

$\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极薄膜材料的 XRD 和 XPS 研究

张利文^{1,2}, 丁铁柱^{1*}, 王 强^{1,2}, 朱志强¹, 赵 倩¹, 姜 涛¹

(1. 内蒙古大学 稀土材料重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010021;
2. 内蒙古科技大学 稀土学院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:采用离子束溅射法在氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)衬底和铝酸镧(LaAlO_3)衬底上溅射 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 薄膜。测试了不同工艺制备的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的 XRD 谱和 XPS 谱, 研究了不同衬底上 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜微结构及化学状态。结果表明, 在 YSZ 衬底上制备的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜氧空位浓度相应的高于在 LaAlO_3 衬底上的氧空位浓度, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ /YSZ 薄膜的氧空位浓度最高, 有利于提高氧离子的运输性。

关键词: $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜; XRD; XPS; 微结构

中图分类号: O614.33; O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2008)05-0005-05

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO) 体系钙钛矿氧化物是一种高温电子-离子混合导体, 是固体氧化物燃料电池(SOFC)的一种优异的阴极材料。当掺杂比例为 $x = 0.5$ 时, LSCO 在很宽的温度范围和氧分压下, 热力学性质稳定, 同时具有很好的电输运性能和很高的催化性。由于这些优异的性能, 人们对其晶体结构、电子结构、电输运性能方面进行了广泛的研究^[1-3]。当 LSCO 体系氧化物制备成薄膜电极时, 具有很高的电流密度, 可作为中温固体燃料电池的阴极材料, 许多学者对此进行了广泛的研究^[4,5], 而且 LSCO 薄膜电极材料的电输运性能与薄膜的制备工艺条件和微结构密切相关^[6-8]。进一步研究表明, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} =$ 镧系离子) 中的 Ln 用镧系中半径更小的 Pr、Nd、Gd 等来代替 La, 在电导率和结构的稳定性等方面具有优越的性质^[9,10], 有望成为中温固体氧化物燃料电池的阴极材料。本文采用离子束溅射方法在 YSZ 和 LaAlO_3 衬底上溅射 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜, 测试了薄膜的 XRD 谱和 XPS 谱, 研究了 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的微结构和电输运性能。

1 实验过程

1.1 靶材的制备

采用固相反应法, 将原料为 La_2O_3 (99.99%),

Pr_6O_{11} (99.99%), Nd_2O_3 (99.99%), SrCO_3 (99%), $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ (99%) 按所需要的摩尔比称取, 充分混合后加入无水乙醇在玛瑙研钵中充分研磨。把研磨好的粉料以 1200℃ 的温度煅烧 12h, 再把样品充分粉碎研磨, 然后把粉体样品在 YAN 75Z-200 型液压机上以 160t 的压力压制成直径为 100mm, 厚度为 5mm 的圆片型样品, 将样品放入烧结炉中, 在 1200℃ 的温度下烧结 10h 成型, 作为离子束溅射靶材。

1.2 薄膜样品的制备

使用 LJ-1 型双枪多靶离子束溅射镀膜机, 在铝酸镧(LaAlO_3)和氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)衬底上溅射 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜。 LaAlO_3 为单晶片钙钛矿立方结构, $a = 0.3821\text{nm}$, 晶向为 $\langle 100 \rangle$ 。YSZ 为单晶片钙钛矿立方结构, $a = 0.5125\text{nm}$, 晶向为 $\langle 100 \rangle$ 。

溅射条件: 本底真空度为 $1.2 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 工作压力为 $(2.0 \sim 3.0) \times 10^{-2}\text{Pa}$, 放电电压和电流分别为 60V 和 1.1A, 加速电压为 320V, 离子束电压和电流为 1100V 和 60mA。在 YSZ 和 LaAlO_3 衬底上沉积了一系列 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜, 然后将薄膜样品在 750℃ 温度下进行热处理。为方便起见把所有样品编号列于表 1 中。

收稿日期: 2007-01-25

基金项目: 国家自然科学基金资助(10464001); 内蒙古大学 513 人才计划项目资助

作者简介: 张利文(1980-), 男, 内蒙古乌兰察布人, 硕士研究生, 研究方向: 稀土材料和电子薄膜材料。

* 通讯联系人

表 1 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜在不同衬底上编号Table 1 No. of the $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ films on various substrates

样品编号	材料	基底
1 #	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	YSZ
2 #	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	LaAlO_3
3 #	$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	YSZ
4 #	$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	LaAlO_3
5 #	$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	YSZ
6 #	$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	LaAlO_3

1.3 XRD 衍射谱测试

使用 BRUKER D8 型 X 射线衍射仪测试靶材和薄膜的 XRD 谱, 条件为: 铜靶, Ni 滤波片, 波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$, 管压 $V = 40\text{kV}$, 管流 $I = 20\text{mA}$, 扫描范围

是 $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 。

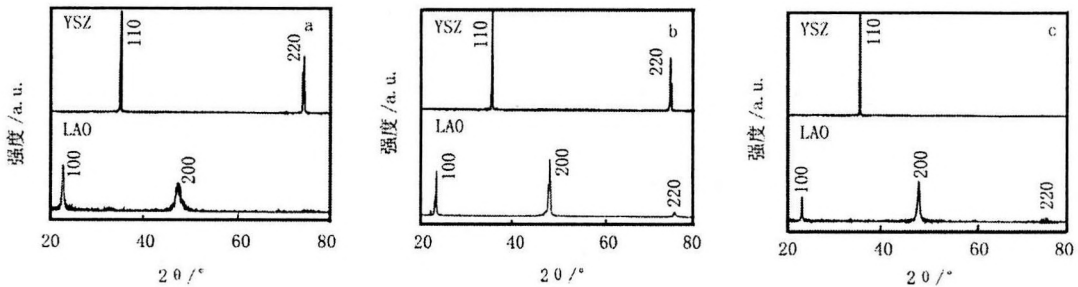
1.4 薄膜的 XPS 谱测试

XPS 测试在 PHI Quantera SXM 型光电子能谱仪上进行。采用单色器, 选用 Al 阳极靶, 能量分辨率为 0.5eV , 灵敏度 3M CPS , 角分辨为 45° , X 线束射 $9\mu\text{m} \sim 1.5\text{mm}$, 分析室真空度为 $6.7 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 。溅射条件为: 扫描型 Ar^+ 离子枪, 面积为 $1 \times 1\text{mm}^2$, 溅射速率约为 $94\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 能量为 4.0kV , 发射电流为 20mA 。以 C1s 的结合能 284.6eV 为内标。

2 结果与讨论

2.1 薄膜表面的 XRD 分析

图 1 中 a、b、c 分别为 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 薄膜在 YSZ 和 LaAlO_3 衬底上生长经过 750°C 热处理后的 XRD 图谱。



(a) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$; (b) $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$; (c) $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$

图 1 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜在不同衬底上的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ films on various substrates

图 1 表明, LaAlO_3 基底上生长的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜经过 750°C 热处理后会出现两个很强的衍射峰, 分别是 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的 (100) 和 (200) 的特征峰, 说明沿 c 轴择优取向增强; 在 YSZ 衬底上生长的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜经过 750°C 热处理后也出现了两个很强的衍射峰, 分别是 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的 (110) 和 (220) 的特征峰, 主要沿 $\langle 110 \rangle$ 方向生长, 而没有按照衬底 YSZ 的 $\langle 100 \rangle$ 晶向生长。其原因是: $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 晶格常数与 LaAlO_3 的晶格常数相近, 而 YSZ 的晶格常数相差较大。XRD 谱表明, $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜在 YSZ 上的 (110) 峰强比比 LaAlO_3 衬底上的 (100) 峰强比大, 说明在 YSZ 衬底上生长的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜沿 $\langle 110 \rangle$ 方向结晶程度较高。

利用 Scherrer 公式^[11] $D = k\lambda/B\cos\theta$ 计算 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的平均晶粒度。其中 k 是比例常

数, 对于铜靶为 0.89, B 为衍射峰的半高宽, λ 为 X 射线波长, $\lambda = 0.15406\text{nm}$, θ 为布拉格角, 来自仪器的峰宽化量为约 0.12° (0.002 弧度)。不同薄膜样品的平均晶粒度结果列于表 2 中。

表 2 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜样品的平均晶粒度

Table 2 Average grain size of the $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ films

编号	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #
晶粒度/nm	46.8	26.5	39.2	46.1	78.8	42.9

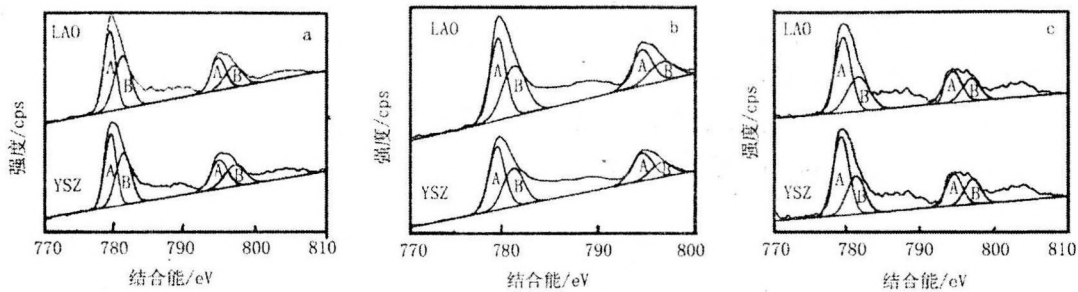
2.2 薄膜表面的 XPS 分析

2.2.1 全谱的 XPS 研究

图 2 中 a、b、c 分别为 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜在 YSZ 衬底上生长的 XPS 全谱图。图 2 中 Ln ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)、Sr、Co、O 的特征峰明显, 表明在薄膜表面成

亚谱图代表一种 Co 的价态^[12]。图 4 中 A - A 主峰相应于 Co^{3+} , B - B 主峰相应于 Co^{4+} 。 Co^{4+} 所带的正电荷较多,电子云密度较低,其 2p 电子的结合能较大,因此结合能较大的亚谱 B 应归属为 Co^{4+} 的贡

献。相应的结合能较小的亚谱 A 则应归属为 Co^{3+} 的贡献。薄膜中既有 Co^{3+} 也有 Co^{4+} 存在,同时产生 Co_{Co} 缺陷,并有部分氧空位 (V_{O}) 形成。两种价态 Co 的拟合结果和氧化学计量 $3 - \delta$ 列于表 4 中。



(a) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$; (b) $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$; (c) $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$

图 4 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜在不同衬底上的 Co2p 谱图

Fig.4 Co2p XPS patterns of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ films on various substrates

表 4 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜在不同衬底上 $\text{Co}2\text{p}_{3/2-1/2}$ 的比较
Table 4 $\text{Co}2\text{p}_{3/2-1/2}$ comparison of the $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ films on various substrates

样品	$\text{Co}^{3+}2\text{p}_{3/2-1/2}$	$\text{Co}^{4+}2\text{p}_{3/2-1/2}$	S_B/S_A	$3 - \delta$
	A - A E_B/eV	B - B E_A/eV		
1 #	779.6 - 794.8	781.4 - 796.9	0.60	2.93
2 #	779.3 - 794.5	781.1 - 796.6	0.86	2.98
3 #	779.4 - 794.5	781.2 - 796.5	0.65	2.94
4 #	779.4 - 794.4	781.2 - 796.5	0.77	2.96
5 #	779.2 - 794.4	781.2 - 796.8	0.54	2.92
6 #	779.3 - 794.0	781.4 - 796.5	0.64	2.94

从表 4 中可以看出,在 YSZ 基底上 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的 $3 - \delta$ 值最小,说明在 YSZ 衬底上生长的 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的氧空位浓度最大。在 YSZ 衬底上生长的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的 $3 - \delta$ 值相应的小于在 LaAlO_3 衬底生长的薄膜 $3 - \delta$ 的值,说明在 YSZ 衬底上生长的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的氧空位浓度普遍高于在 LaAlO_3 衬底上的氧空位浓度。这与图 3 中 O1s 的谱图分析的结果是完全一致的。

3 结论

1. 采用离子束溅射法在单晶材料 YSZ 衬底上制备 $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的薄膜,经过 750°C 热处理后,

形成单一的钙钛矿结构。薄膜在 YSZ 衬底上沿 $<110>$ 方向生长,结晶度较好。

2. 在 YSZ 衬底上生长的薄膜氧空位浓度相应的都高于在 LaAlO_3 衬底生长的薄膜氧空位浓度;在 YSZ 衬底上沉积的 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜的氧空位浓度最高,有利于提高氧离子的导电率,适合作固体氧化物燃料电池的阴极材料。

参考文献:

- [1] Maric R, Ohara S, Fukui T, et al. Solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte and LaSrCoO_3 cathode and Ni - samaria - doped ceria cermet anode [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(6): 2006-2010.
- [2] Ding T Z, Wang Y M, Shi S H. Electrical transport behavior of perovskite - type oxide LSCO [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(1): 1-7.
- [3] Roubort J L, Doshi R, Krumpelt M. Oxygen tracer diffusion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [J]. Solid State Ionics, 1996, 90: 21-26.
- [4] Lee H Y, Jang J H, Oh S M. Cathodic activity and interfacial stability of $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3/\text{YSZ}$ electrodes for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(5): 1707-1711.
- [5] Tu H Y, Phillipps M B, Takeda Y, et al. $\text{Gd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-d}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) as a cathode for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(6): 2085-2091.

[6] Yang Y L, Chen C L, Chu C W, et al. Impedance studies exchange on dense thin film electrodes of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(11): 4001-4007.

[7] Sun J R, Yeung H W, Li H, et al. Oxygen content dependence of the transport property of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ film [J]. J Appl Phys, 2001, 90(6): 2831-2835.

[8] Luo G P, Wang Y S, Chen S Y, et al. Electrical and magnetic of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films [J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(14): 1908-1910.

[9] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, et al. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 1999, 118(3-4): 187-194.

[10] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, et al. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Cd; x = 0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2003, 158(1-2): 55-65.

[11] Stevenson J W, Amstrong T R, Carneim R D, et al. Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\Delta}$ (M = Sr, Ba, Ca) [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(9): 2722-2729.

[12] Dupin J C, Gonbeau D, Benqilou – Moudden H, et al. XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin – films before and after lithium deintercalation [J]. Thin Solid Films, 2001, 384(1): 23-32.

XRD and XPS Study of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathode Thin Film

ZHANG Li-wen^{1,2}, DING Tie-zhu^{1*}, WANG Qiang^{1,2}, ZHU Zhi-qiang¹, ZHAO Qian¹, JIANG Tao¹

(1. Key Laboratory of Rare Earth Materials, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;
2. School of Rare Earth, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Thin films of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) nominal composition were grown on yttria – stabilized zirconia (YSZ) and LaAlO_3 (LAO) single crystal substrates by ion – beam sputtering deposition method. The x – ray diffraction (XRD) spectra and X – ray photoelectron spectroscopy (XPS) were measured for $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) thin films. The surface microstructures of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films on various substrates and chemical states were studied. The results show that the oxygen vacancies of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films deposited on YSZ substrate is bigger than that deposited on LAO (100) substrate. The oxygen vacancies is the biggest for $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ /YSZ thin film. It is of benefit to enhancing the oxygen ionic transport properties.

Key words: $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) thin film; XRD; XPS; microstructure

《稀土生物无机化学》(第二版)等书有售

《稀土生物无机化学》(第二版)由倪嘉缙院士、王夔院士及杨频教授等国内长期从事稀土生物无机化学的同志撰写,该书在第一版的基础上,增加了许多新的内容,其中大部份是国家自然科学基金委员会、化学学部及生命科学部资助的重大研究项目的最新研究成果。该书由科学出版社出版,每本定价 45.00 元,另加邮寄费 5 元/本,欲购者请与《稀土》杂志编辑部联系。

另外,《稀土》杂志编辑部有以下资料出售:

《稀土》(三卷)215 元/套(邮购价 245 元);《稀土冶金分析手册》380 元;《稀土选矿与提取技术》70 元(加邮寄费 10%);《世界稀土经济》(第十版)100 元;《稀土发光材料及其应用的世纪回顾和前瞻》50 元;《稀土湿法冶炼工艺学》80 元。

联系地址:内蒙古包头市稀土开发区黄河大街 36 号包头稀土研究院《稀土》编辑部

邮 编:014030 电话及传真:0472-5179380 E-mail:xtbjb@brire.com