

由组分可控的 LB 膜前驱物法制备 Y₂O₃稳定立方相 ZrO₂的超薄陶瓷膜*

邹 纲^a, 方 方^a, 宋海政^b, 何平笙^{a**}

(中国科学技术大学 a.高分子科学与工程系, b.材料科学与工程系,合肥 230026)

摘 要: 由有机 LB 膜技术发展了一种制备组分、厚度可控的无机超薄陶瓷膜的方法.以 Zr、Y 的 β -二酮络合物的作为“表面离子”代替传统的亚相离子,沉积它们与花生酸的混合 LB 膜,并将它作为前驱物,经臭氧处理和热处理,成功制得了 Y₂O₃ 稳定的立方相 ZrO₂ 超薄膜(YSZ).用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等手段研究了 YSZ 薄膜的相结构和其组成.结果表明,超薄陶瓷膜中 Zr 与 Y 的含量比率控制得很好,且形成 Y₂O₃ 稳定的立方相 ZrO₂.说明这种方法可以成功地用来制备组分和膜厚均可控的纳米陶瓷膜.

关键词: 锆 β -二酮络合物;钇 β -二酮络合物;LB 膜技术;纳米陶瓷膜

中图分类号:O614 文献标识码:A

1 引 言

二氧化锆(ZrO₂)具有良好的光、热、电、机械性能^[1,2].钇稳定立方相二氧化锆(YSZ)由于其氧离子导电率高而被广泛用于制作高温燃料电池、高温水解池、氧泵以及各种氧分析器^[3,4].为提高器件的工作效率,增大氧离子的电导,必须降低固体电解质层的厚度.现已有溅射法、化学气相沉积法、Sol-Gel 法等用于 YSZ 薄膜的制备^[5-8],但这些方法都很难精确调控 YSZ 薄膜的组分和厚度.

用 LB 膜前驱物法可以制备超薄、膜厚可控、致密和均匀的无机氧化物薄膜^[9-13].但通常的 LB 膜前驱物法依靠亚相金属离子与共铺展的花生酸单分子层的随机吸附作用很难控制膜中不同金属离子的组分.因此,可将 LB 膜法和自组装技术相结合,引入不溶于水的金属络合物作为“表面离子”与成膜分子混合铺展在不加任何“亚相离子”的纯水表面,通过表面离子与成膜分子的非键合作用(即自组装)来达到 LB 膜前驱物的组分的控制^[14],而 LB 膜技术本身对膜厚又是精确可控的,这样,组分和厚度均可控的超薄膜制备就成为可能.

本工作选择锆 β -二酮络合物和钇 β -二酮络合

物作为“表面离子”,成功制得了组分可控的均匀的 LB 膜前驱物,小角 XRD 研究表明膜厚精确可控.再经过紫外臭氧处理和热处理,得到了超薄陶瓷膜.XRD 及 XPS 研究表明形成了 YSZ 陶瓷膜.

2 实 验

锆 β -二酮络合物(Zirconium IV 2,2,6,6-tetramethylheptanedionate,简记为 Zr(tmhd)₄)、钇 β -二酮络合物(Yttrium III 2,2,6,6-tetra-methylheptanedionate,简记为 Y(tmhd)₃)和花生酸(AA)为 Gelest 公司分析纯产品,使用前不再作进一步处理.分别将它们配制成 2.11 mmol/L 的氯仿溶液,然后按一定比例混合后,得到各种用于单分子膜铺展的混合溶液.自制计算机控制的 Langmuir 膜天平用于单分子膜的铺展、 ΠA 等温线测定以及 LB 膜的沉积.亚相用水为二次去离子蒸馏水(由石英亚沸高纯水蒸馏器制得, pH = 5.8).溶剂充分挥发后,膜障以 8 mm/min 的速率对其压缩,在 20℃ 和恒定膜压 35 mN/m 下,以 2 mm/min 速率沉积 Y-型 LB 膜.基片为双面抛光又作疏水性处理的(100)单晶硅片.

紫外臭氧(UVO)处理是在氧气氛中对样品进行紫外光照射,氧气在紫外光的照射下产生臭氧,薄膜样品中的有机成分被臭氧氧化分解并随氧气流带

* 国家自然科学基金资助项目(29974028). ** 通讯联系人, E-mail: hpsm@ustc.edu.cn

收稿日期:2001-10-11;修回日期:2002-03-07.

出 样品中有机物的有无由红外光谱检测(NICOLET MAGNA750 红外光谱仪进行),直至有机成分的吸收峰完全消失. 然后, 在空气中对样品进行 1100 °C 3 h 的退火结晶处理(升温速率为 10 °C/min). X 射线衍射(XRD)在日本 Rigaku-D/max-rA 型 X 射线衍射仪上进行, 连续记谱扫描, CuKα(λ = 0.1542 nm)辐射(管电压 40 kV, 电流 100 mA). 用 XPS 对样品进行 Zr、Y 的结合能及含量分析. 使用 VGESCALAB MK II 光电能谱仪中进行, 分析室真空度为 2 × 10⁻⁸ Pa, 用 MgKα 激发源, hν = 1253.6 eV, 能量分析器的透过能为 20 eV.

3 结果与讨论

3.1 钇络合物-锆络合物-花生酸体系在空气/水界面单分子膜行为

钇络合物、锆络合物以及它们与花生酸混合体系的 ΠA 等温线如图 1 所示. 由于纯的 Y 络合物和 Zr 络合物在纯水亚相上无法形成稳定的单分子膜(图 1 中 a、b), 不能直接用 LB 膜法沉积. 加入 AA(摩尔比为络合物 AA = 12)后, 由于 AA 分子中的氧原子与 Zr(tmhd)₄ 和 Y(tmhd)₃ 中的金属原子间存在强的非键合作用, 能在水面上形成稳定的单分子膜(图 1 中 c、d). 与 AA 单分子膜(图 1 中 f)相比, 混合物的单分子膜的可压缩性较大, 说明 AA 作为新配体与金属络合物结合, 从而使金属络合物的疏水性大大增强, 得到十分稳定的单分子膜.

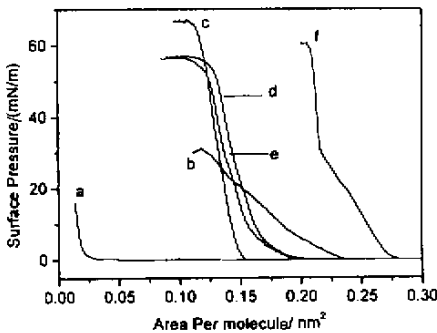


图 1 钇络合物-锆络合物-花生酸体系的 ΠA 曲线
a. 纯 Y, b. 纯 Zr, c. Y AA = 12,
d. Zr AA = 12, e. Y Zr AA = 14.5 11.

Fig. 1 ΠA isotherms of pure Y (a), pure Zr (b), Y AA = 12 (c), Zr AA = 12 (d) and Y Zr AA = 14.5 11 (e) on pure water

3.2 LB 膜前驱物小角 X 射线衍射分析

在 35 mN/m 的固定膜压下, 用 LB 膜方法将 Y Zr AA = 14.5 11 沉积到疏水的硅基片上, 上下两个方向的转移率均接近 1, 得到了膜厚为 400 层的 Y 型 LB

膜前驱物. 低角 X 射线衍射图如图 2 所示. 在 2θ = 2°-10° 内出现的 4 个等距离 Bragg 衍射峰表明, 得到的 LB 膜前驱物确实具有很好的周期性结构. 由布拉格公式可以计算出其平均面间距为 d = 5.56 nm, 稍大于简单离子花生酸盐 LB 膜的面间距. 由平均面间距可以估算出 400 层的 Y 型 LB 膜前驱物的膜厚约为 1.11 μm. 因此, 可通过对沉积 LB 膜层数的控制, 精确控制 LB 膜前驱物的膜厚, 从而达到陶瓷膜膜厚可控的目的.

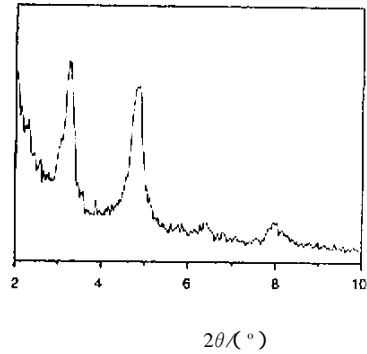


图 2 混合 LB 膜的低角 X 射线衍射图

Fig. 2 The X-ray diffraction profiles from mixed LB films

3.3 UVO 处理过程中红外光谱分析

直接对 LB 膜前驱物进行热处理, 膜上有机成分挥发会在所生成的陶瓷膜中引入缺陷, 影响膜的稳定性和其它物理性能. 因此, 先对 LB 膜前驱物进行 UVO 处理, 除掉有机成分. 图 3 给出了 UVO 处理过程中样品傅立叶变换红外光谱(FTIR)的变化. 波数为 2800-3000 cm⁻¹ 段为 C - H 伸缩振动吸收峰, 波数 1720、1540 cm⁻¹ 处分别为 AA 和络合物配体中羧基的吸收峰. 由图 2 可见, 样品中上述有机成分的峰随着 UVO 处理时间的增长逐渐减少, 12 h 后完全消失, 意味着有机成分已从前驱物中大部分驱除.

3.4 陶瓷膜的 X 射线衍射和 XPS 分析

UVO 处理后的剩余膜主要为无机氧化物成分. 选择合适的温度和时间进行高温热处理, 才能得到所需的价态和晶型. 经过 1100 °C 和 3 h 高温热处理后膜的 XRD 结果如图 4 所示. 实验分别在 30.3°、35.1°、50.5°、59.9°、62.9° 找到相应衍射峰, 对照 ZrO₂ 晶体的 XRD 标准数据, 与立方相结构的 ZrO₂

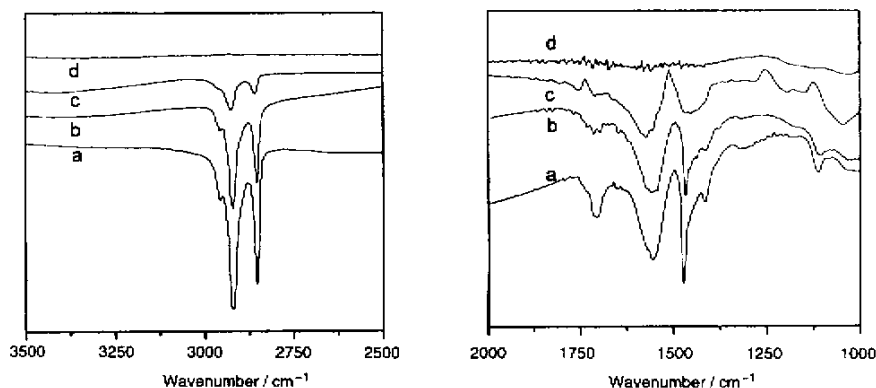


图 3 UVO 处理过程中的红外光谱

a. UVO 0 h; b. UVO 3 h; c. UVO 7.5 h; d. UVO 12 h.

Fig.3 FTIR spectra of UVO processing time

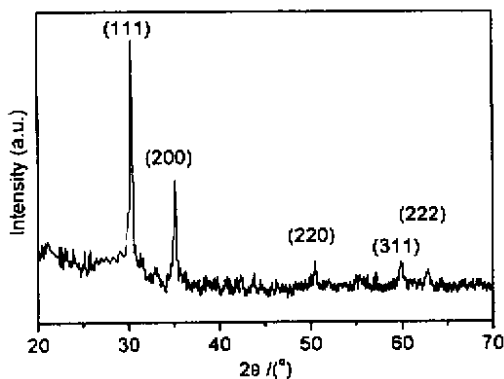


图 4 1100 °C 热处理 3 h 后陶瓷膜的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction pattern of YSZ ceramic film after annealing in air ambient at 1100 °C for 3 h

晶体的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的衍射峰 30.5°、35.2°、50.7°、60.3°和 63.2°基本一致,位移可能是由于 Y_2O_3 掺杂引起的.而与四方相结构的 ZrO_2 晶体的衍射峰 29.8°、34.9°、49.5°、50.1°和 59.4°相差较远,并且在其它位置无强衍射峰表明热处理后的陶瓷膜为立方相结构.实验中未观察到 Y_2O_3 晶体的结晶峰,得到的陶瓷膜的确是 Y_2O_3 稳定立方相 ZrO_2 的陶瓷薄膜.这同时也证明用于拉

膜的混合单分子膜没有发生分相行为.

调控陶瓷膜中各元素之比率是影响陶瓷膜性能的关键问题.表 1 为整个过程中薄膜所含元素比率的 XPS 结果.与拉膜过程中的配比相比,发现除了 LB 膜先驱物(样品 1)、UVO 处理后的剩余膜(样品 2)和 1000 °C 热处理 3 h 后的陶瓷膜(样品 3)均与配样时 $Zr/Y = 4.51$ (摩尔比)的比率接近.样品 1 的误差较大是因为 LB 膜先驱物中金属含量过低, XPS 测试精度不够造成的.实验表明用这种方法能够很好的控制陶瓷薄膜中的金属元素的比率,即使用表面离子的 LB 膜法可成功用于制备无机陶瓷膜.经过 UVO 处理后,有机成分大部分被除掉(碳的含量大幅降低),再经过高温热处理,样品进一步转变成陶瓷膜,膜中金属元素以氧化物形式存在.

图 5 为处理过程中 C_{1s} 峰精细结构的变化. LB 膜先驱物中,碳元素主要以烷基链形式存在,峰的中心位置为 284.8 eV,并有一与羧基相关的弱峰,但由于烷基链碳峰太强,羧基相关的碳峰很弱,(图 5a). UVO 处理后,烷基链大部分被除去,而羧基依然部分存在,其相对强度增大,羧基碳峰显现出来,中心位置为 289.6 eV.中心位置为 284.3 eV 的

表 1 薄膜样品的化学组成和元素比例

Table 1 The composition and the proportion of element in the films

	C	O	Zr	Y	Zr/Y
a. As-deposited film	88.6	9.3	1.7	0.4	4.3 1
b. Residual film after UVO	25.5	56.3	14.8	3.4	4.4 1
c. YSZ film after annealing	7.3	73.4	15.7	3.6	4.4 1

峰与吸附二氧化碳有关(图 5b). 热处理后,羧基被

分解,羧基碳峰完全消失,膜中碳元素主要为吸附的

二氧化碳,中心位置在 284.3 eV(图 5c).

图 6 为处理过程中 O1s 峰精细结构.高结合能处的峰对应于表面吸附氧,低结合能处的峰对应于晶格氧.表 2 列出了不同阶段样品中吸附氧与晶格氧的结合能和峰强度比.在 LB 膜前驱物中,氧元素主要存在于花生酸的羧基和 β-二酮配体的羰基中,

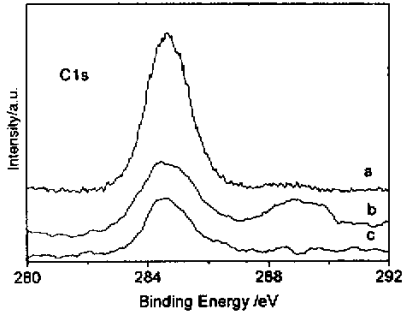


图 5 不同阶段 C1s 峰的精细结构

a. 样品 1, b. 样品 2, c. 样品 3.

Fig.5 The XPS spectra of C1s

a. Sample 1, b. Sample 2, c. Sample 3.

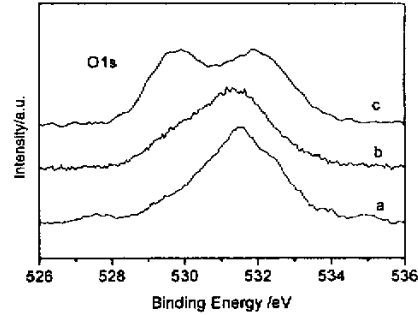


图 6 不同阶段 O1s 峰的精细结构

a. 样品 1, b. 样品 2, c. 样品 3.

Fig.6 The XPS spectra of O1s

a. Sample 1, b. Sample 2, c. Sample 3.

表 2 不同阶段样品中氧的结合能

Table 2 The binding energy of the oxygen during different stage

Sample	1	2	3
The peak position of adsorption oxygen/eV	531.7	531.5	532.1
The peak position of oxide/eV	0	529.3	529.7
The proportion of peak intensity (adsorption oxygen : oxide)	0	0.23 1	0.91 1

格氧为主.

Zr3d XPS 谱的精细结构见图 7. Zr3d XPS 谱为

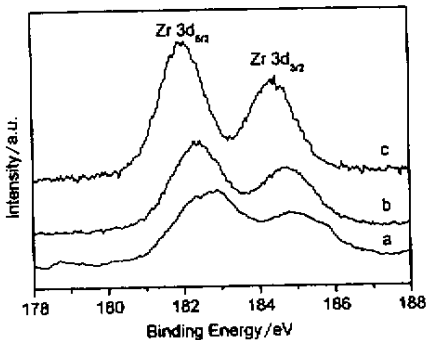


图 7 不同阶段 Zr3d 峰的精细结构

a. 样品 1, b. 样品 2, c. 样品 3.

Fig.7 XPS spectra of Zr3d

a. Sample 1, b. Sample 2, c. Sample 3.

双峰,低结合能处的峰对应 Zr3d_{5/2},高结合能处的峰对应 Zr3d_{3/2}.LB 膜前驱物中,峰形和结合能接近金

属 Zr 的形式,结合能分别为 183.0 和 185.1 eV(图 7a).UVO 处理后,结合能分别向低端漂移至 182.5 和 184.8 eV(图 7b),表明 Zr 以氧化物的形式存在.但由于 UVO 处理是在室温下进行,剩余膜中 ZrO₂ 是单斜晶体结构.此时再经过热处理,结合能继续向低端漂移至 182.2 和 184.6 eV,峰形变化不大,但双峰更加明显(图 7c),其晶体结构更完整.此时陶瓷膜中 ZrO₂ 是立方相晶体结构.这与 XRD 中仅有 ZrO₂ 立方相衍射峰的结果是一致的.

4 结 论

以锆和钇 β-二酮络合物作为表面离子,替代传统的亚相金属正离子,制得混合 LB 膜前驱物.对其依次进行紫外臭氧处理和热处理,成功制得了 Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂ 超薄陶瓷膜.XPS 谱表明,膜中主要含有 Zr、Y、O 元素,且 Zr 与 Y 的含量比与制备 LB 膜时

加入配比基本一致; XRD 结果显示陶瓷膜中 ZrO_2 以立方晶相存在, 形成了稳定的 Y_2O_3 与稳定立方相二氧化锆. 这种 LB 膜前驱物法结合了 LB 膜和自组装技术的优点, 既能精确控制膜中金属元素的比例, 又能精确控制陶瓷膜的厚度, 是制备超薄又组分及膜厚可控的氧化物薄膜的一种好方法, 为制备超薄、有序、高效的氧化物燃料电池提供了一种新途径. 为我们提供了从有机膜到无机膜的新思路.

参 考 文 献

- [1] Lee J W , Schlesinger T E , et al . *J. Appl. Phys.* 1988 , **64** : 6502
 [2] Stamper A K , Greve D W , Schlesinger T E . *J. Appl. Phys.* 1991 , **70** : 2046
 [3] Vest R W , Tallan N W , et al . *J. Am. Cera. Soc.* , 1965 , **48** : 472
 [4] Kumar A , Rajdev D , et al . *J. Am. Cera. Soc.* , 1972 , **55** : 439

- [5] Ishihara T , Sato K , Takita Y . *J. Am. Cera. Soc.* , 1996 , **79** : 913
 [6] Pal U B , Singhal S C . *J. Electrochem. Soc.* , 1990 , **137** : 2937
 [7] DeSouza S , Visco S J , DeJonghe L C . *Solid State Ionics* , 1997 , **98** : 57
 [8] Nicoll A R , Salito A , Honegger K . *Solid State Ionics* , 1992 , **52** : 269
 [9] Schurr M , Hassmann J , Gler R K , Tomaschko Ch , Voit H . *Thin Solid Films* , 1997 , **307** : 260
 [10] Matsuura N , Johnson D J , Amm D T . *Thin Solid Films* , 1997 , **295** : 260
 [11] Oswald M , Hessel V , Riedel R . *Thin Solid Films* , 1999 , **339** : 284
 [12] Yu Shufang (于淑芳) , He Pingsheng (何平笙) . *Bulletin of Chemistry (化学通报)* , 1998 (6) : 22
 [13] Lu W X , Wang H B , Guo W H , He P S . *Journal of Materials Science-Letter* , 2001 , **20** : 423
 [14] Lu W X , Guo W H , Zhou H L , He P S . *Langmuir* , 2000 , **16** : 5137

Fabrication of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 Ultrathin Film by Newly Developed Component-Controllable Langmuir-Blodgett Method*

Zou Gang^a , Fang Kun^a , Song Haizheng^b , He Pingsheng^{a**}

(a . Department of Polymer Science and Engineering , b . Department of material Science and Engineering , University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract A fabrication technique of component-controllable multi-component ultrathin ceramic films has been developed by a promising LB method. The precursor of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) ultrathin film was prepared with Zirconium IV 2, 2, 6, 6-tetramethylheptanedionate ($Zr(\text{tmhd})_4$) and yttrium 2, 2, 6, 6-tetramethylheptanedionate ($Y(\text{tmhd})_3$) as surface ions on the subphase surface instead of traditional subphase ions. $Zr(\text{tmhd})_4$ and $Y(\text{tmhd})_3$ can combine arachidic acid (AA) to form a uniform mixed monolayer on pure water subphase. The Π A isotherms indicate that the mixed monolayer with a mixed ratio of $Zr(\text{tmhd})_4Y(\text{tmhd})_3AA = 4.5:1:1$ on pure water is very stable and can be successfully transferred onto the silica substrate by LB technique. Y-type LB films were fabricated. The YSZ films were obtained through a combination of room temperature Ultra-Violet/ozone (UVO) decomposition and annealing treatments at a high temperature. The X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements demonstrate that the final films are single YSZ phase with a fluorite cubic structure and the components of the films can be accurately controlled through the whole process.

Key words Zirconium IV 2, 2, 6, 6-tetramethylheptanedionate , Yttrium III 2, 2, 6, 6-tetramethylheptanedionate , Langmuir-Blodgett method , Ultrathin ceramic nanofilms

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29974028).

** To whom correspondence should be addressed , E-mail : hpsm@ustc.edu.cn