

文章编号:1001-9014(2009)04-0259-04

$\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35-\delta}$ 固态电解质化学 溶液法的合成与性能

郭 鸣¹, 孟祥建², 杨平雄¹, 褚君浩^{1,2}

(1. 华东师范大学 信息科学技术学院极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验, 上海 200083)

摘要:用化学溶液法合成了 $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35-\delta}$ (BICUVOX. 10) 材料, 研究了材料的物相、表面形貌和电学特性. BICUVOX. 10 薄膜具有室温稳定的高电导 γ 相. 在 LaNiO_3/Si 衬底上, BICUVOX. 10 薄膜具有 (001) 择优取向, 平均晶粒大小约为 200 nm. 低频范围的介电损耗来源于氧空位的短程扩散, BICUVOX. 10 薄膜主要表现为晶粒电导特性. BICUVOX. 10 薄膜中氧离子电导激活能约为 0.3 eV, 氧离子电导率约为 $5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

关键词:铜-钒酸铋; 电解质; 氧离子电导

中图分类号: TB303 **文献标识码:** B

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35-\delta}$ SOLID ELECTROLYTE VIA CHEMICAL SOLUTION PROCESS

GUO Ming¹, MENG Xiang-Jian², YANG Ping-Xiong¹, CHU Jun-Hao^{1,2}

(1. Laboratory of Polar Materials and Devices, College of Information Science and Technology, East China

Normal University, Shanghai 200241, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35-\delta}$ (BICUVOX. 10) materials were prepared by chemical solution process, and the phases, surface morphology and electrical properties of the materials were studied. Our results show that the higher-conducting γ -phase of the BICUVOX. 10 thin films is stabilized at room temperature. The BICUVOX. 10 thin films deposited on LaNiO_3/Si substrates are preferred (001) orientation and the mean grain size of the films is about 200 nm. The dielectric dispersion of the films may be originated from the short distance diffusion of oxygen vacancies in the low frequency region. The grain boundary dominates the conduction for the BICUVOX. 10 thin films. The activation energy of oxygen ionic conduction in the BICUVOX. 10 thin films is about 0.3 eV. The oxygen ionic conductivity is about $5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words: BICUVOX. 10; electrolyte; oxygen ionic conduction

引言

Bi 系层状类钙钛矿结构材料在铁电物理学中已得到深入研究^[1-3]. $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ (BVO) 是一类 $n = 1$ 的层状类钙钛矿铁电材料, 它的钙钛矿层中存在内在氧空位, 易产生氧离子导电. $\text{Bi}_2\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.35-\delta}$ (BIMEVOX) 是通过适量金属离子掺杂替代 BVO 中的 V 位形成的一类新型氧离子导体电解质材料, 中低温下具有 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高氧离子导电

率^[4], 在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 等应用中具有广泛的应用前景.

BIMEVOX 材料的特性已有一定研究, 如: $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35-\delta}$ (BICUVOX. 10) 表现出最高的中低温氧离子电导率, 易受还原性气氛或低氧分压的影响, 导电热稳定性不足, 长时间中温退火导致氧离子导电率的显著下降等^[5,6]. 电解质材料薄膜化可以提高材料性能, 满足微型化和产业化发展的要求. 化学溶液沉积 (CSD) 具有工艺简单、成本低、组分易

收稿日期: 2008-12-21, 修回日期: 2009-02-18

Received date: 2008-12-21, revised date: 2009-02-18

基金项目: 国家自然科学基金 (60677022)、上海市科委重点项目 (07JC14018)、上海市重点学科建设项目 (B411) 和国家重大科学研究计划项目 (2007CB924902), 华东师范大学 2008 年优秀博士研究生培养基金 (20080051) 资助项目

作者简介: 郭 鸣 (1978-), 女, 江西吉安人, 博士研究生, 主要从事微电子材料研究, E-mail: pxyang@ee.ecnu.edu.cn.

控等优点,是薄膜制备的主要方法之一^[1,7,8]. 到目前为止,采用化学法在 Si 衬底上制备 BIMEVOX 电解质薄膜材料的报导还很少见. 本文采用化学溶液法合成了 BICUVOX. 10 粉体和薄膜电解质样品,其中薄膜样品制备于 LaNiO_3 (LNO)/Si(100) 衬底上,研究了样品的物相、形貌和电特性.

1 实验

以硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和乙酰丙酮氧钒 ($\text{VO}(\text{acac})_2$) 为原料,冰醋酸 (CH_3COOH) 和乙二醇甲醚 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) 为溶剂,适量的乙酰丙酮 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) 做稳定剂,配制 0.1M 摩尔浓度的 BICUVOX. 10 前驱体溶液. 一部分 BICUVOX. 10 前驱液滴定于 1.26 mol/L 的氨水溶液得浅黄色沉淀,充分搅拌,超声、过滤、洗涤、干燥、研磨, 300~600 °C 不同温度分别焙烧 4 h, 再次研磨,得均匀的 BICUVOX. 10 黄色粉体样品. 厚度约 200 nm 的 BICUVOX. 10 的晶态膜采用旋涂和层层退火工艺制备在 LNO/Si 衬底上(LNO 底电极的制备按文献[9]的步骤). 每层膜的匀胶速率为 3000rpm/s,所需时间为 20s,在 110°C、380°C、600°C 各保温 120s. 采用磁控溅射在薄膜表面制备面积为 $3.14 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ 的 Pt 上电极,进行电学测试.

通过热重-差热(TG/DTA)、X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)等研究手段分别研究了样品的相形成过程、结构和微观形貌. 用 HP4194 阻抗分析仪、Keithley6517 和 MMR Tech., Inc 温度控制器测量了薄膜样品的介电和电导率特性.

2 结果与讨论

2.1 热重-差热(TG/DTA)分析

图 1 是干燥前驱体粉末的 TG/DTA 曲线. 从室温到 200°C 范围内, TG 曲线失重率约为 5.29%, DTA 曲线表现出明显的吸热峰,这是由水和有机物小分子的挥发吸热引起的. 200°C~400°C, TG 曲线失重率约为 52.35%, DTA 曲线在 253°C 附近有一个大的放热峰,对应前驱体分解吸热和残留有机物燃烧放热. 400°C 以上的 TG 曲线几乎没有质量变化,说明有机物已经彻底分解,在此阶段 DTA 曲线出现的宽缓的放热峰,可能与 VO 的四方 γ 导电相的形成相关.

2.2 BICUVOX. 10 的结构和形貌

图 2(a) 为不同温度退火的粉体样品的 XRD 谱. 干燥前驱体产物为 BiVO_4 相, 300°C 以上开始出

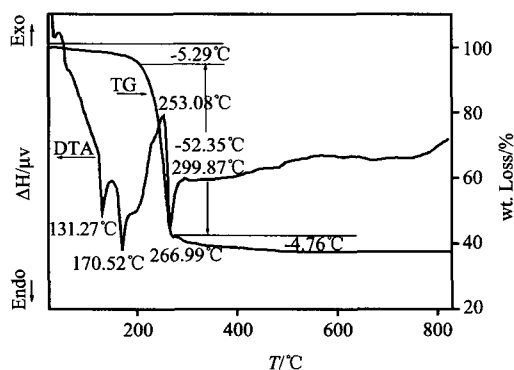


图 1 BICUVOX. 10 前驱体的 TG/DTA 曲线

Fig. 1 Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA) curves of the BICUVOX. 10 precursor

现 VO 四方 γ 相的特征峰, 500°C 以上完全形成 γ 相结构(JCPDS48—0273). 随着温度的升高,衍射峰强度增大,变得尖锐,说明晶格缺陷减少,晶粒发育愈趋完善;同时由于 Cu^{2+} 逐步进入母晶格替代高价 V^{5+} , Cu^{2+} 的有效离子半径 (0.77Å) 大于 V^{5+} 有效离子半径 (0.54Å), 晶格膨胀导致晶胞参数变大,从而最强衍射峰向低角度移动. 可计算 600°C 退火后的粉体样品的晶胞参数 $a = 3.9246\text{Å}$, $c = 15.4626\text{Å}$, 与标准参数 $a = 3.926\text{Å}$, $c = 15.48\text{Å}$ 吻合. XRD 和 DTA 的测试结果表明, 化学法合成 BICUVOX. 10 粉体的温度比固相法低 ~300°C, 且退火时间更短^[6]. 图 2(b) 中 BICUVOX. 10 薄膜的 XRD 同样表现出 γ 相结构, 有 (001) 的 c 轴择优取向趋势, 这与以往文献中报道有所不同^[6]. 可能是由于 BICUVOX. 10 薄膜与底电极 LNO 的晶格具有适配性 ($a_{\text{LNO}} = 3.84\text{Å}$), 异质成核占优势^[10], 诱导了薄膜 (001) 方向的择优生长. 获得的 AFM 表明 BICUVOX. 10 薄膜表面平整, 晶界清晰, 晶粒大小均匀, 排列致密, 平均晶粒大小约为 200nm; 薄膜表面平整, 在 $10 \times 10\mu\text{m}^2$ 的面积上表面均方根粗糙度 (RMS) 值为 8~10nm.

2.3 BICUVOX. 10 薄膜电解质电特性

2.3.1 介电性能

图 3 为 BICUVOX. 10 薄膜介电常数 ϵ_r 和损耗 $\tan\delta$ 随频率的变化关系. ϵ_r 随频率的增加而减小. 在 200kHz 前的低频范围, ϵ_r 的下降速度较快, $\tan\delta$ 增加, 介电性能变化主要来源于晶粒内部空间电荷的贡献; 在 200~1MHz 的高频范围, ϵ_r 和 $\tan\delta$ 随频率的上升缓慢减小, 主要由薄膜晶间空间电荷引起^[11,12]. 200kHz 对应的 ϵ_r 为 89, $\tan\delta$ 为 0.39. 整个过程中, ϵ_r 随频率的变化可看作是由界面态密度引

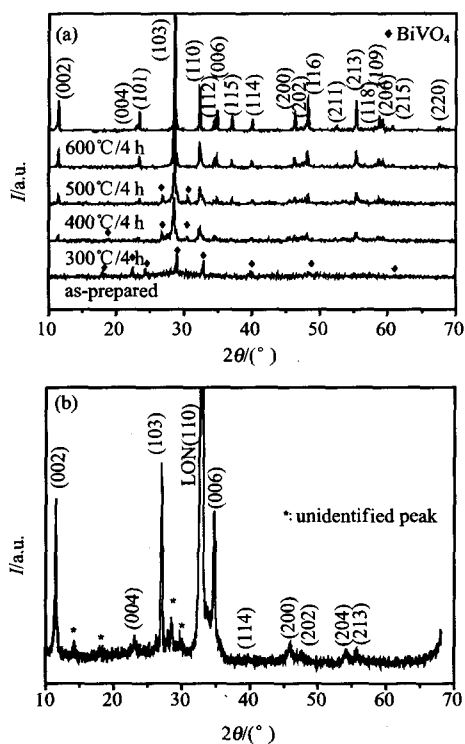


图2 BICUVOX. 10 粉体和薄膜的 XRD 谱 (a) 不同温度煅烧的 BICUVOX. 10 粉体 (b) 600°C 退火的 BICUVOX. 10 薄膜 (◆ BiVO_4 相; * 未指认相)
Fig. 2 XRD patterns of the BICUVOX. 10 powders and thin films (a) BICUVOX. 10 powders calcined at different temperatures and (b) BICUVOX. 10 thin films annealed at 600°C (◆ BiVO_4 phases; * unidentified phases)

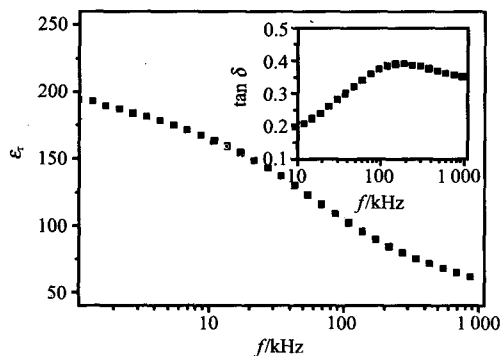


图3 BICUVOX. 10 薄膜介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$)随频率变化的曲线
Fig. 3 Dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of BICUVOX. 10 films vs frequency

起的。低频下, 占主导地位的偶极子极化跟不上频率变化, 产生不同尺度的域和弛豫时间, 同时由于电极交界处存在晶格缺陷, 导致低频下的弛豫耗散而表现出高介电常数。随着频率升高, 界面态中能跟随交流电变化的电荷越来越少, 偶极子贡献完全可

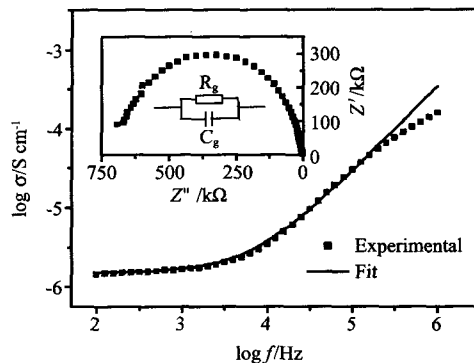


图4 BICUVOX. 10 薄膜室温下交流电导率与频率的关系 (插图: 交流阻抗谱)
Fig. 4 ac conductivity ($\log \sigma_{ac}$) vs frequency ($\log f$) for BICUVOX. 10 films (Inset: impedance spectra)

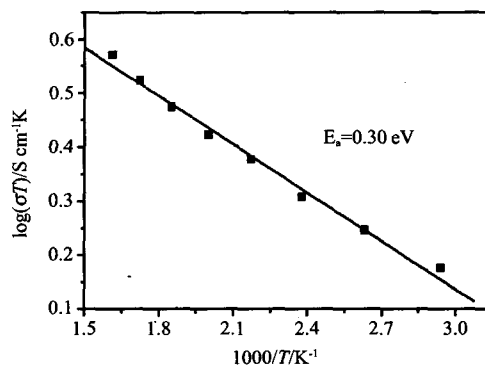


图5 BICUVOX. 10 薄膜的 Arrhenius 曲线
Fig. 5 Arrhenius plots of conductivity for BICUVOX. 10 films

忽略, 介电常数下降。整个过程中, 样品的弛豫型损耗峰可能是由氧空位的短程扩散产生的^[11, 12]。

2.3.2 电导率-频率特性

图4为室温下 BICUVOX. 10 薄膜样品交流电导率 σ_{ac} 随频率的变化关系。在整个过程中, σ_{ac} 随频率的增加而增大, 由晶界电导向晶粒电导变化: 低频下, 晶粒内部空间电荷跃迁产生的直流电导起主要作用, σ_{ac} 几乎不受频率变化的影响, 表现为晶界导电; 当频率逐渐增大, 曲线开始上翘, 晶粒间空间电荷跃迁产生的交流电导响应开始占主导地位, 随频率的增加而迅速增大, 主要表现为晶粒导电。整个变化过程我们可用以下关系式^[13]表示

$$\sigma_{ac} = \sigma \left[1 + \left(\frac{f}{f_p} \right)^s \right] \quad (1)$$

式中, f_p 为材料的特征弛豫频率, s 是一个与温度有关的参数。实验结果和拟合曲线相吻合。 σ_{ac} 在此所表现出来的特性可能起源于 BICUVOX. 10 薄膜中的氧空位。从介质弛豫的角度来看, 氧空位移动可看

成是一个空穴从一个位置到另一个位置的短程跳跃,可用一个偶极子来描述.当加上交流电场时,部分偶极子在电场方向的取向短时间滞后,产生电导率随频率变化的现象.插图为 BICUVOX.10 薄膜样品室温交流阻抗谱,显示出单个高频 Cole-Cole 半圆特征,主要表现为受晶粒尺寸影响的体电导特性^[14].此时薄膜的电极电阻可以忽略,薄膜内部的阻抗特性可等效为并联 RC 网络^[12].

2.3.3 电导率-温度特性

BICUVOX.10 薄膜的离子电导率与温度关系如图 5 所示. $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 符合 Arrhenius 定律

$$\ln(\sigma T) = \ln A - \frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

式中, σ 为电导率, E_a 为电导活化能;可由图中直线的斜率确定, k 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度, A 为电导常数.在整个温度变化过程中, σ 随着温度升高而增大.这是由于温度升高,氧空位浓度增加会使氧离子迁移率提高.拟合的离子导电活化能约为 0.30 eV,这可能是因为在组分均匀、缺陷少的薄膜电解质体系中,离子跃迁到氧空位所需的激活能较低的缘故^[12]. BICUVOX.10 薄膜样品表现出优异的中低温氧离子导电性能, 600K 下的氧离子电导率为 $5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,高出同温度下固相合成陶瓷材料的氧离子电导率一个数量级^[15],也高于喷雾热分解技术制备的薄膜电导率^[12].薄膜样品中并没有出现有序-无序相变所引起的减小氧离子导电性能的热滞现象^[4,5,14].晶粒细小的样品似乎可以减弱或抑制这种热滞现象的产生^[16].

3 结语

用化学溶液法制备了室温稳定 γ 相的 BICUVOX.10 粉体和薄膜样品,合成温度比常规固相法降低 $\sim 300^\circ\text{C}$. BICUVOX.10/LNO/Si 薄膜样品显示出 c 轴择优取向趋势,晶粒细小,约 200nm. BICUVOX.10 薄膜存在低频介电耗散特性,可能是由氧离子的短程扩散引起;其交流电导特性可能源于氧空位的产生;交流阻抗谱主要表现为高频半圆的体电导特性. 300 ~ 620K 的整个温度变化范围表现出优良的氧离子导电性,激活能为 0.3 eV, 600K 下的氧离子电导率约为 $5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,无热滞现象.

REFERENCES

[1] DU Feng-Juan, LIU Yi, TAO Ke-Yu, *et al.* Structural and optical properties of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films [J]. *J. In-*

frared Millim Waves (杜凤娟,刘毅,陶科玉,等. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜结构和光学性能研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(5): 332—335.

- [2] Yang P X, Carroll D L, Ballato J, *et al.* Electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films at low temperature [J]. *Appl Phys Lett.*, 2002, **81**: 4583—4585.
- [3] Yang P X, Guo M, Shi M R, *et al.* Spectroscopic ellipsometry of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ ferroelectric thin films [J]. *J. Appl Phys.*, 2005, **97**(10): 106106—3.
- [4] Boivin J C, Mairesse G. Recent material developments in fast oxide ion conductors [J]. *Chem Mater.*, 1998, **10**(10): 2870—2888.
- [5] Lee C K, West A R. Thermal behaviour and polymorphism of BIMEVOX oxide ion conductors including the new materials: $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$; M; M = La, Y, Mg, B [J]. *Solid State Ionics*, 1996, **86—88**: 235—239.
- [6] Watanabe A, Das K. Time-dependent degradation due to the gradual phase change in BICUVOX and BICOVOX oxide-ion conductors at temperatures below about 500°C [J]. *J. Solid State Chem.*, 2002, **163**: 224—230.
- [7] ZHANG De-Yin, HUANG Da-Gui, LI Jin-Hua, *et al.* Preparation and dielectric properties of LiTaO_3 thin film on the ITO substrate [J]. *J. Infrared Millim Waves* (张德银, 黄大贵, 李金华, 等. ITO 衬底上 LiTaO_3 薄膜的制备与介电特性. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(3): 170—173.
- [8] QIN Su-Mei, TONG Zi-Yang, DENG Hong-Mei, *et al.* Effect of rapid thermal annealing on property of nano- SnO_2 thin film [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (秦苏梅, 童梓洋, 邓红梅, 等. 快速热退火对纳米晶粒 SnO_2 薄膜性质的影响. *红外与毫米波学报*), 2008, **27**(2): 101—104.
- [9] Meng X J, Sun J L, Ye H J. Preparation of highly (100)-oriented metallic LaNiO_3 films on Si substrates by a modified metalorganic decomposition technique [J]. *Appl Surface Sci.*, 2001, **171**: 68—70.
- [10] Tsukada K, Nagahama T, Sohma M, *et al.* Preparation of (001) and (114)-oriented epitaxial thin films of $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ by a coating pyrolysis process [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **425**: 97—102.
- [11] Kumari N, Krupanidhi S B, Varma K B R. Dielectric, impedance and ferroelectric characteristics of c -oriented bismuth vanadate films grown by pulsed laser deposition [J]. *Mater Sci Eng B.*, 2007, **138**: 22—30.
- [12] Nimat R K, Joshia R S, Pawar S H. Temperature dependent conductivity and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ solid electrolyte thin films [J]. *Mater. Sci. Eng. B.*, 2007, **137**: 93—98.
- [13] Sidebottom D L, Green P F, Brow R K. Structural correlations in the ac conductivity of ion-containing glasses side bottom [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1997, **222**: 354—360.
- [14] Steil M C, Fouletier J, Labrune P. BICOVOX; Sintering and grain size dependence of the electrical properties [J]. *J. Eur Ceram Soc.*, 1999, **19**: 815—818.
- [15] Pernot E, Anne M, Baemann, M, *et al.* Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ compounds [J]. *Solid State Ionics*, 1994, **70—71**: 259—263.
- [16] Pirovano C, Steil M C, Capoen E, *et al.* Impedance study of the microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes [J]. *Solid State Ionics*, 2005, **176**: 2079—2083.