

周期数 N 不同的 $(\text{Ce}_{0.8}\text{SmO}_{2-\delta})/\text{YSZ})_N$ 超晶格薄膜的阻抗性质

贾晓静 苏海莹 刘华艳 许彦彬 康振峰 丁铁柱

Fabrications and electrochemical properties of superlattice $(\text{Ce}_{0.8}\text{SmO}_{2-\delta})/\text{YSZ})_N$ electrolyte films

Jia Xiao-Jing Su Hai-Ying Liu Hua-Yan Xu Yan-Bin Kang Zhen-Feng Ding Tie-Zhu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 016801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.016801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2)_N$ 超晶格电解质薄膜的制备及表征

Preparation and characterization of the superlattice (Sm-doped ceria/yttria-stabilized zirconia) $_N$ electrolyte film

物理学报.2015, 64(23): 236801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.236801>

基于分形理论的超音速等离子喷涂层界面结合行为研究

Investigation on the bonding behavior of the interface within the supersonic plasma sprayed coating system based on the fractal theory

物理学报.2014, 63(15): 156801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156801>

一种简单的化学气相沉积法制备大尺寸单层二硫化钼

Synthesis of large size monolayer MoS_2 with a simple chemical vapor deposition

物理学报.2016, 65(12): 128101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.128101>

片上制备横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件

On-chip fabrication of lateral growth ZnO nanowire array UV sensor

物理学报.2016, 65(11): 118104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118104>

Se 和 MoSe_2 纳米片的结构和发光性能

Structures and photoluminescence properties of Se and SeMo_2 nanoflakes

物理学报.2016, 65(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038102>

周期数 N 不同的 $(\text{Ce}_{0.8}\text{SmO}_{2-\delta})/\text{YSZ})_N$ 超晶格薄膜的阻抗性质*

贾晓静 苏海莹 刘华艳 许彦彬 康振峰 丁铁柱†

(内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021)

(2016 年 4 月 25 日收到; 2016 年 10 月 10 日收到修改稿)

采用脉冲激光溅射技术, 在 MgO 单晶片衬底上, 以 SrTiO_3 作为缓冲层, 交替沉积 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) 和 8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ (YSZ), 制备了不同周期数的 $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$ 超晶格电解质薄膜. 利用扫描电子显微镜, X 射线衍射和交流阻抗对其形貌、相结构和电学性能进行了表征. 研究表明, 薄膜具有优良的超晶格结构, 层与层间的界面清晰. 阻抗分析表明, 周期数越多的样品显示出很小的活化能 (约 0.768 eV). 该结果表明: 周期数越多的 SDC/YSZ 超晶格是更为理想的低温固体氧化物燃料电池电解质.

关键词: $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$, 超晶格薄膜, 电导率, 活化能

PACS: 68.35.-p, 81.07.-b, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.66.016801

1 引言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的转换效率较高、零污染、全固态, 是一高效、清洁的新能源, 并得到了广泛的开发和应用 [1]. 钇稳定氧化锆 (YSZ) 是传统的电解质材料, 其化学和结构稳定性好, 机械强度高, 在很宽的氧分压范围内可视为纯氧离子导体. 在高温 ($> 900\text{ }^\circ\text{C}$) 下它有较高的电导率, 但高的操作温度使得电极材料的选择受到限制, 大大降低了 SOFC 的使用寿命和电池材料的稳定性 [2,3]. 因此将 SOFC 的工作温度降低到中温 ($600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$) 或低温 ($300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) 成为目前研究 SOFC 的重要课题. 可从两方面入手: 1) 将电解质薄膜化, 可降低电池工作温度 [4]; 2) 寻找电导率更高的电解质材料.

稀土元素掺杂 CeO_2 基材具有较高的氧离子电导率和离子迁移数, 其离子电导率在中低温度下比 YSZ 材料高一个数量级, 因此近年来其作为体电解质受到广泛关注. 其中, Sm^{3+} 掺杂 CeO_2 材料

(SDC) 的 Sm^{3+} 离子与 CeO_2 立方萤石晶格中氧空位之间的结合焓最低, 最有利于氧离子的传输, 因而 SDC 体系具有最高的电导率 [5]. 另外, 脉冲激光溅射技术 (PLD) 使得单层薄膜厚度达到纳米级别, 由此打开了制备多层氧化物异质结的新局面. 关于异质结的研究表明: 由于异质结界面之间的界面效应, 使其表现出不同于单一体材料的性质, 包括非超导层之间的高电导率及绝缘氧化物界面间高的离子迁移率 [6].

2000 年, Sata 等 [7] 应用分子束外延制备了不同调制周期的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 离子导体多层膜. 研究发现: 在薄膜总厚度一定情况下, 多层膜电导率随周期数的增加而升高, 且不同的调制周期对薄膜电导率有影响; 超晶格导电性比 BaF_2 薄膜导电性能高出 2 个数量级. 这些结果与 F 原子在界面处的重新分配相符合. 另外, 对于超晶格电解质 $(\text{GDC}/\text{YSZ})_N$ 的研究发现, 增加双分子层中电导率高的 GDC 含量可提高 $(\text{GDC}/\text{YSZ})_N$ 超晶格薄膜的电导率 [8], 这表明通过改变多层膜的调制结构能够优化材料的离子导电特性 [7]. Lin 等 [9] 提出

* 国家自然科学基金 (批准号: 11264025) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pytzding@imu.edu.cn

的多层膜模型及其实验事实也证明, 通过制备多层复合薄膜, 可使缺陷终止于多层膜界面处, 有助于提高薄膜的生长质量. 最近研究发现的超晶格(STO/YSZ)_N的离子导电性比YSZ高出几个数量级也再次证明这一事实^[10].

综上所述, 本文通过在MgO晶片上制备以STO为缓冲层的不同周期数的(SDC/YSZ)_N超晶格电解质薄膜来对中温电解质材料的性能优化进行进一步的探究. 在对(SDC/YSZ)_N研究^[11]的基础上, 增加了STO作为缓冲层, 以期提高薄膜生长质量, 形成更好的超晶格结构. 改变(SDC/YSZ)_N超晶格电解质中双分子层SDC:YSZ的调制比为2:1. 增加了双分子层中SDC的含量, 以期提高薄膜的电导率.

2 实 验

PLD技术已日益发展成为沉积电解质薄膜的关键技术. 本实验采用PLD制备多层异质结电解质薄膜, 调节衬底与靶材间距为5 cm, 这一间距有利于等离子流与氧气充分反应; 调节激光器为恒压27 kV模式; 借鉴已有实验成果, 在衬底温度为

700 °C时, 薄膜生长良好, 致密度高, 故将衬底温度升高到700 °C时开始溅射. 设置激光器每隔0.2 s溅射一次, 通过控制溅射次数来控制薄膜厚度, 由于SDC的导电率与YSZ相比较, 为提高电解质电导率, 通过控制溅射次数使SDC层的厚度是YSZ层厚度的2倍. 保持薄膜的总厚度为400 nm, 制备不同周期的超晶格电解质薄膜(SDC/YSZ)_N, 其中 $N = 4, 6, 10, 20$. 溅射完成后, 为增强薄膜致密度和结晶度, 提高附着力, 将样品在温度为850 °C的退火炉中退火1 h. 为讨论问题方便起见, 表1列出了超晶格电解质薄膜样品制备条件和编号.

超晶格电解质薄膜的表面形貌和断面、物相结构、结晶度可利用扫描电子显微镜(SEM), X射线衍射仪(XRD, 辐射源为Cu K α 线), Tecnai G2 F20场发射透射电子显微镜(TEM)对其性质进行检测. 沉积得到的电解质薄膜的交流阻抗和电导率可利用射频阻抗/材料分析仪测试, 用银膏将两个银丝平行地粘在薄膜的表面, 控制测试温度在400—700 °C范围内, 步长为50 °C, 控制频率在40—10 MHz范围内.

表1 (SDC/YSZ)_N超晶格电解质薄膜样品制备条件与编号
Table 1. Preparation conditions and number of (SDC/YSZ)_N superlattice films.

样品编号	不同调制周期数 N	设定双分子层厚度/nm	单层YSZ厚度/nm	单层SDC厚度/nm	界面数
A	4	100	33.3	66.7	8
B	6	66.7	22.2	44.4	12
C	10	40	13.3	26.7	20
D	20	20	6.6	13.3	40

3 结果与讨论

3.1 超晶格电解质薄膜的XRD

图1所示为 $N = 4, 6, 10, 20$ 时不同层数的超晶格电解质薄膜XRD图. 由图可知, 单层衍射的权重平均构成薄膜的零级衍射峰即最高峰. 对比4幅图可看出, 薄膜层数越多的电解质薄膜的零级衍射峰两侧, 出现的卫星峰越多, 且最高峰有小角度的移动. $N = 20$ 时, 可从图中看到典型的超晶格结构: 零级衍射峰两侧同时出现 $m - 1/m + 1$, $m - 2/m + 2$ 伴峰. 卫星峰的出现表明不同组分的

氧化物之间的界面具有奇特的性能. 由XRD图可见, 所制备的薄膜形成了超晶格薄膜结构.

3.2 超晶格电解质薄膜的表面形貌图和断面TEM

图2所示为超晶格电解质薄膜(SDC/YSZ)₆的表面形貌图. 图中显示薄膜表面颗粒大小均匀, 排列紧密呈圆柱状, 而且薄膜比较致密.

图3为 $N = 6$ 即界面数为12时超晶格电解质薄膜的断面TEM明场图(像素为2048 × 2048). 由图可见, SDC层与YSZ层之间界面清晰, 没有发生扩散, 结合度高. 从图中能够明显地看到厚度大约

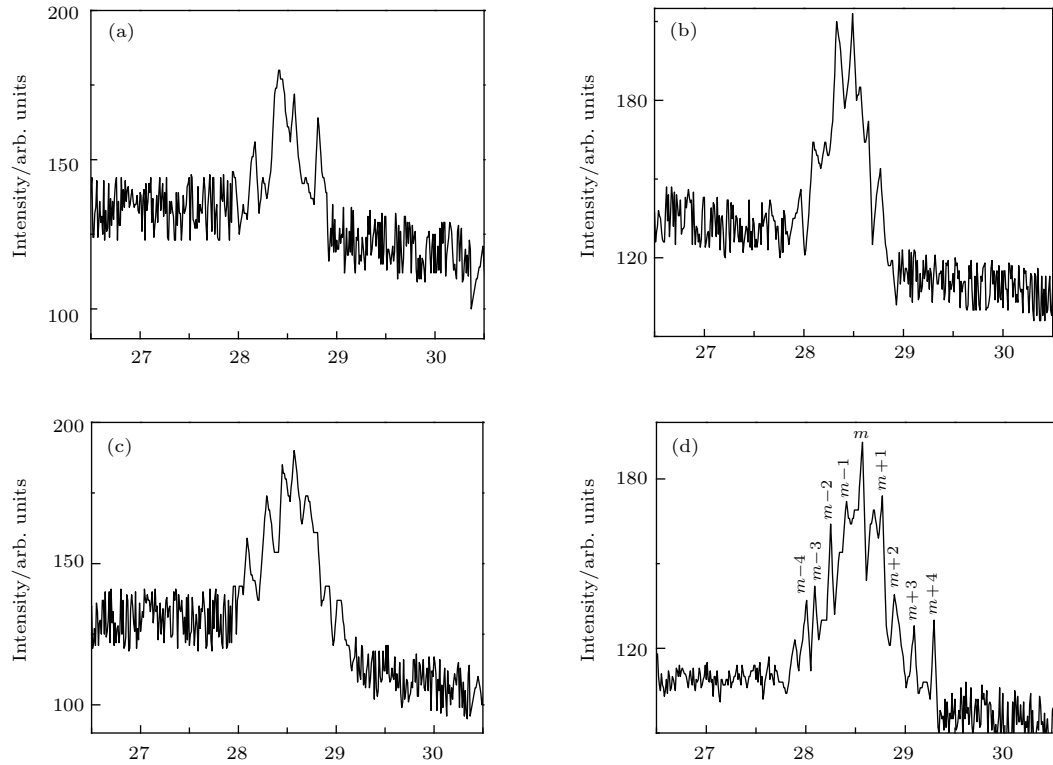

 图1 相同厚度不同界面层数的四种 (SDC/YSZ)_N 超晶格薄膜 XRD 图

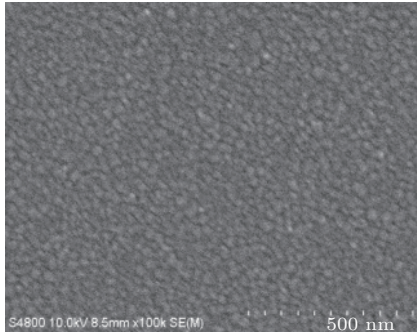
 Fig. 1. XRD Patterns of (SDC/YSZ)_N with the same thickness and the different numbers of interface.

 图2 (SDC/YSZ)₆ 薄膜的 SEM 图

 Fig. 2. The SEM image of surface morphology pictures (SDC/YSZ)₆ film sample.

为 5 nm 缓冲层 STO, 缓冲层与基底结合良好, 由于缓冲层的存在, 减少了晶格失配, 使超晶格薄膜结构更加明显. 从图中还可以看出薄膜的总厚度为 400 nm, 且 SDC 层的厚度是 YSZ 层厚度的 2 倍, 与前面的结果一致, 说明可以通过控制溅射次数把薄膜的厚度控制在一定的范围之内.

从图 4 中可明显地看到由 SDC 层和 YSZ 层交替的周期层状结构的薄膜, 层与层之间界面明显, 而且界面处没有出现裂纹, 且无元素扩散, 说明界面处没有发生化学反应. YSZ 层薄膜的厚度是 SDC 层厚度的一半, 构成了良好的超晶格薄膜结构.

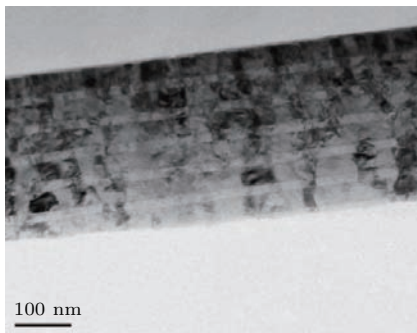

 图3 (SDC/YSZ)₆ 超晶格结构明场的断层图

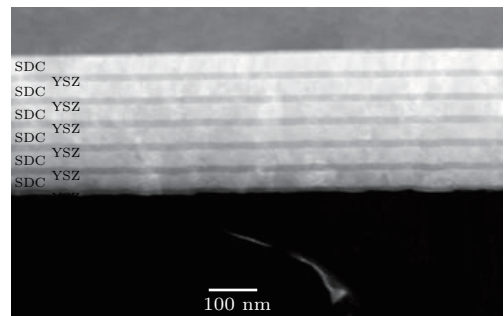
 Fig. 3. The bright field TEM image of the cross-sectional (fracture surface) view of (SDC/YSZ)₆ film.

 图4 (SDC/YSZ)₆ 薄膜样品断层图

 Fig. 4. The picture of cross sectional view of (SDC/YSZ)₆ film sample.

3.3 超晶格电解质薄膜的电学性能

图5为在保持薄膜总厚度不变的情况下, 不同层数的超晶格电解质薄膜交流阻抗Nyquist图. 为了对比方便, 我们对每个样品的450 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C进行了测试. 测试完成后利用ZSimpWin软件拟合可以得到相应的拟合曲线, 从而得到薄膜的电阻值. 由图可知, 样品在不同温度下曲线都呈半圆形状, 与拟合曲线基本一致.

可以根据公式

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{BHr} \quad (1)$$

计算薄膜的电导率^[12]. 式中字母代表含义分别是: σ 表示材料电导率, 单位为 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ρ 表示电阻率, 单位为 $\Omega\cdot\text{cm}$; L 表示两电极间距, 单位为 cm ; B 表示电极宽度, 单位为 cm ; H 表示薄膜厚度, 单位为 cm ; r 表示薄膜电阻, 单位为 Ω .

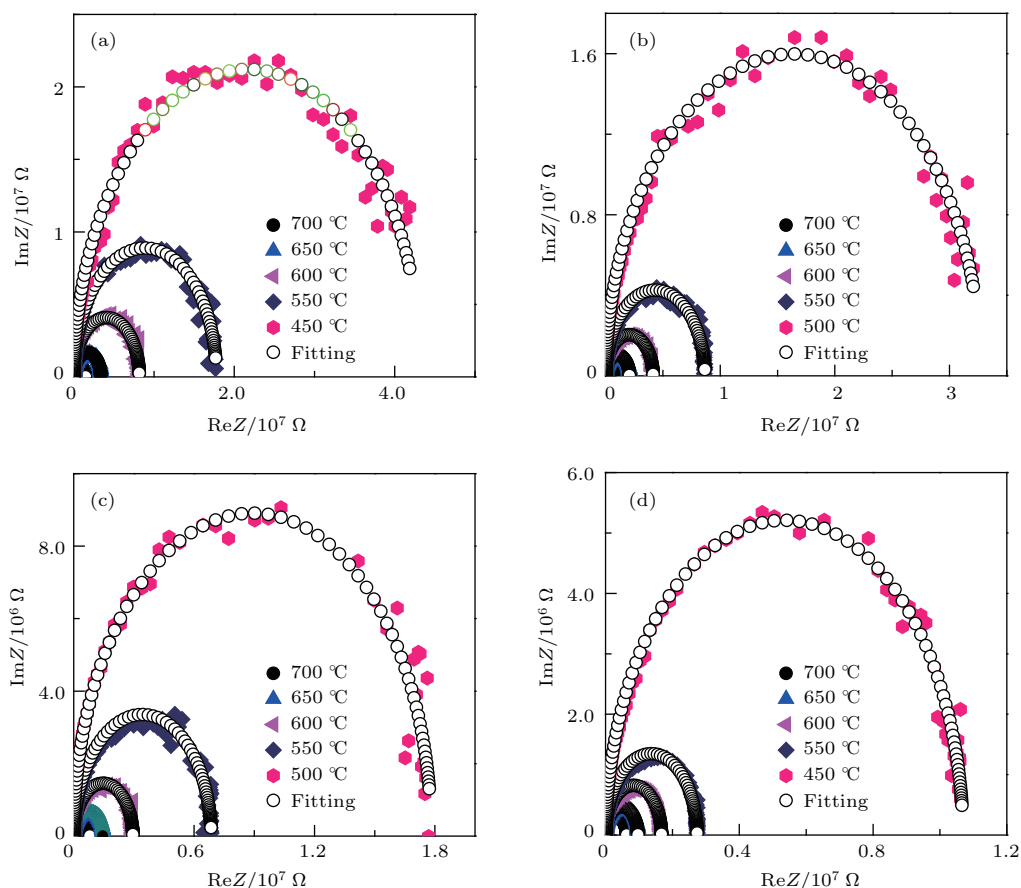


图5 (网刊彩色) 四种不同界面层数的超晶格电解质的交流阻抗 Nyquist 图

Fig. 5. (color online) The Nyquist plot of four (SDC/YSZ)_N samples with the same thickness but different interface numbers.

材料电导率 σ 与测试温度 T 满足 Arrhenius 定律. 即符合公式

$$\sigma T = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right). \quad (2)$$

对 Arrhenius 公式两边取对数可得:

$$\ln \sigma T = \ln\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

式中 R 是气体常数值为 $8.3145 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, A_0 是与氧空位密度相关的常数; $K=1.38065 \times 10^{-23} \text{ J}$,

K 是玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; E_a 为离子迁移活化能. 活化能是指化学反应的发生所需要克服的能量障碍, 即反应发生所需要的最小能量, 活化能越小, 活化分子数越多, 反应速率越快. 故本实验致力于降低反应活化能, 提高电解质电导率.

根据交流阻抗谱拟合后得到的电阻值, 进而通过计算得到电导率, 做出 $\text{Log}(\sigma T)$ 随 $1000/T$ 变化的规律图, 给出样品在 400—700 °C 温度范围下的阿伦纽斯曲线, 进而根据斜率求出样品的活化能.

$$E_a = -mR \times 2.303, \quad (4)$$

其中, m 表示直线斜率, R 是气体常数值为 $8.3145 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $1 \text{ kJ}/\text{mol} \approx 0.01 \text{ eV}$.

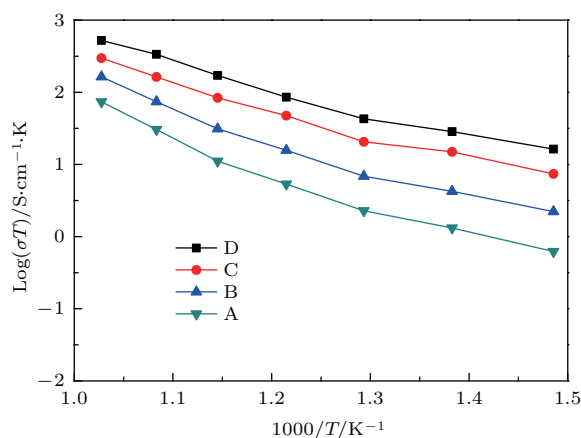


图6 四种 (SDC/YSZ) 电解质薄膜样品的在测试温度范围为 $400\text{—}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的 Arrhenius 曲线

Fig. 6. The Arrhenius plots of four (SDC/YSZ)_N films in the measured temperature range from $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

图6为样品在 $400\text{—}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 拟合所得直线. 根据表2给出的拟合直线斜率, 将四种不同周期的样品的斜率和活化能进行对比分析可知, 界面层数的增多将导致相应的缺陷增加, 这些缺陷会在能隙中形成杂质能级, 这样就减小了相应的能隙(与无缺陷的情况相比), 从而导致了测试的活化能减少. Peters等^[13]将CSZ/AL₂O₃多层膜体系电导率随界面数的提高归因于界面处结构失配缺陷区导致的离子迁移率的提高以及电导活化能的降低. 由此可见, 对于高掺杂浓度的氧化物多层膜体系而言, 界面结构很大程度上决定了体系的电学性能, 界面缺陷区域能够为氧空位提供快速传导的通道, 因而导致电导率增大.

表2 厚度均为 400 nm 但界面数不同的 (SDC/YSZ)_N 电解质的活化能以及 Arrhenius 拟合得到的直线斜率

Table 2. The activation energy and Arrhenius fitting straight line slope of (SDC/YSZ)_N samples with 400 nm thickness and different interface numbers.

样品 (周期数)	拟合直线斜率 K	活化能 E_a/eV
A(4)	-4.46072	0.85415
B(6)	-4.04587	0.77472
C(10)	-3.48653	0.66761
D(20)	-3.37253	0.64578

比较表2和表3的数据得出: 增加STO缓冲层的不同周期数的 (SDC/YSZ)_N 超晶格薄膜的电导率更高, 活化能更低. 表明增加的STO缓冲层能更好地与基底结合, 由于缓冲层的存在, 减少了晶格失配, 使超晶格薄膜结构更加明显, 同时增加双分子层中SDC含量, 有助于提高超晶格薄膜的电导率, 降低活化能.

表3 Arrhenius 拟合所得直线斜率及总厚度为 300 nm (SDC/YSZ)_N 样品薄膜活化能^[11]

Table 3. Arrhenius fitting straight line slope and the activation energy of samples^[11].

样品 (周期数)	拟合后所得斜率 K	活化能 E_a/eV
A(3)	-4.3001	0.82335
B(5)	-4.198	0.80379
C(10)	-4.0901	0.7831
D(20)	-4.0157	0.76889
Bulk YSZ	-7.0512	1.35

4 结 论

采用PLD技术, 以MgO单晶片作为衬底, STO作为缓冲层, 保持薄膜的总厚度不变 (400 nm), 制备了四种不同层数 ($N = 4, 6, 10, 20$) 的 (SDC/YSZ)_N 多层外延异质超晶格电解质薄膜. XRD结果显示, 样品具有优异的结构和输运性质. 电化学测量表明, 薄膜电导率随 (SDC/YSZ)_N 界面数的增加而增加. YSZ与SDC两种氧化物交叠形成的多层异质结电解质薄膜, 由于界面层数的增多, 导致相应的缺陷增加, 这些缺陷会在能隙中形成杂质能级, 这样就减小了相应的能隙(与无缺陷的情况相比), 从而导致了测试的活化能减少. 对比表2和表3发现, 添加STO缓冲层的 (SDC/YSZ)₂₀ 超晶格电解质薄膜比 (SDC/YSZ)₂₀ 薄膜电导率更高, 这可能是由于增加的STO缓冲层能更好地与基底结合, 由于缓冲层的存在, 减少了晶格失配, 使超晶格薄膜结构更加明显, 同时新的双分子层薄膜调制比 (SDC : YSZ = 2 : 1) 提高了SDC在双分子层中的含量, 再次降低了超晶格薄膜的活化能, 提高了超晶格薄膜的电导率. 说明增加缓冲层有利于制备良好的超晶格薄膜, 提高电解质的离子电导率, 同时一定范围内增加双分子层中SDC层薄膜的厚度, 改变双分子层调制比, 有

利于提高超晶格电解质薄膜的电导率.

参考文献

- [1] Nesaraj A S 2010 *J. Sci. Ind. Res.* **69** 169
- [2] Steele B C H, Heinzl A 2001 *Nature* **414** 345
- [3] Brandon N P, Skinner S, Steele B C H 2003 *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** 183
- [4] Xin X S, Lü Z, Huang X Q, Sha X Q, Zhang Y H, Chen K F, Ai N, Zhu R B, Su W H 2006 *J. Power Sources* **160** 1221
- [5] Dong Y C, Li D F, Feng X Y, Dong X F, Hampshire S 2013 *RSC Adv.* **3** 17395
- [6] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [7] Sata N, Eberman K, Eberl K, Maier J 2000 *Nature* **408** 946
- [8] Meng X 2010 *M. S. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [孟昕 2010 (硕士学位论文大连: 大连理工大学)]
- [9] Lin Y, Wu Z, Chen X, Huang D X, Chen X H, Hor P, Liu S W, Jacobson A, Chen C L 2003 *IEEE Trans. Appl. Supercon.* **13** 2825
- [10] Garcia-Barriocanal J, Rivera-Calzada A, Varela M, Seifrioui Z, Iborra E, Leon C, Pennycook S J, Santamaria J 2008 *Science* **321** 676
- [11] Liu H Y, Fan Y, Kang Z F, Xu Y B, Bo Q R, Ding T Z 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 236801
- [12] Song H Z, Wang H B, Zha S W, Peng D K, Meng G Y 2003 *Solid State Ionics* **156** 249
- [13] Peters A, Korte C, Hesse D, Zakharov N, Janek J 2007 *Solid State Ionics* **178** 67

Fabrications and electrochemical properties of superlattice $(\text{Ce}_{0.8}\text{SmO}_{2-\delta})/\text{YSZ})_N$ electrolyte films^{*}

Jia Xiao-Jing Su Hai-Ying Liu Hua-Yan Xu Yan-Bin
Kang Zhen-Feng Ding Tie-Zhu[†]

(School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

(Received 25 April 2016; revised manuscript received 10 October 2016)

Abstract

The growing demand for the energy conversion and storage of miniaturized system has promoted extensive researches aiming at fabricating solid-state ionic devices in thin-film form. Recent developments in the field of thin-film growth technologies have controlled the films at an atomic level of deposited layers, thus opening new perspectives in the field of engineering of multilayers and heterostructures based on complex oxides. This work focuses on the characterizations of the low-temperature properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ (SDC/YSZ)_N superlattice films. (SDC/YSZ)_N superlattice electrolytic films with various periods ($N = 4, 6, 10$ and 20) are fabricated on monocrystal MgO substrates by the pulsed laser sputtering method. Here, SiTrO_3 (STO) is used as a buffer layer, SDC and YSZ are deposited alternately in the whole process. The total thickness values of samples are all fixed at 400 nm no matter how many periods the samples have. The surface morphologies, phase structures and electric properties of the as-deposited samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and alternating current (AC) impedance spectroscopy. It is indicated that the films have excellent superlattice structures after STO has been used as a buffer layer and the substrate temperature has heated to 700 °C. The interface between two layers are clearly observed by SEM. Moreover, neither cracks nor snaps are found at the interface. The grains uniformly grow on the surfaces of films and are arranged into cylinder structures, leading to compact films. Through AC impedance analysis, the samples which have more periods exhibit smaller activation energies. With increasing the number of interfaces, the activation energy of film decreases whereas the ionic conductivity increases. When the number of periods reaches 20, the activation energy is measured to be approximately 0.768 eV. The conductivity enhancement of (SDC/YSZ)_N superlattice electrolyte film can be attributed to the large lattice mismatch near the interface between two different layers. That is to say, the interface between the highly dissimilar structures stabilizes a disordered oxygen sublattice with an increased number of oxygen vacancies, which promotes oxygen diffusion to increase the ionic conductivity of sample. Furthermore, the ionic conductivity of the (SDC/YSZ)₂₀ film with a thickness ratio of SDC : YSZ of 2 : 1 is much higher than that of the film with a thickness ratio of 1 : 1. Finally, it is noted that the STO buffer layer provides the proper lattice match for CeO_2 , inducing the good epitaxial growth of superlattice electrolyte film (SDC/YSZ)₂₀. And the conductivity enhancement could be attributed to the increase of SDC thickness in a bilayer. Therefore, (SDC/YSZ)₂₀ superlattice electrolyte film is more ideal low-temperature fuel cell electrolyte material due to higher ionic conductivity.

Keywords: (SDC /YSZ)_N, superlattice films, conductivity, activation energy

PACS: 68.35.-p, 81.07.-b, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.66.016801

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11264025).

[†] Corresponding author. E-mail: pytzding@imu.edu.cn