)晶向平行于Si(100)晶向,这样可以获得较

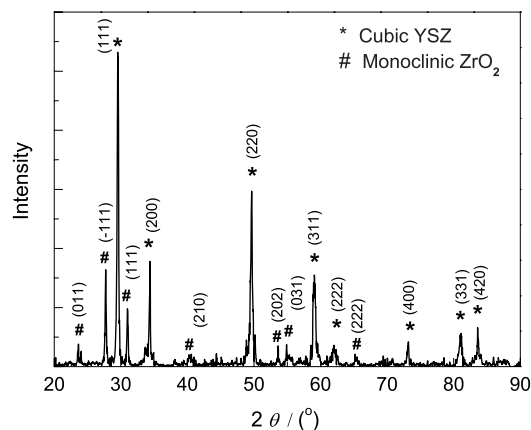


图1 靶材的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of YSZ target under 1300 °C sintering

表1 Si单晶和9%YSZ的晶体参数

Table 1 Parameter comparison between Si and 9 mol% YSZ

Crystals	Crystal lattice constant/nm	Melting point/°C	Expand coefficient/°C	Crystal structure
Si	0.543	1410	2.59×10^{-6}	Diamond
9% YSZ	0.515*	2700	10.3×10^{-6}	Cubic fluorite

* Crystal lattice constant of 9% YSZ film was calculated from crystal lattice constant of ZrO and according to Vergard law

小的错配度, 约为 0.2%. 因此, 通过这种晶向的配合, YSZ 薄膜与 Si 衬底可达到较好的生长匹配条件 (表 1).

2.2 YSZ 薄膜的厚度和相结构

YSZ 与 Si 的晶格畸变区厚度在 1 nm 以下, 但是热胀系数的差异可能使晶格畸变区的厚度扩大到几个到十几个 nm^[8]. Si 原子在 YSZ 薄膜中的扩散深度约为 120 nm, 因此一般 200 nm 厚的 YSZ 薄膜作为缓冲层能够有效地阻止 Si 的扩散^[9]. 本文选取相同的沉积时间 (90 min) 和不同的衬底温度制备 YSZ 薄膜样品, YSZ 薄膜的厚度列于表 2. 可以看出, 衬底温度不同的 YSZ 薄膜厚度相差不大, 均在 320 nm 左右, 说明 PLD 沉积系统的稳定性较好.

PLD 沉积是一种原子级的输运过程, 靶材吸收激光束的能量后, 形成等离子羽辉, 将原子输运到基片. 多种原子在衬底上聚集形核、结晶和生长.

表 2 YSZ 薄膜膜厚测量值

Table 2 Measurement of YSZ thin films

Substrate temperature/°C	200	350	450	550	600	650
Film thickness/nm	315	321	318	320	324	317

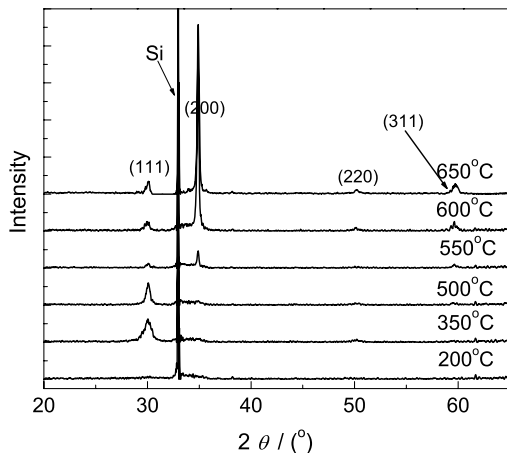


图 2 不同衬底温度的 YSZ/Si 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of YSZ/Si with different substrate temperatures

从图 2 可见, 在基片温度不同的情况下制备的 YSZ/Si 薄膜, 其 XRD 图谱中 33° 处有一很强的衬底 Si(200) 衍射峰. 基片温度为 200 °C 时, 由于温度较低, 原子没有足够的动能形成长程有序的晶体结构, 因此未见任何 YSZ 的特征峰, 薄膜为非晶组织; 随着基片温度的增高, 原子之间的互扩散加剧, 小的晶核合并后晶化, 至 350 °C 薄膜开始有 (111) 特征衍射峰出现. 基片温度升高到 500 °C 时, YSZ 薄膜呈现比较明显的 (111) 择优生长, 与文献 [16] 的规律一致. 同时, (111) 特征峰峰宽较大, 这种衍射峰的展宽是由于在此基片温度区间 YSZ 晶粒生长缓慢, 晶粒尺寸较小所导致的. 随着基片温度的继续升高, 从 550 °C 开始 (200) 特征衍射峰出现并不断增强, 仍然有部分的 (111) 衍射峰. 在 650 °C, (200) 取向的晶粒占绝对优势, 同时出现较微弱的 (111) 和 (311) 的特征峰. (200) 特征峰比较尖锐, 表明所参与衍射的晶粒已经生长到较大尺寸, 衍射峰宽化效应减弱. 同时, XRD 图谱中显示的 (111) 和 (200) 的不对称衍射峰形是由于在 YSZ 薄膜中存在着应变, 而应变则主要是 YSZ 与 Si 在平行 (100) 面内的晶格不完全匹配引起.

根据 XRD 图谱并使用 Scherrer 公式计算出不同衬底温度的 YSZ 薄膜的晶粒大小 (表 3). 对于较强的衍射峰 (111) 和 (200), 该计算值是晶粒在此晶面上的平均尺寸, 可以据此定性分析晶粒的大小. 由 XRD 衍射谱拟合出衍射峰的半高宽, YSZ 晶粒尺寸 D 可表示为 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$, 其中 $k=0.89$, β 为衍射峰半高宽, $\lambda=0.15406$ nm 为 Cu 靶的特征 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角.

表 3 表明, 当衬底温度较低时, YSZ(111) 晶粒择优生长, 该晶面的尺寸随着衬底温度的升高有所增大; 在衬底温度达到 550 °C 以上, YSZ 晶粒 (100) 取向占优势, (100) 的晶粒尺寸随着衬底温度的升高而迅速增大. 衬底温度为 650 °C 的薄膜 (100) 晶粒尺寸比衬底温度为 550 °C 时增大三倍. 这表明, 衬底温度为 650 °C 的 YSZ 薄膜得到了很好的生长条件, (200) 峰增强显著. 由此可见, 高温有利于薄膜的外延生长.

上述 XRD 结果表明, 当衬底温度达到一定的值

表 3 不同温度下 YSZ 晶粒尺寸的计算值

Table 3 Calculation of grain sizes based on XRD data

Crystal orient	350 °C		450 °C		550 °C		600 °C		650 °C	
	111	100	111	100	111	100	111	100	111	100
$\beta/(\circ)$	0.708	—	0.446	—	0.458	0.596	0.362	0.240	0.565	0.194
$2\theta/(\circ)$	29.863	—	30.084	—	30.129	34.883	30.095	34.876	30.059	34.879
D/nm	20.04	—	31.83	—	31.00	24.11	39.22	59.88	25.13	74.08

(300 °C 左右), 原子在衬底表面的扩散能力增强到使薄膜组织开始晶化, 并随着衬底温度的升高晶粒的尺寸不断增大; 衬底温度大约在 300 °C 到 500 °C 区间, (111) 取向的晶粒生长占优势; 衬底温度继续升高, (111) 取向的晶粒可以获得足够的能量转动到 (100) 取向, 薄膜显示出 (100) 取向占优的相结构. 衬底温度升高到 600 °C 以上, 较高的衬底温度使大多数晶粒以 (100) 择优生长且随温度的上升晶粒不断合并而长大, 在 Si(100) 衬底上生长出了比较好的 YSZ 外延薄膜. 因此, 500 °C 和 650 °C 的基片温度是分别获得 YSZ(111) 取向占优多晶膜和 (200) 取向占优多晶膜的适当温度.

2.3 YSZ 薄膜的微结构和生长模式

从图 3 可见, 两种薄膜的表面都比较致密和平整. 基片温度为 500 °C 的 YSZ(111) 取向薄膜, 晶粒粒径为 10–40 nm(图 3a), 晶粒较小归因于相对较低的基片温度; 基片温度为 650 °C 的 YSZ(100) 取向薄膜, 晶粒明显大于前者, 在 50–100 nm, 晶界也较明显(图 3b). SEM 图给出的晶粒大小与根据 XRD 图谱计算出的晶粒尺寸相吻合.

图 4 表明, 基片温度为 650 °C 的 YSZ 薄膜表面显示为一个个锥形的小岛, 薄膜表面的均方根粗糙度为 3 nm 左右. 与薄膜总的厚度 320 nm 相比较, 这个粗糙度表明在 Si 基片表面形成了比较平整的 YSZ 薄膜.

对于衬底温度不同的 YSZ 薄膜, 到达 Si 衬底的入射粒子能量是相同的. 衬底温度低, 入射粒子在基片上的原子迁移率低, 元素表面互扩散能力低, 因而结晶性能差, 晶粒生长缓慢. 较高的衬底温度有利于被吸附的原子在衬底表面迁移和重排, 薄膜容易有序结晶化和晶粒取向一致化, 晶粒尺寸增大, 薄膜的晶界减少, 晶界缺陷密度降低.

在 YSZ 薄膜的生长初期, 溅射出的粒子沉积到基片上, 并发生一定程度的扩散, 随后粒子形成临界核, 临界核继续长大形成稳定的小岛. 小岛在基片上的生长有几个准稳态方向, 所以小岛与基片的取向并不严格一致, 有 (111)、(100) 等取向生长的晶粒.

(111) 面的表面能比 (100) 面的表面能小很多^[17], 因此在 300 °C 到 500 °C 这个温区内, 晶粒首先以 (111) 面择优生长; 但是衬底温度较低, 原子不易在表面迁移扩散, 导致晶粒不易长大. 衬底温度的升高提高了晶粒的活化能, 当衬底温度超过 550 °C 时, 各个准稳态之间位垒相差较小使 (111) 取向的小岛在生长过程中发生转动, 晶粒结晶取向和衬底 Si(100) 趋向一致, 从而实现了 YSZ 的 (100) 择优生长; 同时, 随着温度的升高, 晶粒与晶粒更容易发生合并从而形

成更大尺寸的晶粒, 结晶性能大为提高, 择优生长也更加明显, 从而实现在 (100) 单晶硅衬底上 YSZ 薄膜的外生长.

关于 YSZ 薄膜的制备, 离子束溅射的最佳衬底温度为 700–800 °C^[18]; 偏轴磁控溅射的最佳基片温度为 730 °C^[8], 并且在此原位生长过程中获得的是 (111) 面占优的多晶结构, 还需高温快退后处理获得 (200) 取向的外延膜. 本文的衬底温度为 650 °C, 甚至更低的 600 °C, 均能在 Si 表面原位外延生长出高质量的 (200) 取向的 YSZ 薄膜. 当然, 为获得在

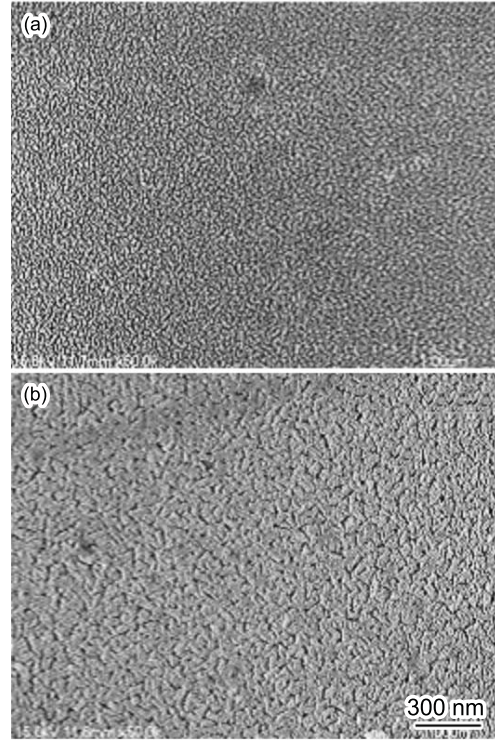


图 3 基片温度不同的 YSZ 薄膜的 SEM 图
Fig.3 SEM pictures of YSZ thin films with different substrate temperatures (a) 500 °C, (b) 650 °C

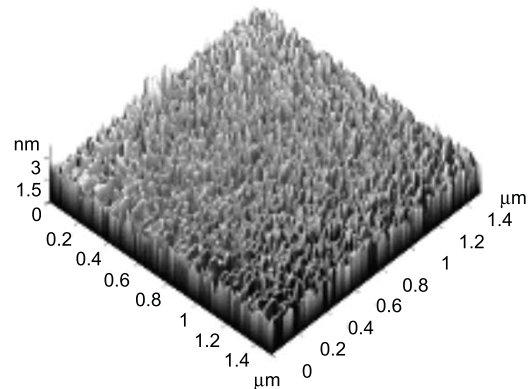


图 4 基片温度为 650 °C 的 YSZ 薄膜的三维 AFM 图
Fig.4 Three dimension AFM picture of YSZ thin film with substrate temperature 650 °C

Si(100) 衬底上外延生长的 YSZ, 衬底温度也不宜太低, 650 °C 是比较适当的温度. 与其它制备 YSZ 的方法比较, 这是比较低的衬底温度, 意味着可以有效降低 Si 元素的扩散深度, 十分有利于在 Si 衬底上生长超导薄膜时抑制 Si 元素对超导层的扩散.

3 结 论

衬底温度的提高有利于入射的靶材原子在 Si 表面迁移能力的增强, 可以加快以原子重排为特征的结晶过程的速度; 在结晶过程中随着衬底温度的提高, 晶粒可以获得足够的能量由低表面能的 (111) 面转到高表面能的 (100) 晶面, 从而实现外延薄膜生长. 500 °C 和 650 °C 的基片温度是分别获得 YSZ(111) 取向多晶膜和 (200) 取向多晶膜的适当温度. YSZ 薄膜是典型的岛状三维生长模式, 衬底温度越高, YSZ 晶粒越大, 择优生长也越显著. 同其它沉积技术相比, PLD 方法可以在相对低的衬底温度下在 Si(100) 基片原位外延生长出较高质量的 YSZ 薄膜.

参 考 文 献

- 1 A.Aronin, G.Abrosimova, S.Bredikhin, K.Matsuda, K.Maeda, M.Awano, Structure evolution of an NiO-YSZ electrocatalytic electrode, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 1180(2005)
- 2 LIU Xiaoguang, LI Guojun, TONG Jianfeng, CHEN Daming, Low cost fabrication and characterization of thin-substrate YSZ solid electrolyte, *Ceramics International*, **30**, 2057(2004)
- 3 L.Bay, T.Horita, N.Sakai, M.Ishikawa, K.Yamaji, H.Yokokawa, Hydrogen solubility in Pr-doped and undoped YSZ for a one chamber fuel cell, *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, **113-115**, 363(1998)
- 4 J.H.Lee, B.K.Kim, K.Y.Lee, H.I.Kim, K.W.Han, A new catalyst monitoring sensor for gasoline engine using YSZ-Al₂O₃ as solid electrolyte and gas diffusion barrier, *Sensors and Actuators B(Chemical)*, **59**, 9(1999)
- 5 E.Martinez, J.Esteve, G.Garcia, A.Figueras, J.Llibre, YSZ protective coatings elaborated by MOCVD on nickel-based alloys, *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, 164(1998)
- 6 K.Kakimoto, Y.Ishida, Y.Shiohara, Preparation of intermediate buffer layer between YBCO film and YSZ substrate, *Advances in Superconductivity IX. Proceedings of the 9th International Symposium on Superconductivity (ISS'96)*, **2**, 805(1997)
- 7 Y.Miyahara, K.Tsukada, H.Miyagi, Field-effect transistor using a solid electrolyte as a new oxygen sensor, *Journal of Applied Physics*, **63**, 2431(1988)
- 8 HU Jianhua, The buffer layers of BSCCO superconducting thin film, *Cryogenic and Superconducting*, **25**, 30(1997) (胡建华, Si 上生长 BSCCO 超导薄膜的缓冲层选取及制备, 低温与超导, **25**, 30(1997))
- 9 QIAN Wensheng, LIU Rong, WEI Tongli, Epitaxial growth of YSZ as buffer layers for high T_c superconducting films on Si substrates, *Journal of Southeast University (English Edition)*, **12**, 1003(1996)
- 10 X.F.Meng, F.S.Pierce, K.M.Wong, R.S.Amos, C.H.Xu, B.S.Jr.Deaver, S.J.Poon, Preparation and properties of in-situ YBaCuO films on Si substrates with buffer layers, *IEEE Transactions on Magnetics*, **27**(2), 1638(1991)
- 11 J.S.Kim, H.A.Marzouk, P.J.Reucroft, Deposition and structural characterization of ZrO₂ and yttria-stabilized ZrO₂ films by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, **254**, 33(1995)
- 12 S.G.Kim, S.W.Nam, S.P.Yoon, S.H.Hyun, J.H.Han, T.H.Lim, S.A.Hong, Sol-gel processing of yttria-stabilized zirconia films derived from the zirconium *n*-butoxide-acetic acid-nitric acid-water-isopropanol system, *Journal of Materials Science*, **39**, 2683(2004)
- 13 P.Peshev, I.Stambolova, S.Vassilev, P.Stefanov, V.Blaskov, K.Starbova, N.Starbov, Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films, *Materials Science and Engineering B*, **97**, 106(2003)
- 14 R.K.Singh, D.Kumar, Pulsed laser deposition and characterization of high-T_c YBCO superconducting thin films, *Materials Sciences and Engineering*, **R22**, 113(1998)
- 15 K.Otsuka, A.Kuwabara, A.Nakamura, T.Yamamoto, K.Matsunaga, Y.Ikuhara, Dislocation-enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia, *Applied Physics Letters*, **82**(6), 877(2003)
- 16 J.Zhu, Z.G.Liu, Dielectric properties of YSZ high-K thin films fabricated at low temperature by pulsed laser deposition, *Materials Letters*, **57**, 4297(2003)
- 17 G.Ballabio, M.Bernasconi, F.Pietrucci, S.Serra, Ab initio study of yttria-stabilized cubic zirconia surfaces, *Physical Review B*, **70**, 075417(2004)
- 18 P.Legagneux, G.Garry, D.Dieumegard, C.Schwebel, C.Pellet, G.Gautherin, Epitaxial growth of yttria-stabilized zirconia films on silicon by ultrahigh vacuum ion beam sputter deposition, *Applied Physics Letters*, **53**(16), 1506(1988)