

文章编号 1004-924X(2013)12-3050-08

# $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的溶胶凝胶合成及电学特性

李宝让, 杨 洋\*, 杨智伟, 程伟良

(华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

**摘要:**研究了  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的结构、制备和性能。以 Si 作为基体, 采用溶胶凝胶法研究了各种因素: 煅烧温度、保温时间、转速和涂层的数量等对薄膜质量包括表面均方根粗糙度等的影响, 并在此基础上研究了薄膜的电学性能。研究表明: 在  $650\sim 1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$  能够形成  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相, 在  $750\text{ }^\circ\text{C}$  时能够获得  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  含量较少的理想薄膜。研究同时表明: 温度对表面均方根粗糙度影响相对较大。 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜电学性能研究表明: 保温时间有利于  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的低温相变和  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  相的形成, 但是对薄膜电学性能的影响相对较小。采用硝酸镧和二氧化钛作为前驱体, 通过溶胶凝胶法可以制备致密的  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜, 该薄膜制备过程中有中间相  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  产生, 但该相可通过改变前驱体比例、延长保温时间或者提高煅烧温度来消除。

**关键词:**  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜; 溶胶凝胶法; 电子显微镜; 电学性能; 表面粗糙度

**中图分类号:** O484.42      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3788/OPE.20132112.3050

## Synthesis conditions and electric properties of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films prepared by sol-gel technique

LI Bao-rang, YANG Yang\*, YANG Zhi-wei, CHENG Wei-liang

(College of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

\* Corresponding author, E-mail: 75093117@qq.com

**Abstract:** The structures, fabrication and properties of  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films were explored. Depending upon sol-gel fabrication technique, the influence of the spinning parameters, such as annealing temperature, holding time, rotating speed and the number of coating layers on the micro-structure including surface roughness was investigated systematically. Then the electrical properties of the  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  films deposited on Si substrates were researched to optimize the parameters for the growth of  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  films. The investigation reveals that the annealing temperature no less than  $750\text{ }^\circ\text{C}$  is necessary to obtain an optimal thin film containing less amount of  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$ , which is formed at temperature arranging from  $650\text{ }^\circ\text{C}$  to  $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ . Meanwhile, the studies also indicate that the calcination temperature shows a great influence on the surface roughness. Further analysis on electric properties suggests that the holding time is benefit to both the low temperature phase transition of  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and the formation of  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  phase, but it has little effect on the electrical properties of the film. With Lu

收稿日期: 2013-06-17; 修订日期: 2013-08-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51201064); 北京市自然科学基金资助项目 (No. 3132017)

(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> as precursors, high densified Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> film containing less amounts of Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase can be prepared successfully via sol-gel route, and the less amounts of Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> phase can be eliminated by increasing the calcination temperature, prolonging the holding time or adjusting the ratio of Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> to TiO.

**Key words:** Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films; sol-gel method; electron microscopy; electric property; surface roughness

## 1 引 言

具有烧绿石结构的复合氧化物材料如 A<sub>2+x</sub>B<sub>2-x</sub>O<sub>7-δ</sub> (A=Sm-Lu; B=Ti, Zr, Hf; x=0-0.67) 在高温氧离子电导率方面可与 ZrO<sub>2</sub> 和 8~12 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相当,因而受到了人们的广泛关注。在烧绿石系列材料中, A<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7-δ</sub> (A=Er~Lu, x=0~0.096) 和 HO<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7-δ</sub> (x=0.48~0.67) 两类钛酸盐具有高氧离子电导率的性能优势,它们在 800 °C 时氧离子电导率可以达到 1.4×10<sup>-2</sup> S/cm。其中, Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的氧离子电导率最高。此外, Lu<sub>2+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>7-x/2</sub> (x=0.072~0.4) 在很宽的温度范围内(如 1 400~17 00 °C) 具有离子电导行为<sup>[1]</sup>。目前,关于 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 化合物的研究多集中在它的块体材料上。制备块体材料所需的粉体材料的传统制备过程为共同沉淀、机械活化、冲击波处理和固相反应合成<sup>[2]</sup>。最近有研究表明:透明的 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷能够通过放电等离子烧结 (SPS) 技术合成,由于它具有较高的密度和折射率,因而被广泛应用于光学成像领域<sup>[3]</sup>。近年来,随着纳米技术的发展,一维纳米材料的合成和应用逐渐成为材料领域的研究热点,人们已经成功制得 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 纳米线、纳米棒等纳米材料<sup>[4-5]</sup>。Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜最先由 Tung-Ming Pan 等人报道,他们采用共溅射的方法成功制备出 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜,并在自行设计的 EIS (Electrolyte Insulator Semiconductor) 装置上研究了 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜对 pH 值的敏感度<sup>[6]</sup>。

在所有合成薄膜的技术中,溶胶凝胶具有成分可控、产物形貌均一且纯度较高、操作简单等优点;同时该技术制备薄膜时,薄膜是从一种前驱物溶液中沉积出来,所以没有具有挥发性的有毒组分,并且能够大面积地覆盖在不规则的几何形状

上<sup>[7]</sup>。尽管如此,截至目前为止,国内外并没有利用溶胶凝胶方法来合成 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜的相关报道。因此,本文采用溶胶凝胶前驱体制备了 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜,并就其制备工艺做了初步研究,同时也系统地研究了包括煅烧温度、保温时间、转速和涂层数量等因素对 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜性能的影响。

## 2 实验方法

图 1 为合成 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜的整个实验过程。镨的前驱体溶液由 0.05 mol 硝酸镨,40 mL 无水乙醇和去离子水配制而成。钛的前驱体溶液由 0.05 mol 钛酸四丁酯和 30 mL 无水乙醇配置而成。在室温下将 Lu-Ti 前驱体溶液混合并且在不同的时间下进行搅拌,获得最终的 Lu-Ti 前驱体混合溶液后,在室温下通过旋涂法在硅基底上制备薄膜,转速为 1 500~4 000 r/min。

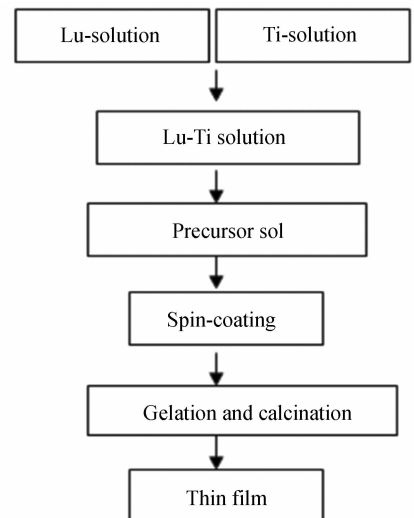


图 1 溶胶凝胶法合成 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜原理图  
Fig. 1 Schematic procedures for preparation of Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin film by sol-gel processing

所制备的薄膜首先在 80 °C 进行热处理,然后在 650~1 050 °C 的温度条件下进行煅烧。另一方面,为了研究保温时间对薄膜性质的影响,本文选取 10~240 min 的时间区间进行保温处理。采用日本 JOEL 公司 SM-6700 型扫描电镜观察样品形貌,采用原子力显微镜(SPA-300HV)测量并确定薄膜的表面粗糙度,采用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析样品的物相和结构。薄膜的导电性和介电性分别采用 Loresta 三菱 MCP-T600 方阻仪和安捷伦科技公司的 4294A 阻抗分析仪进行分析测量,以上实验仪器均由清华大学提供。

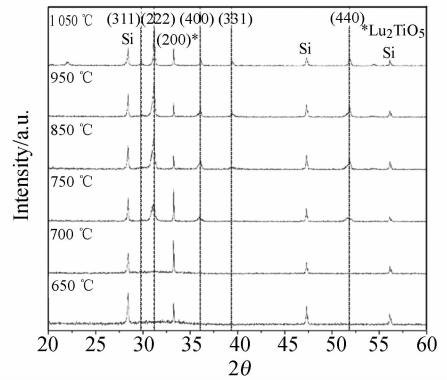
### 3 研究结果和讨论

#### 3.1 $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的形成研究

图 2(a)为不同温度条件下煅烧获得的试样的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图 2(a)可知,在煅烧温度为 650 °C 时,衍射峰除了 Si 的(111)峰位外,只能观察到一个强度相对比较弱的  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  的(200)峰位,由此表明在此温度下薄膜相主要是  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  相。当温度升高到 750 °C 时, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相开始形成,并且随着温度的增加, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的含量也随之增加。到 1 050 °C 时,XRD 衍射峰的所有晶面都与标准卡 JCPDS No. 23-0375 相对应,但还有少量残余的  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  相。此外,(222)衍射峰的半宽高随着温度的增加会减少,衍射峰锐化逐渐明显,这说明产物的结晶良好,同时也表明温度是晶相控制的重要手段。研究表明:萤石-烧绿石结构相变会伴随着 16d(1/2, 1/2, 1/2)和 16c(0,0,0)位置上阳离子的有序化以及沿 X 轴上的 48f 氧取代。转变过后,XRD 衍射峰会出现额外的(111), (311), (331)等晶面<sup>[8]</sup>。图 2(a)中在 850 °C 以上开始出现(311)和(331)峰,说明较低温度下会发生萤石结构和烧绿石结构的转变。

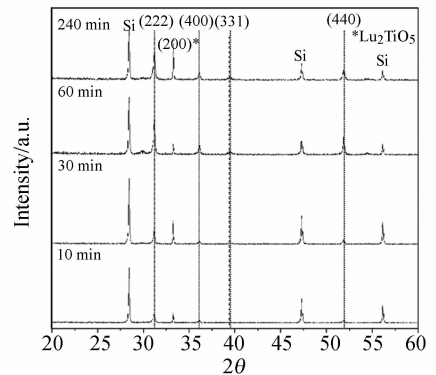
图 2(b)为保温时间(10~240 min)对  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  产物形成的影响,煅烧温度为 850 °C。选择煅烧温度为 850 °C 的主要原因是由于在该温度下  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜晶化状态良好;另一方面温度过高可能导致膜体质量下降。图 2(b)表明:随着保温时间的延长, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  的含量也在逐渐增多。除了能观察到  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  (200)晶面的衍射峰,还能看到  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (222)、(400)

和(440)晶面的衍射峰。此外,(331)晶面的衍射峰随着保温时间的延长逐渐增强,尤其当保温时间超过 60 min 时变化更加明显。上述现象表明,保温时间对于低温相的转变有很大的影响,延长保温时间有利于萤石结构向烧绿石结构的转变。



(a) 不同煅烧温度下在硅基体上沉积  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的 XRD

(a) XRD patterns of  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  film deposited on Si substrate at different annealing temperatures



(b) 不同保温时间下在硅基体上沉积  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的 XRD

(b) XRD patterns of  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  film deposited on Si substrate holding for different minutes

图 2  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  film

为了更清晰地表述煅烧温度和保温时间对  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相形成的影响,利用公式计算出不同反应条件下获得的产物中  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相的含量。相含量的计算公式为:

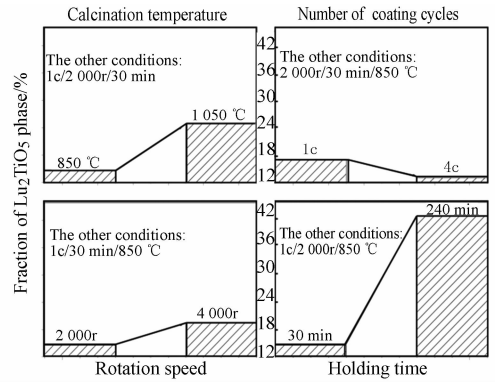
$$R(\%) = \frac{\sum I_{\text{LTO}(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}}, \quad (1)$$

其中: $I_{\text{LTO}(hkl)}$  为  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相的衍射峰强度; $I_{(hkl)}$

为所有衍射峰位的衍射峰强度。

Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相含量与煅烧温度和保温时间的关系曲线分别如图 3(a)和(b)所示。从图 3(a)中可以清晰地看到, Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相含量随着煅烧温度的提高而减少。图 3(b)表明, 初始阶段 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相含量会因为 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相的突然增多而急剧减少, 保温 30 min 左右相含量达到最低值, 之后随着保温时间的延长 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相含量会逐渐增多。由图 3(b)可知, 制备 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜的最佳保温时间不能高于 60 min。

与烧绿石结构相似的 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相在氧传输通道的数量上与 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相有很大的不同, 前者主要是通过 48f 和 8a 的一些缺陷实现氧离子传输。所以, Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相的含量会影响 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的电学特性, 这也使得研究 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相的形成具有重要的意义。图3(c)为不同因素对Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>

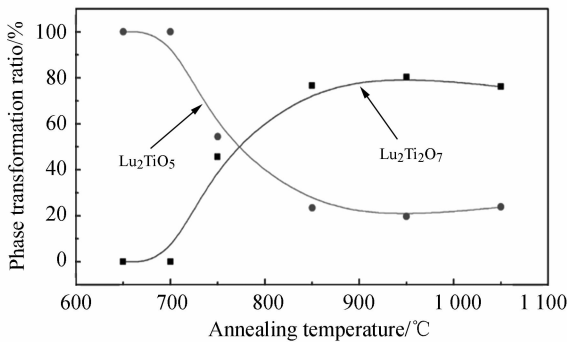


(c) 不同工艺条件与相转化率之间的关系

(c) Dependence of phase transformation ratio on spinning parameters

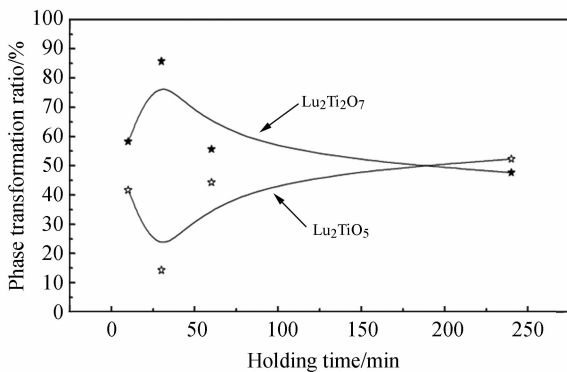
图 3 制备参数对相转化率的影响

Fig. 3 Effect of preparation parameters on phase transformation ratio



(a) 煅烧温度与相转化率之间的关系

(a) Dependence of phase transformation ratio on annealing temperature



(b) 保温时间与相转化率之间的关系

(b) Dependence of phase transformation ratio on holding time

相摩尔分数的影响。从图中很容易看出:除了镀膜次数外,其余的影响因素都有利于 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相的形成。

综上所述, Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相的形成与冷却速率密切相关。快速淬火能够阻止阳离子的有序化和烧绿石微相畴的形成。对于块体材料来说, 温度升高后通常采用随炉冷却, 因此有利于 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相形成<sup>[9]</sup>, 这与本文的研究结果一致。

Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 的晶胞体积大约是 125 (10<sup>6</sup>/m<sup>3</sup>), 而 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的晶胞体积接近 1 006 (10<sup>6</sup>/m<sup>3</sup>)。此外, Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相的一个典型特点是有序相向无序相转变所需要的能量相当低, 只有 10 kJ/mol。所以, 随着温度的升高, 这种物质相会以微相畴的形式镶嵌在具有萤石结构或烧绿石结构的 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基体内, 这种微相畴的大小随温度变化<sup>[9]</sup>。

由图 2(b)的 XRD 结果可知, 延长保温时间有利于 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 微相畴的形成。随着 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 微相畴的生长, (222) 晶面的衍射峰强度也在逐渐增强, 这个现象还出现在图 2(a)的 650~750 °C 温度上。

当采用溶胶凝胶法合成 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 时, 产物中会存在少量的 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相。其化学反应为:



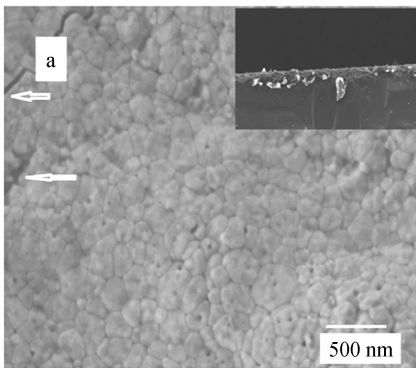
显然, 从公式 (2) 可以很容易地推断出 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 是 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相合成过程中的中间相。

如果增加  $\text{TiO}_2$  或是提供足够的氧气,又或是提高煅烧的温度都能减少  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  中间相的形成<sup>[3,6]</sup>。另一方面,根据化学反应式(2),上述 XRD 图谱应该存在  $\text{TiO}_2$  的衍射峰,但是在图 2 (a)和(b)中并不存在,其原因可能是实验使用的 XRD 检测设备检测精度过低,所以需要进一步研究  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  和  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相之间的关系。

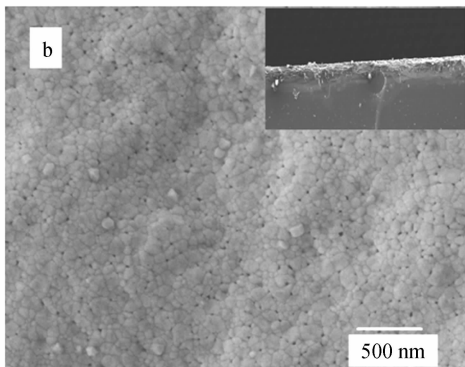
### 3.2 不同条件下薄膜表面形貌的研究

前面的研究结果表明,要获得理想的  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜,必须满足一定的煅烧温度和保温时间。除了以上两个影响因素外,旋转速度、涂层数量等参数也会对薄膜的表面质量产生一定的影响,所以还需要对这些工艺参数进行深入地研究。图 4 为不同条件下,  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜表面形貌的扫描照片。其中,插图均为相同条件下薄膜的横截面形貌。

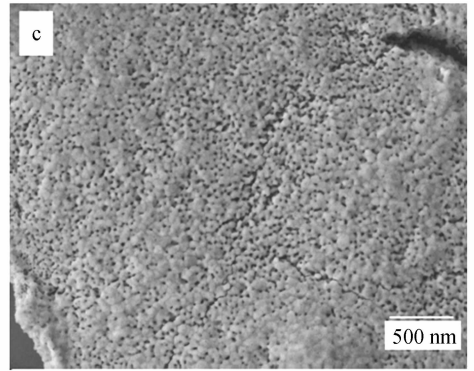
对比图 4(a)和(b)可知,煅烧温度是评价薄膜质量的一个重要参数,除此之外,延长保温时间也能够明显增大晶粒的尺寸。图 4(b)显示出  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相结晶度良好,颗粒细小均匀,而图 4 (d)中晶粒尺寸的大约在  $100\sim 200\text{nm}$ 。上述结



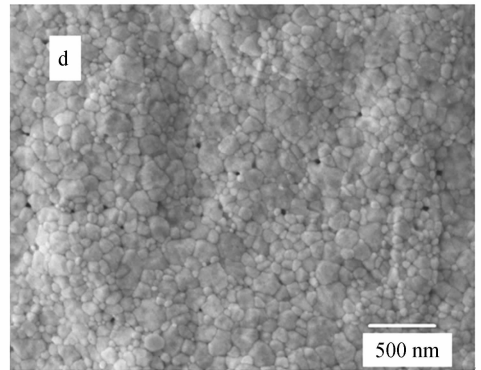
(a) 1 c-2 500 r-30 min-1 050 °C



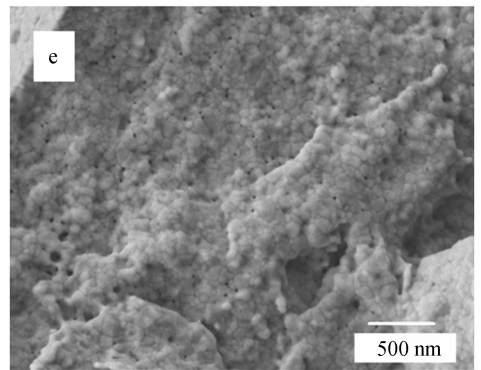
(b) 1 c-2 500 r-30 min-850 °C



(c) 1 c-4 000 r-30 min-850 °C



(d) 1 c-2 500 r-4 h-850 °C



(e) 4 c-2 500 r-30 min-850 °C

图 4 不同条件下薄膜样品表面形貌的 SEM 图像  
Fig. 4 SEM micrographs of surface morphology of thin films prepared in various conditions

果与文献[10]的描述基本一致,升高煅烧温度和延长保温时间会导致物相之间的转变,同时促进纳米晶粒长大和数量增加。图 4(b)和(c)所示为旋转速度对薄膜表面质量的影响。在本次试验中,旋转速度在  $1\ 500\sim 4\ 000\text{ r/min}$ 。改变转速是获得可控离心力的一个有效方法。在可控离心

力的帮助下,旋转的溶液能够均匀地涂抹在基体表面。所以,合适的离心力能够减少薄膜的厚度,并且有利于晶粒的结晶化和生长。但过快的转速会导致薄膜表面产生裂纹,这种现象是由增加转速使得离心力增大所致。当转速产生的离心力超过前驱体构成成分之间产生的结合力时就会形成裂纹,因此要获得质量高的薄膜,必须把转速控制在一个合适的范围内。当涂层数量过多,如增加到 4 层的时候,薄膜表面会出现岛状的形貌,如图 4(e)所示。这一现象说明,基体上涂层过多就会出现起伏形貌。此时很难精确地测量薄膜厚度,同时也很难获得高质量和均匀的薄膜表面。

图 5 为不同工艺条件下获得的以硅作为基体的 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜表面的均方根粗糙度。从图 5(a)可以看到,转速越高,表面均方根粗糙度越低(2 μm×2 μm),薄膜表面趋于平滑,生成的薄膜越薄、越均匀,这是因为高转速产生的大离心力很容易使得粗糙的表面变得平滑。从图 5(b)中可以看到,随着涂层数量的增加,薄膜表面的均方根粗糙度也随之增加,这一现象可能是由于涂层数量的不同所致。为了进一步解释上述原因,图 5(b)中插入了相关的 SEM 图像。图 5(b)(1c)所示的是 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜的第一层,可以清楚地看到薄膜表面存在大量的孔洞;当溶胶沉积到第二层时,液体会流向这些孔洞并且将它们填满,同时会形成不同程度的凹凸,这会增加第二层薄膜表面的均方根粗糙度(见图 5(b)(2c));继续增加涂

层的数量,会使样品的凹凸更加明显,表面出现岛状形貌(如图 5(b)(3c),图 4(e)所示)。因此,涂层数量越多,越能增强溶液沉积后表面的均方根粗糙度。从图 5(c)中可以看到,煅烧温度从 600 °C 升高到 1 050 °C 时,薄膜表面的均方根粗糙度从 Ra=3 nm 增加到 Ra=10 nm,这可能是由高温煅烧增加了镨、钛、氧的自扩散作用所致,也可能是因为高温环境增强了晶粒间的团聚作用。以上表明:相对于其它工艺参数来说,煅烧温度对薄膜表面的均方根粗糙度的影响最为显著。

### 3.3 电学特性

图 6 为不同条件下薄膜样品的电导体。图 6(a)和(c)表明:煅烧温度对 Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜的导电率的影响很大,而保温时间的影响并不显著。升高温度有助于提高晶化程度,而且能够明显减少 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 的含量(Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 的导电率比较低)<sup>[9]</sup>。延长保温时间同样有助于改善晶化的程度<sup>[11]</sup>,但是随着保温时间的延长,Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 的含量却在逐渐增多,这些增加的 Lu<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 通常聚集在晶界上,因此会降低材料总的导电率<sup>[9]</sup>。所以总体来说,薄膜的导电率基本保持不变。在离心力的作用下,大的转速会使薄膜变得很薄,薄膜越薄自由电子就会越少;而且转速越大就越容易形成裂纹(图 4),裂纹也会增加晶界的散射作用。以上这些因素会导致导电率随转速的增加而减小,如图 6(b)所示。涂层数量的增加也不利于材

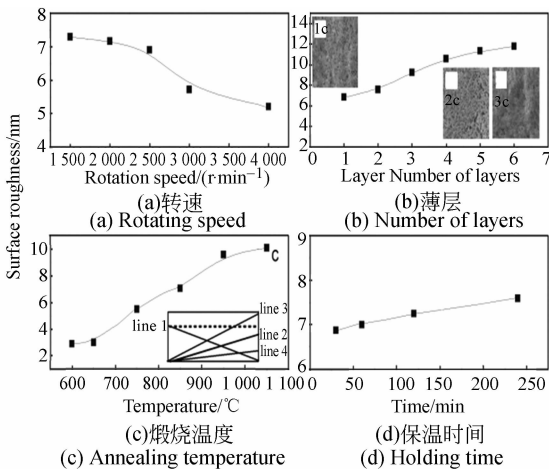


图 5 不同条件下样品的表面粗糙度

Fig. 5 Surface roughness of thin films prepared with different variables

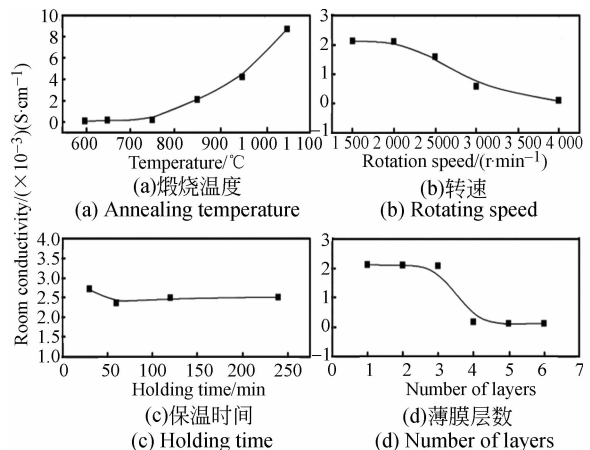


图 6 不同条件下样品的电导率

Fig. 6 Room conductivity of thin films prepared with different variables

料的导电(图6(d)),当涂层数量达到4时,薄膜的导电率只有  $0.164 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,远远小于涂层数量少于4时的电导率。在薄膜合成的过程中,表面形成的孔洞和岛状形貌会对自由电子在晶粒间的传输产生一定的阻碍作用,并且随着涂层数量的增加电子散射作用也会加强<sup>[12]</sup>。所以,图6(d)中导电率的逐渐降低与增加涂层数量所导致的表面均方根粗糙度的变化有密切联系。

图7所示为  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜在不同温度下电导率的变化情况。由图可知,低温合成导致电导率的急速下降。此外,这些曲线在  $300 \sim 1\ 100 \text{ }^\circ\text{C}$

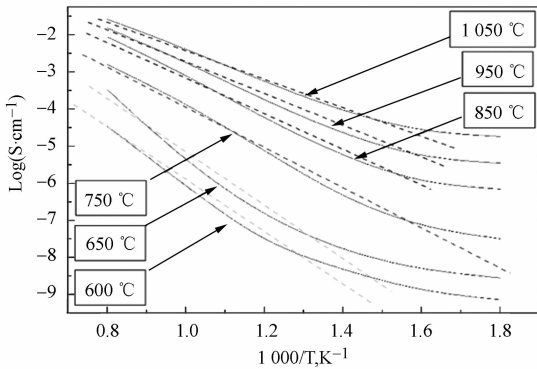


图7 不同温度下  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜电导率的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 7 Arrhenius plots of conductivity for  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films prepared at different temperatures

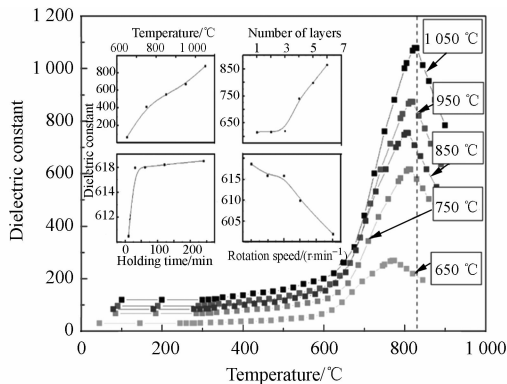


图8 不同温度下样品的介电特性,频率 100 kHz

Fig. 8 Dielectric behaviors of thin film at different temperatures with 100 kHz

符合阿伦尼乌斯模型。合成的薄膜在低于  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  的活化能要比大于  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  时的高,这种现象是由于  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  相的形成所致。因为在低于  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  时只有  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  相的生成,如图2所示。进一步研究表明,延长保温时间和增加转速都能够增加活化能的值,这也进一步证明了活化能的变化与  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$  相的形成有关。

薄膜在不同温度下的介电常数变化如图8所示。随着温度的降低,薄膜在介电常数最大值处的曲线明显向左移动。图8中插入的曲线列出了介电常数在最大值处的影响参数。从图中很容易看出,除了煅烧温度,涂层数量是提高介电常数的另一个重要条件。这一结果与文献<sup>[13]</sup>的结果一致。

## 4 结论

本文系统地研究了溶胶凝胶制备  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜过程中的旋涂工艺条件煅烧温度、保温时间、转速和涂层数量,以及这些因素对  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  结构,膜体表面的均方根粗糙度和电学性质的影响。研究表明,随着温度的升高,薄膜表面晶粒的大量结晶和缺陷的减少在很大程度上改善了材料的电学特性;但是温度的升高会增加薄膜表面的粗糙度,降低薄膜的质量。此外,即使温度升高到  $1\ 050 \text{ }^\circ\text{C}$ ,也会不可避免地生成少量的中间相  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$ 。保温时间的延长也会生成  $\text{Lu}_2\text{TiO}_5$ ,但是与温度相比,保温时间对  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜电学性质的影响比较小。转速和涂层数量都对薄膜表面的粗糙度和电学性质有很大的影响,提高转速和增加涂层数量都会降低材料的电导率。增加涂层数量对薄膜表面的粗糙度有显著的影响,同时高的转速还会导致薄膜表面裂纹的形成;但涂层数量的增加所导致的薄膜厚度增加能够明显地提高介电常数。本研究为  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的应用奠定了理论基础。

## 参考文献:

[1] LI Y H, UBERUAGA B P, JIANG C, et al.. Role

of antisite disorder on preamorphization swelling in titanate pyrochlores [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(19):195504-195508.

- [2] SHLYAKHTINA A V, SHCHERBAKOVA L G. Polymorphism and high-temperature conductivity of Ln<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf) pyrochlores [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1): 200-204.
- [3] LI Q A, AKIHIKO I, TAKASHI G. Effects of sintering and annealing temperature on fabrication of transparent Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by spark plasma sintering [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(11): 3851-3855.
- [4] LI B R, CHANG H B, GAO H, *et al.*. Synthesis of Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nano-rods from molten salt with two step calcinations [J]. *Materials Letters*, 2012, 79(15): 219-221.
- [5] LI B R, GAO H, GUO Y Q, *et al.*. Synthesis and thermal properties of Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nano-wires [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14(12): 4168-4172.
- [6] PAN T M, CHANG K Y, LIN C W, *et al.*. Label-free detection of DNA using Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> electrolyte-insulator-semiconductors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(4): 1358-1363.
- [7] WANG Z H, KALE G M, GHADIRI M. Sol-gel production of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> nanopowders using sucrose and pectin as organic precursors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(9): 2863-2868.
- [8] SHLYAKHTINA A V, MOSUNOV A V, STEFANOVICH S Y, *et al.*. Ionic conductivity in the Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system [J]. *Inorganic Materials*, 2005, 41(3): 264-271.
- [9] SHLYAKHTINA A V, BELOV D A, STEFANOVICH S Y, *et al.*. Oxygen ion conductivity of (Yb<sub>0.9-x</sub>Tb<sub>x</sub>Ca<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - δ solid solutions [J]. *Inorganic Materials*, 2012, 48(11): 1126-1130.
- [10] YANG Y G, MA H L, XUE C S, *et al.*. Preparation and structural properties for GaN films grown on Si (1 1 1) by annealing [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 193(1): 254-260.
- [11] LI B R, GAO H, LIU J P, *et al.*. Synthesis of Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nano-powders by salt modified sol-gel process [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(7): 5453-5459.
- [12] KOBAYASHI S, NISHI Y, SARASWAT K C. Effect of isochronal hydrogen annealing on surface roughness and threading dislocation density of epitaxial Ge films grown on Si [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(6): S136-S139.
- [13] IAN L, SOTTOS N R. Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(8): 3941-3949.

#### 作者简介:



杨 洋(1987—),女,新疆石河子人,硕士研究生,研究方向为材料学。E-mail: 75093117@qq.com



杨智伟(1989—),男,四川人,本科,2012年于华北电力大学获得学士学位,研究方向为材料科学与工程。E-mail: zwyang.ncepu@gmail.com



程伟良(1963—),男,山西人,博士,教授,2005年于华北电力大学获得博士学位,主要从事电厂脱硫脱硝材料开发方面的研究。E-mail: cheng\_w\_l@sohu.com

#### 导师简介:



李宝让(1968—),男,吉林公主岭人,博士,副教授,2004年于清华大学获得博士学位,主要从事纳米材料合成和器件领域的研究。E-mail: libaorang@tsinghua.org.cn