

蓝宝石衬底上 Gd_2O_3 掺杂 CeO_2 氧离子导体 电解质薄膜的生长及电学性能*

姜雪宁[†] 王 昊 马小叶 孟宪芹 张庆瑜

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2007 年 5 月 8 日收到, 2007 年 7 月 19 日收到修改稿)

采用反应磁控溅射方法, 在(0001)蓝宝石单晶衬底上, 制备了纳米多晶 Gd_2O_3 掺杂 CeO_2 (GDC) 氧离子导体电解质薄膜. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)对薄膜物相、结构、粗糙度、表面形貌等生长特性进行了表征. 利用交流阻抗谱仪测试了 GDC 薄膜不同温度下的电学性能. 实验结果表明, GDC 薄膜为面心立方结构, 在所研究的衬底温度范围内, 均呈强(111)织构生长. 薄膜表面形貌随衬底温度发生阶段性变化. 衬底温度由室温升高到 300℃ 时, 对应球形生长岛到棱形生长岛的转变. 当完全为棱形岛生长时(300℃), 生长岛尺寸显著增大. 从 400℃ 开始, 则发生棱形生长岛到密集球形生长岛的转变, 球形生长岛尺寸明显减小. 生长形貌的转变反映着薄膜生长初期不同的成核机理, 很可能与蓝宝石(0001)面的表面结构随温度变化有关. GDC 多晶电解质薄膜的复平面交流阻抗谱主要源于晶界的贡献. 根据 Arrhenius 图求得电导活化能 E_a 在 1.2—1.5 eV 范围内, 接近于晶界电导的活化能值, 并且随衬底温度升高 E_a 减小($E_{a,300} > E_{a,400} > E_{a,600}$). 电导活化能以及晶粒尺寸不同, 导致 GDC 薄膜电导率随测试温度的变化规律不同.

关键词: Gd_2O_3 掺杂 CeO_2 电解质薄膜, 反应磁控溅射, 生长特性, 电学性能

PACC: 6855, 6110, 6116P, 7390

1. 引 言

Gd_2O_3 掺杂 CeO_2 (GDC), 是一种新型氧离子导体电解质材料, 在 500—800℃ 温度范围内具有高于传统 YSZ 电解质的氧离子电导率, 因此成为中温(500—800℃)固体氧化物燃料电池(SOFC)的候选电解质材料之一, 得到研究者的广泛关注^[1-5]. 有研究者采用固相反应烧结法、sol-gel 法、旋转喷涂和丝网印刷等技术制备 GDC 电解质^[1-3], 这些方法制备工艺简单, 但制得的 GDC 一般厚度较大, 电阻较高. 薄膜化是提高氧离子导体电解质材料离子电导率、降低 SOFC 工作温度的有效途径之一, 因此 GDC 材料的薄膜化制备成为新的研究热点^[4,5]. 人们采用不同技术对 GDC 薄膜的制备工艺进行了探索, 例如, Chen 等利用激光烧蚀技术在(001) MgO 单晶衬底上制备了厚度 200nm 以下高织构 GDC 薄膜^[4], Song 等

采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术在($NiO + YSZ$)SOFC 阳极衬底上制备了多晶 GDC 薄膜^[5]. 研究表明, 制备技术与衬底结构影响 GDC 薄膜的微观结构, 进而改变薄膜的电导率、电导活化能等电学特性.

反应磁控溅射作为一种低温沉积技术, 具有溅射速率高、膜层均匀、致密、附着力好等特点, 近年来在薄膜制备方面受到人们的广泛关注. 采用该技术, 我们已经实现了单晶 Si、非晶石英等衬底上 GDC 薄膜及多层膜的制备, 并对薄膜的微观结构、生长行为等进行了分析^[6]. 为系统研究不同衬底对 GDC 薄膜生长行为与电学特性的影响, 本论文在(0001)蓝宝石单晶衬底上, 采用反应射频磁控溅射方法制备了纳米多晶 GDC 薄膜. 采用 XRD、AFM 对薄膜物相、结构、粗糙度、表面形貌等生长特性进行了表征、分析, 利用交流阻抗谱仪测试了 GDC 薄膜不同温度下的电学性能, 探讨了电导率、电导活化能等电学特性与

* 国家自然科学基金(批准号 50502010)与辽宁省自然科学基金(批准号 20052179)资助的课题.

[†] E-mail: xjiang@dlut.edu.cn

薄膜微观结构、生长习性的关系.

2. 实验方法

2.1. 薄膜的制备

采用 JGP450 超高真空磁控溅射设备,利用 Gd/Ce 金属镶嵌复合靶,以反应溅射方式,在(0001) Al_2O_3 基片上制备 GDC 薄膜样品.金属镶嵌复合靶组成及基片清洗如文献[6]所述.实验过程中,本底真空度低于 4.0×10^{-4} Pa,工作气体为高纯(99.999%)氧气与氩气, O_2 与 Ar 气体的表观质量流量分别为 5 sccm 和 40 sccm,工作气压 0.8 Pa,溅射功率 70 W,溅射时间 2 h,基片温度分别为室温, 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C .镀膜前,通入 40 sccm 高纯氩气与 5 sccm 氧气,在 3 Pa 启辉后将工作气压固定在 0.8 Pa,并以 70 W 射频功率预溅射 30 min,以去除靶表面的氧化物和其他杂质.辉光稳定后,由计算机控制基片转盘转动,置基片于辉光中镀膜.

2.2. 薄膜的表征

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm)分析薄膜的物相、生长取向,扫描范围 20° — 100° ,步长 0.02° ;以高纯 Gd,Ce 金属为标样,采用 EPMA-1600 电子探针微区分析方法测试薄膜成分,采用 ET4000M 型台阶仪(Kosaka Laboratory Ltd., Japan)测量薄膜厚度;利用 Nanoscope III a 型原子力显微镜,采用接触模式表征薄膜表面生长形貌、粗糙度.利用 Solartron 1260 频谱发生仪与 1287 恒电位/恒电流仪,采用两电极体系,在空气气氛中进行 GDC 薄膜交流阻抗谱测试;薄膜 Au 电极由蒸镀法制成,利用金浆固定金丝,在 850°C 温度下烧结 30 min,实现导线与电极的连接;阻抗谱测试采用频率范围为 1 Hz—5 MHz,在 600°C — 800°C 温度范围内,每隔 50°C 测试一数据;达到设定温度后保持 30 min—1 h 再进行测试,以减小温度波动对实验结果的影响.获得的交流阻抗谱数据采用随机软件 Zplot 进行拟合、分析.

3. 实验结果与分析

3.1. 薄膜的生长取向

图 1 是(0001)蓝宝石衬底上 300°C 与 700°C 温度

下制备的 GDC 薄膜的 XRD 谱图.由图可以看出,除了蓝宝石衬底产生的(0006)强衍射峰及其弱 K_β 衍射峰外, 2θ 角为 28.26° 处的强衍射峰来自于面心立方萤石结构 GDC 薄膜的(111)衍射,而其他衍射峰,如(200), (311)(222)等,强度均较弱,说明 GDC 薄膜呈强的(111)织构.其他温度(室温, 400°C — 600°C)下制备的 GDC 薄膜的 XRD 谱图与此类同,即(0001)蓝宝石衬底上 GDC 薄膜的生长取向与其生长温度无关,均为强(111)织构生长.此外,电子探针微区分析测试结果表明, GDC 薄膜中 Gd_2O_3 的掺杂量为 15%(摩尔比),在我们的预定值范围内(10%—20%).

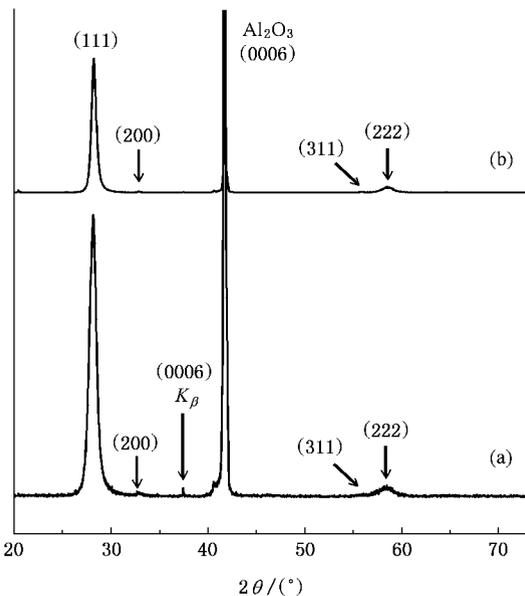


图 1 (0001)蓝宝石衬底上 GDC 薄膜的典型 XRD 谱图 (a)衬底温度 700°C (b)衬底温度 300°C

为探讨不同衬底对 GDC 薄膜生长习性的影响,我们在相同的实验条件下同时,在非晶石英上进行了 GDC 薄膜的制备,发现 GDC 薄膜在蓝宝石衬底上的生长习性与其在非晶石英上的有所不同.在非晶石英上, GDC 薄膜生长取向随衬底温度而变化,衬底温度低于 400°C ,为(111)织构,而高于 400°C (450°C — 700°C)则为非择优生长.这说明衬底结构与衬底温度是影响薄膜生长习性的的重要因素.蓝宝石衬底具有六方结构($R\bar{3}c$, $a = 0.476$ nm, $c = 1.299$ nm), (0001)面是它的密排面,具有最小表面能;GDC 为面心立方结构($Fm\bar{3}m$, $a = 0.5418$ nm),密排面(111)具有最小表面能;由于六方结构(0001)面与面心立方结构(111)面具有相同的原子排列顺序,但存在较大的错配度(12.14%),因此 GDC 薄膜能够在蓝宝

石衬底上实现接近于(111)GDC/(0001) Al_2O_3 外延式生长,从而形成强(111)织构。(111)织构的形成也满足薄膜生长的最小表面能原理。由于(111)织构不随衬底温度而变化(图1),因此,对于蓝宝石衬底上GDC薄膜的生长,衬底结构对薄膜生长习性的影响占主导地位。与之相反,石英为非晶结构,表面原子呈无规则排列,因此衬底结构对GDC薄膜生长习性的影响小,薄膜的生长更多地受到外界生长条件,即衬底温度的影响,衬底温度不同,薄膜的生长取向随之发生变化。

3.2. 薄膜的生长形貌

图2是蓝宝石衬底上不同温度下制备的GDC

薄膜的AFM形貌图。由图可见,薄膜表面形貌随衬底温度而变化:室温下生长岛密度较大,尺寸较小($< 120\text{ nm}$),棱形生长岛与球形生长岛并存,其中棱形生长岛尺寸相对较大(图2(a)中较亮生长岛),数量约为总生长岛数1/2。300℃时,薄膜中球形生长岛消失,全部为棱形生长岛,且尺寸增大($< 300\text{ nm} \times 500\text{ nm}$),岛密度减小。通过对300℃生长岛的截面分析(图2(c))我们发现棱形生长岛表面平坦,呈现层状生长特征。衬底温度为400℃以上时,GDC薄膜转变为密集球状生长岛,生长岛尺寸较小(30—50nm);而在400℃温度下,薄膜为密集球状生长岛中伴生有棱形大晶粒,棱形晶粒尺寸与300℃时相当,而数量明显少于室温情况下。

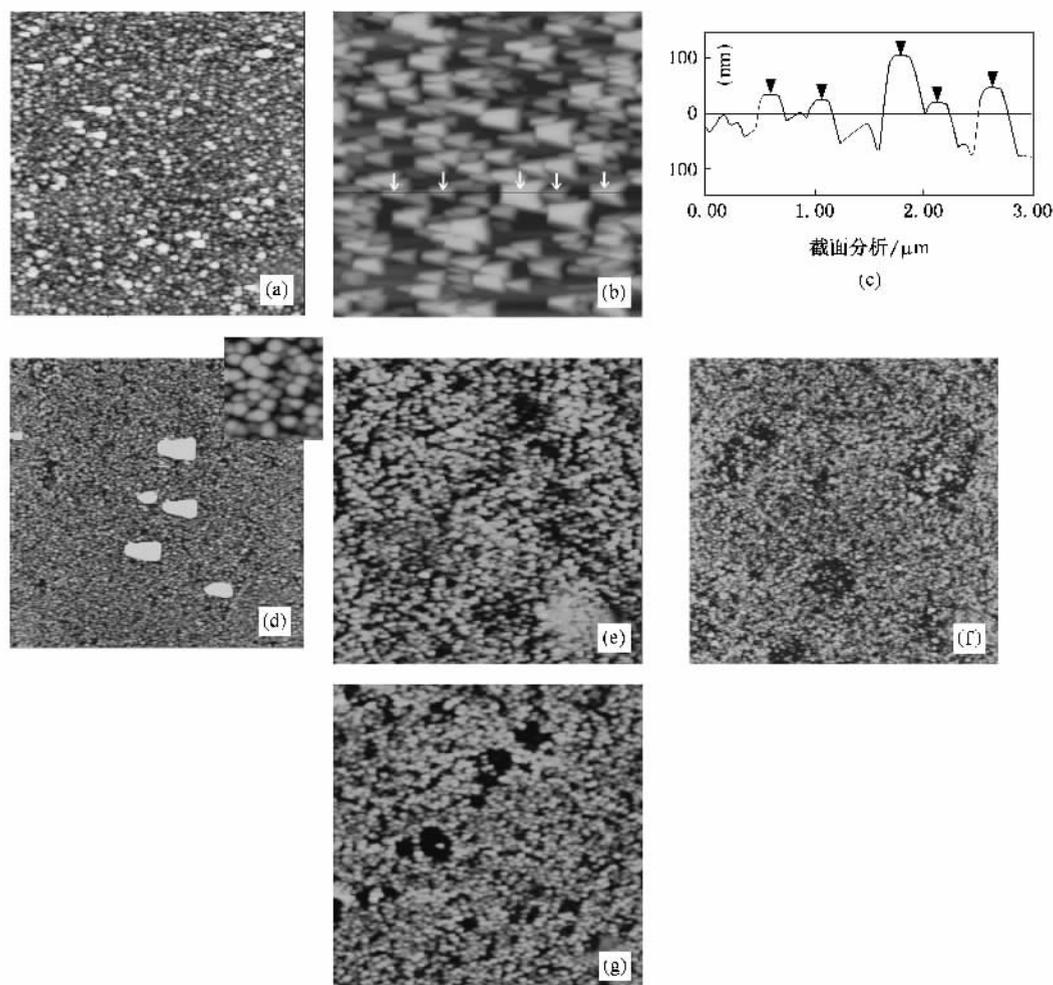


图2 不同衬底温度下制备的GDC薄膜的生长形貌。(a)室温;(b)300℃(样品截面分析(c));(d)400℃(插图为球形生长岛放大图,扫描面积400 nm²);(e)500℃;(f)600℃;(g)700℃,扫描面积为3 μm²

图3是不同温度下制备的GDC薄膜的表面粗糙度曲线(以均方根粗糙度 R_{rms} 表示)。我们发现,薄

膜表面粗糙度与生长岛尺寸有关,生长岛尺寸越大,粗糙度越高;300℃下GDC薄膜粗糙度高达35 nm,

而在 500℃—700℃ 温度下薄膜表面粗糙度小于 3 nm ;对于 400℃ 下的样品 ,图中同时给出了球状生长岛组成部分与包含大晶粒部分的表面粗糙度值 ,可以看出 ,球状生长岛组成部分表面平整 粗糙度很小 ($R_{rms} = 1.42 \text{ nm}$),而大晶粒的生长导致薄膜表面粗糙度显著提高 ($R_{rms} = 7.74 \text{ nm}$).

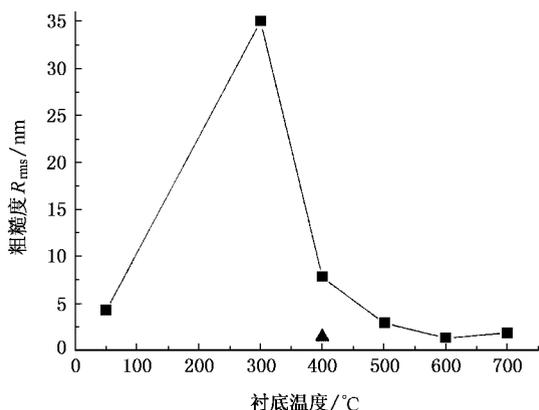


图 3 不同衬底温度下制备的 GDC 薄膜的均方根粗糙度 R_{rms} (▲表示 400℃ 样品球形生长岛部分的粗糙度)

根据薄膜生长理论 ,薄膜的生长形貌反映着薄膜的生长机理 .因此 ,由以上薄膜表面形貌分析 ,我们推断 ,随着衬底温度的升高 ,GDC 薄膜存在着两种不同的生长模式转变 :衬底温度由室温升高到 300℃ 时 ,对应球形生长岛到棱形生长岛生长模式的转变 ,当完全为棱形岛生长时(300℃),生长岛尺寸显著增大 ;从 400℃ 开始 ,则发生棱形生长岛到密集球形生长岛生长模式的转变 ,球形生长岛尺寸明显减小 .

有研究报道 ,薄膜的生长形貌与其生长初期的成核机理有关 .根据晶核在衬底表面的润湿能力 ,成

核机理可分为润湿成核(wetting nucleation)与非润湿成核(non-wetting nucleation)两种方式 .润湿成核时 ,晶核与衬底的接触角小 ,接触面积大 ,因而导致薄膜的层状生长 ,而非润湿成核时 ,晶核与衬底的接触角大 ,接触面积小 ,因此薄膜以球状岛方式生长^[7] .根据这一理论 ,结合图 2 中 GDC 薄膜的生长形貌 ,我们可以推断 ,在 300℃ 衬底温度时 ,GDC 薄膜在 (0001) 蓝宝石衬底表面进行润湿成核(柱状晶层状生长) ;在 500℃ 及以上衬底温度时进行非润湿成核(球状岛生长) ;而室温与 400℃ 时两种成核方式共存 ,其中 400℃ 下明显以非润湿成核生长为主 ,预示着由润湿成核向非润湿成核生长模式的转变 .导致 GDC 薄膜在 (0001) 蓝宝石衬底表面润湿性变化的原因很可能与蓝宝石 (0001) 面的表面结构有关 .有研究结果证明 ,蓝宝石 (0001) 面由六角紧密堆积 O 原子层与 Al 原子层交替构成 ,不同的退火条件(温度、气氛)下 (0001) 表面 Al/O 原子组成比例不同 ,由于 Al 与 O 原子的化学势不同 ,因此导致 (0001) 面表面能随退火条件的变化^[8,9] ,而衬底表面能的改变影响着薄膜在生长初期对衬底的润湿能力与成核机理 .

3.3. 薄膜的电学特性

我们对不同衬底温度下制备的 GDC 薄膜样品进行了交流阻抗谱测试、分析 .图 4(a) 是典型的复平面交流阻抗谱曲线(300℃ 下制备) ,半圆呈非完美对称性 ,表明该阻抗谱是由晶粒、晶界阻抗谱重叠而成^[4] .我们利用图 4(b) 所示的等效电路对该阻抗谱曲线进行拟合 ,拟合曲线与测试数据符合较好 ,拟合获得的 GDC 薄膜晶粒电容为 7.8 pF ,晶界电容为 2.6 nF ,与文献报道数据相符^[4] .我们利用交流阻抗

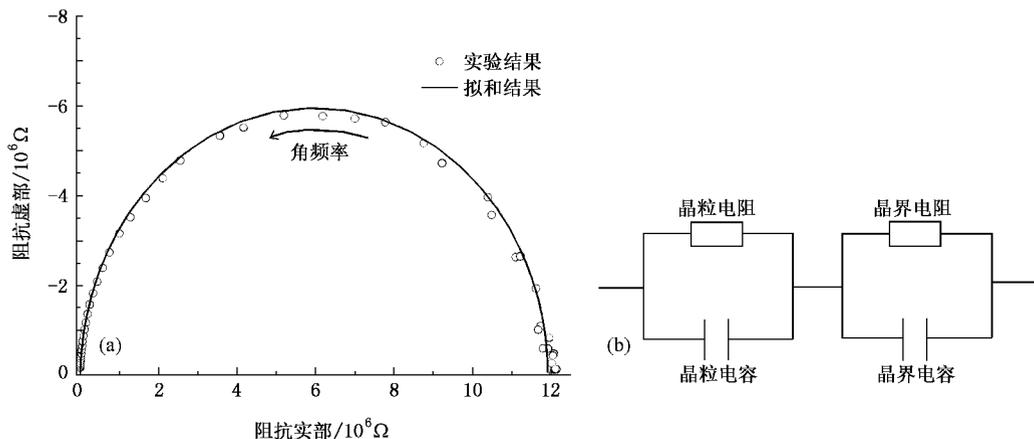


图 4 (a) 典型的 GDC 薄膜复平面阻抗谱曲线(300℃ 下制备 ,800℃ 下测试) (b) 阻抗谱等效模拟电路

谱图中半圆弧在低频下与 x 轴的交点坐标, 获得 GDC 薄膜的总电阻 R , 然后利用以下公式计算出材料电导率 σ ^[5]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{BH} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

其中, ρ 为材料电阻率, L 为平行电极间距, B 为电极宽度, H 为薄膜厚度. 材料电导率 σ 与测试温度 T 的关系符合 Arrhenius 定律, 即

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

其中, A 为常数, E_a 为电导活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度.

将 (2) 式取对数, 得到

$$\lg \sigma = -\frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A. \quad (3)$$

通过作 $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ 图, 得到直线斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$, 即可求得样品电导活化能 E_a .

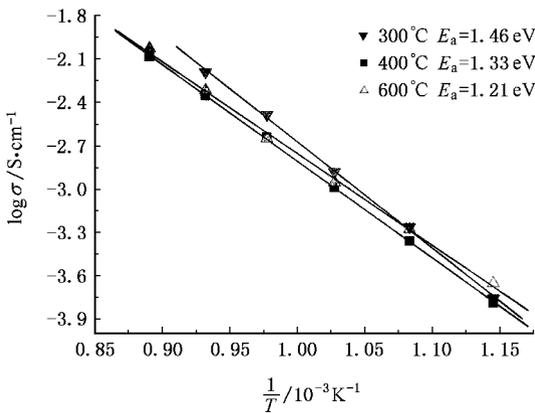


图5 300°C、400°C、600°C温度下制备的GDC薄膜电导率(σ)随温度的变化(Arrhenius曲线)

图5是衬底温度为300°C、400°C、600°C下制备的GDC薄膜的 $\lg \sigma - \frac{1}{T}$ 图, 均呈一条直线, 说明GDC样品在测试温度范围内没有发生相变与导电机理变化. 根据计算结果, GDC电解质薄膜的电导活化能 E_a 值在1.2—1.5 eV范围内, 接近于晶界电导的活化能值^[3, 10], 由此可推断我们制备的多晶GDC薄膜电阻主要源于晶界的贡献, 与文献报道结果一致^[11]. 三条直线斜率不同, 表明不同温度下生长的GDC电解质薄膜的电导活化能 E_a 不同, 如图中所标注, E_a 随衬底温度升高而减小($E_{a_{300}} > E_{a_{400}} > E_{a_{600}}$), 这是由于随着衬底温度的升高, GDC薄膜的

晶粒尺度减小, 致密性提高, 因此氧离子越过晶界传输需要克服的势垒减小. 由图还可以看出, 在较低测试温度下(873 K, $\frac{1}{T} = 0.00115$), 600°C衬底温度下制备的GDC薄膜电导率最大, 而随着测试温度的升高, 300°C下制备的GDC薄膜电导率增高为最大. 这是由于薄膜的电导活化能不同($E_{a_{300}} > E_{a_{600}}$)所导致的. 假设两个样品电导活化能分别为 E_{a_1} , E_{a_2} , 且 $E_{a_1} > E_{a_2}$, 对应的电导率分别为 σ_1 , σ_2 , 则根据(2)式, 可以得到

$$\ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = -\frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{RT}. \quad (4)$$

随着温度 T 升高, $-\frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{RT}$ 增大($E_{a_1} > E_{a_2}$), 因此 $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ 增大, 即温度升高, 活化能大的样品电导率增加

幅度较大. 由此可以解释图5中不同样品电导率随测试温度的变化规律. 此外, 300°C下制备的GDC薄膜电导率较高的原因还可能与其晶粒尺寸较大有关. 已有研究结果证明^[11], 在稀土掺杂 CeO_2 电解质中, 晶界处电阻率远远大于晶粒电阻率, 因此电流主要经由晶粒并穿过晶界传导; 晶粒尺寸对晶粒内电导的影响较小, 而对晶界电导的影响较大, 晶粒越大, 由于晶界所占的体积分数减小, 导致晶界电阻减小, 因而电解质总的电导率提高.

4. 结 论

采用反应磁控溅射方法, 在(0001)蓝宝石单晶衬底上制备了纳米多晶GDC氧离子导体电解质薄膜. 在所研究的衬底温度范围内, GDC薄膜的生长取向与衬底温度无关, 均呈强(111)织构, 而薄膜表面形貌与粗糙度随衬底温度而变化; 生长形貌的变化很可能与其生长初期的成核机理以及蓝宝石(0001)面的表面结构随温度变化有关; GDC多晶电解质薄膜的复平面交流阻抗谱主要源于晶界的贡献. 电导活化能 E_a 在1.2—1.5 eV范围内, 接近于晶界电导的活化能值, 并且随衬底温度升高 E_a 减小($E_{a_{300}} > E_{a_{400}} > E_{a_{600}}$); 由于不同温度下生长的GDC电解质薄膜具有不同的电导活化能和晶粒尺寸, 从而导致薄膜电导率随温度变化的不同规律.

- [1] Xia C R , Liu M L 2001 *Solid State Ionics* **144** 249
- [2] Cheng J G , Zha S W , Huang J , Liu X Q , Meng G Y 2003 *Mater Chem. Phys.* **78** 791
- [3] Suzuki T , Kosacki I , Anderson H U 2002 *Solid State Ionics* **151** 111
- [4] Chen L , Chen C L , Chen X , Donner W , Liu S W , Lin Y , Huang D X , Jacobson A J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4737
- [5] Song H Z , Wang H B , Zha S W , Peng D K , Meng G Y 2003 *Solid State Ionics* **156** 249
- [6] Hao B K , Jiang X N , Zhang Q Y , Chen C L 2006 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **26** 134 (in Chinese) [郝斌魁、姜雪宁、张庆瑜、陈充林 2006 真空科学与技术学报 **26** 134]
- [7] Li Q , Noda S , Tsuji Y , Ohsawa T , Komiyama H 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 583
- [8] Wang X , Chaka A , Scheffler M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3650
- [9] Soares E A , Van Hove M A , Walters C F , McCarty K F 2002 *Phys. Rev. B* **65** 195405
- [10] Lubke S , Wiemhofer H D 1999 *Solid State Ionics* **117** 229
- [11] Christie G M , Berkel F P F van 1996 *Solid State Ionics* **83** 17

Growth and electrical conductivity of Gd_2O_3 doped CeO_2 ion conductor electrolyte film on sapphire substrate^{*}

Jiang Xue-Ning[†] Wang Hao Ma Xiao-Ye Meng Xian-Qin Zhang Qing-Yu

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beam ,
Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 8 May 2007 ; revised manuscript received 19 July 2007)

Abstract

Nanocrystalline Gd_2O_3 doped CeO_2 (abbreviated as GDC) ion conductor electrolyte thin films synthesized by reactive magnetron sputtering on (0001) sapphire substrates have been characterized by X-ray diffraction (XRD) , atomic force microscopy (AFM) and AC impedance analysis . The results show that , the f. c. c structured GDC films have strong (111) textures at all the substrate temperatures of our investigation while the surface morphology varied with the temperature . Small , round growth islands transform to large prismatic islands at temperatures from room temperature to 300 °C , and the reverse process occurs at temperatures from 400 °C to 700 °C . This morphology change characterizing different nucleation mechanisms at the beginning of film growth is probably due to transformation of the surface structure of the (0001) sapphire at different temperatures . The AC impedance complex plane plot of the GDC film is mainly determined by grain boundary resistances . The conductivity activation energy (1.2—1.5 eV) calculated by the Arrhenius plot is close to the reported value for the grain boundary conductivity and decreases with rising substrate temperature ($E_{a_{300}} > E_{a_{400}} > E_{a_{600}}$). Difference in activation energy and grain size for GDC films causes unequal increasing rates of electrical conductivity at higher temperatures .

Keywords : Gd_2O_3 doped CeO_2 electrolyte film , reactive magnetron sputtering , growth nature , electrical properties

PACC : 6855 , 6110 , 6116P , 7390

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50502010) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province , China (Grant No. 20052179) .

[†] E-mail : xnjiang@dlut.edu.cn