

doi: 10.3969/j.issn.1000-0364.2018.06.012

退火处理对磁控溅射制备 LaCoO_3 薄膜性能的影响

包秀丽¹, 张亮², 蔡云萍²

(1. 长江师范学院凝聚态物理研究所 重庆 408100; 厦门大学物理科学与技术学院 厦门 361005;
2. 厦门大学物理科学与技术学院 厦门 361005)

摘要: 采用磁控溅射法在硅衬底上制备了 LaCoO_3 (LCO) 薄膜, 研究了退火温度对 LCO 薄膜组织结构、表面形貌及热电特性的影响, 并利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜 (AFM)、激光导热仪等对 LCO 薄膜的晶体结构、表面形貌、热扩散系数等进行测量与表征. 结果表明: 退火温度对 LCO 薄膜的结晶度、晶粒尺寸和薄膜表面形貌都有较大影响; 退火前后 LCO 薄膜的热扩散系数都随温度的升高而减小, 且变化速率逐渐减缓; LCO 薄膜的热扩散系数随退火温度的升高先增大后减小. LCO 薄膜经过 700℃ 退火后得到最佳的综合性能, 其薄膜表面致密、平整, 结晶质量最好, 热扩散系数最小, 热电性能最好.

关键词: LaCoO_3 薄膜; 磁控溅射; 退火温度; 热电特性

中图分类号: O469 文献标识码: A 文章编号: 1000-0364(2018)06-0958-05

Influence of annealing treatment on properties of LaCoO_3 thin films deposited by RF magnetron sputtering

BAO Xiu-Li¹, ZHANG Liang², CAI Yun-Ping²

(1. Institute of Condensed Matter Physics, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China; College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Effects of annealing temperature on microstructure, surface morphology and thermoelectric properties of LaCoO_3 (LCO) thin films prepared by magnetron sputtering system on Si substrate were studied. The crystal structure, surface morphology and thermal diffusion coefficient of the LCO thin films were measured and characterized by the use of X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and laser thermal conductivity meter (LFA). The results show that the annealing temperature has a great effect on the degree of crystallinity, crystalline grain dimension and thermal face coefficient of LCO thin film. Before and after annealing, the thermal diffusion coefficient of LCO thin films decreases with the increase of temperature, and the rate of change gradually slows down; The thermal diffusion coefficient of LCO thin film increases first and then decreases with the increase of annealing temperature. After annealing at 700 degrees, LCO thin film has the best comprehensive capacity and its film surface is dense, smooth. And also, the crystallization and thermoelectric properties are the best and the thermal diffusion coefficient is the minimum.

Key words: LaCoO_3 thin films; Magnetron sputtering system; Annealing temperature; Thermoelectric properties

1 引言

随着社会的发展, 全球对能源的需求量日益

增加, 环保压力显著增大, 迫切需要寻找到新型绿色的能源来代替传统的化石燃料^[1]. 热电材料是一种可以实现热能和电能之间直接相互转换的

收稿日期: 2017-09-05

基金项目: 重庆市教委科技项目 (KJ131319)

作者简介: 包秀丽 (1977—), 女, 硕士, 副教授, 主要从事半导体材料结构分析和性能等方面的研究. E-mail: baoxli@126.com

功能材料,对于废热的回收利用和解决能源问题具有重要的意义。

氧化物热电材料是近几十年新兴的一种热电材料体系,因具有高温性能稳定、成本低、无毒无污染、使用寿命长等优点,广泛用在氧化气氛、高温环境热电发电领域^[2,3]。热电材料的性能常采用无量纲热电优值 ZT 来衡量,并定 $ZT = (S^2/\rho k) T$ ^[4,5],其中 S 、 ρ 、 k 、 T 分别是材料的塞贝克系数、材料的电阻率、材料的热导率和绝对温度。然而氧化物热电材料因具有相对大的热导率 k ,导致了氧化物热电材料较传统的合金热电材料效率低^[6-8]。例如:空穴掺杂 LaCoO₃ 的 S^2/ρ 非常大,但它因有高的热导率,热电性能反而较差^[9]。因此在保证 S^2/ρ 不变,减低热导率,从而提高热电性能是至关重要的,而研究与热导率 k 相关的热扩散系数尤为重要。

钙钛矿结构 LaCoO₃ 由于具有高的塞贝克系数 S (室温下,塞贝克系数等于 600 μ V/K) 被广泛用作热电材料^[10-12]。对 LaCoO₃ 材料来说,控制 LaCoO₃ 材料的微观结构,降低热扩散系数、晶格热导率和提高热电效率,必须降低烧结温度^[13]。目前制备 LaCoO₃ 热电材料的方法有:微波固相分解法^[14]、溶胶-凝胶法^[15]、共沉淀法^[16,17]和烧结法^[18]等,这些方法的烧结温度都较高,不利于提高 LaCoO₃ 材料的热电性能。到目前为止,笔者未见磁控溅射法制备 LaCoO₃ 薄膜。而磁控溅射法因具有装置性能稳定、操作方便、工艺容易控制、重复性好,可实现低温沉积、清洁污染性小、均匀沉积区大以及易于实现工业化大规模生产等优势得到了非常广泛的应用。本文通过 JC500-3/D 磁控溅射镀膜机在硅基底上沉积了高质量的 LCO 薄膜,在其他溅射工艺条件不变的情况下,研究了退火温度对 LCO 薄膜晶体结构、表面形貌及热电性能的影响。

2 实验

2.1 LaCoO₃薄膜材料的制备

采用 JC500-3/D 磁控溅射镀膜机,在 Si 衬底,100 $^{\circ}$ C 温度条件下制备 LaCoO₃ 薄膜。溅射生长采用的靶源为高纯 LaCoO₃ 陶瓷靶(99.99%),生长室的本底气压小于 3×10^{-3} Pa,溅射气体为高纯 Ar 气(99.999%),溅射时间为 60 min,溅射功率为 200 W,靶和基底间距为 8 cm。薄膜溅

射生长前,对衬底 Si 基片,首先用乙醇超声波清洗 20 分钟,去离子水超声波清洗 5 分钟,接着用浓度为 2.5% HF 溶液对衬底漂洗 3 分钟,去除表面的氧化层,然后用去离子水超声波清洗 5 分钟两次,最后基片自然晾干。在以上条件下生长厚度约为 400 nm 的 LaCoO₃ 薄膜,作为本文实验的初始样品。将所制备的 LaCoO₃ 薄膜置于高真空中,分别进行 200、400、500、600、700、900 和 1100 $^{\circ}$ C 温度退火 60 min。退火时,升温速率控制在 10 $^{\circ}$ C/min;保温后,随炉冷却,冷却速率约 10 $^{\circ}$ C/min。

2.2 性能测试

荷兰帕纳科公司 Xpert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪对薄膜样品进行晶体结构分析。薄膜的形貌用俄罗斯 NT-MDT Solver Pro 原子力显微镜(AFM)进行观察。采用激光脉冲法测量 LaCoO₃ 薄膜的热扩散系数,测量的仪器是德国耐驰公司生产的闪光热导仪 LFA 457,测试温度范围为 50~700 $^{\circ}$ C。所测试的样品有未退火、400 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C 和 700 $^{\circ}$ C 四种薄膜,其尺寸分别为 10 mm \times 10 mm \times 0.508 mm、10 mm \times 10 mm \times 0.512 mm、10 mm \times 10 mm \times 0.507 mm 和 10 mm \times 10 mm \times 0.510 mm。测试过程中样品的四周涂以石墨,激光从加热面(正面)入射,背面用 InSb 探测器来测定晶体温度的变化,为防止石墨的氧化,测量过程中通入保护气体以防止石墨的氧化。

3 结果和分析

3.1 退火温度对薄膜晶体结构的影响

根据衍射峰可以评价长程或周期性材料的结构有序或无序。图 1 给出 LaCoO₃ 薄膜样品经过不同温度退火后的 XRD 衍射图谱。对照 LaCoO₃ 薄膜衍射的标准峰位(JCPDS: 48-0123)可以得到所制备 LaCoO₃ 薄膜是菱面体的钙钛矿结构。未退火和 200、400 $^{\circ}$ C 温度下退火的 LaCoO₃ 薄膜未见衍射峰,LaCoO₃ 薄膜呈现非晶结构,表明 LaCoO₃ 薄膜的结构无序或未定型。但是退火温度的进一步升高,薄膜中的原子能够获得更多的能量,从而有机会达到晶面择优取向一致性较高的位置,薄膜结晶程度趋于改善。因此当退火温度达到 500 $^{\circ}$ C 时,LaCoO₃ 薄膜的特征峰出现,强度较小,表明样品从无定形到结晶的转变。当退火温度达到 600 $^{\circ}$ C 时,500 $^{\circ}$ C 的最强峰一分为二,样品表现较好的钙钛矿菱面体结构。随着退火温度的进

一步升高,斜方六面体结构的衍射峰的强度先增加后减小,当退火温度达到 1100 °C 时,出现了少许强度较小的衍射峰,结晶较差.最近,其他研究小组已经报道不同方法合成 LaCoO_3 , 焙烧温度都在 600 °C 或 700 °C 才出现 LaCoO_3 特征峰^[19-21].

不同退火温度下的 LaCoO_3 薄膜的 XRD 主峰半峰高 (FWHM) 略有不同,随着退火温度的增加, LaCoO_3 薄膜的 XRD 的半峰高 (FWHM) 逐渐减小. 根据谢乐公式^[22], 可推测样品晶粒增大, 因此退火温度的升高可提高样品的结晶度和促进样品晶粒的增大. 另一方面, 退火温度的继续升高导致 LaCoO_3 薄膜样品的结晶退化, 但晶粒继续增大. 样品的结晶变化和晶粒的增大可能由于样品热分解, 然后去吸附导致的. 可见, 退火温度对薄膜的结晶度和晶粒尺寸都有较大影响.

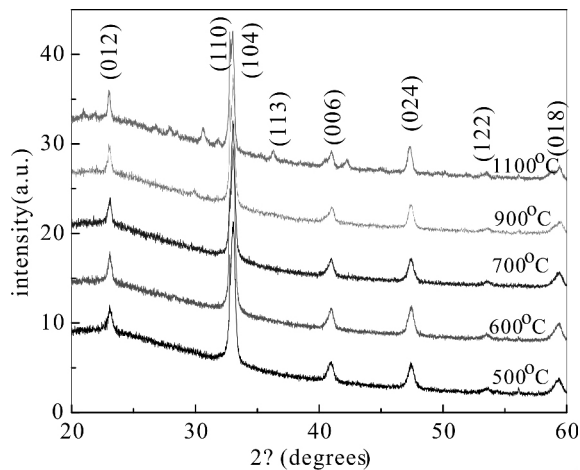


图1 不同温度退火后 LaCoO_3 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of LaCoO_3 thin films under different annealing temperatures

3.2 退火温度对薄膜表面形貌的影响

图2为 LaCoO_3 薄膜在不同退火温度下热处理 60min 后的 AFM 表面形貌. 由图可见, 400 °C 退火时, 薄膜颗粒结晶非常差, 并且可能由于热诱导而出现不明显纹沟; 正因为不明显纹沟, 薄膜表面较粗糙 (RMS 为 0.80 nm); 在退火 500 °C 时, 由于晶界速度 (凝聚) 加剧, 薄膜表面出现网状晶界, 这时薄膜晶界 (凝聚) 速度大于薄膜结晶速度, 薄膜表面更加粗糙 (RMS 为 8.01 nm). 随着退火温度继续升高, 由于薄膜中的原子获得了更多的能量, 这时薄膜晶界 (凝聚) 速度明显小于薄膜结晶速度, 表面粗糙度减低, 在退火 700 °C 时, RMS 为 3.46 nm. 但是随着退火温度的继续升高, 可能由于温度的升高使薄膜产生缺陷, 薄膜出现

较多小孔, 这时表面粗糙度又增大, 在退火 1100 °C 时, RMS 为 15.80 nm. 因此, 退火温度为 700 °C 时, 薄膜表面致密、平整, 结晶质量最好.

3.3 不同退火温度下薄膜热扩散性质的研究

图3是 LaCoO_3 薄膜在退火前后热扩散系数图. 由图3可知, 退火前后热扩散系数随着温度的变化趋势相同, 都随温度的升高而减小, 且变化速率逐渐减缓; 并且薄膜材料的热扩散系数仅在低温时受退火温度影响较大, 温度达到 300 °C 之后, 退火温度对材料的热扩散几乎没有影响.

材料的热扩散系数可由下式表示^[23]:

$$\alpha = \frac{\kappa}{c_v \rho} \quad (1)$$

其中: ρ 为密度; c_v 为定容热容; κ 为热导率.

根据德拜模型^[24],

$$c_v = 3Nk f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (2)$$

其中: $\theta_D = \frac{\hbar\omega}{k}$ 为德拜温度, $f_D = \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3$

$\int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$ 为德拜比热函数,

$x = \frac{\hbar\omega}{kT}$. 当温度较高时, $c_v \approx 3NK$, 当温度

较低时, $c_v = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$

因此 LaCoO_3 薄膜在在低温时热容增加较快, 而随着温度升高, 比热容增加变得缓慢, 到高温时趋于不变. 随着温度升高, LaCoO_3 材料热导率下降, 如图3所示, Sr 掺杂 LaCoO_3 , 温度约高于 30 K, 其热导率随温度升高而减小^[25]. 热容上升, 密度基本不变, 在三者的共同作用之下, LaCoO_3 薄膜材料的热扩散系数随温度而减小, 同时材料热导率随温度升高而降低以及热容随温度升高而增大都是逐渐减缓的过程, 这使材料的热扩散系数的减小也表现为一个逐渐减缓的过程. 退火后 LaCoO_3 薄膜材料的热扩散系数先增大, 后减小, 主要由于 LaCoO_3 薄膜在低温退火时结晶较差, 热扩散系数增大, 但当退火温度升高, 薄膜出现晶界和小孔, 从而影响材料的热传导和热扩散, 使其薄膜材料的热扩散系数减小. 退火在 700 °C 热扩散系数最小, 热电性能最好.

图4是 LCO 热扩散系数和温度的倒数的关系曲线图. 图4验证了 LCO 的热性质基本符合德拜模型关于晶体热扩散系数高温下与温度的倒数成

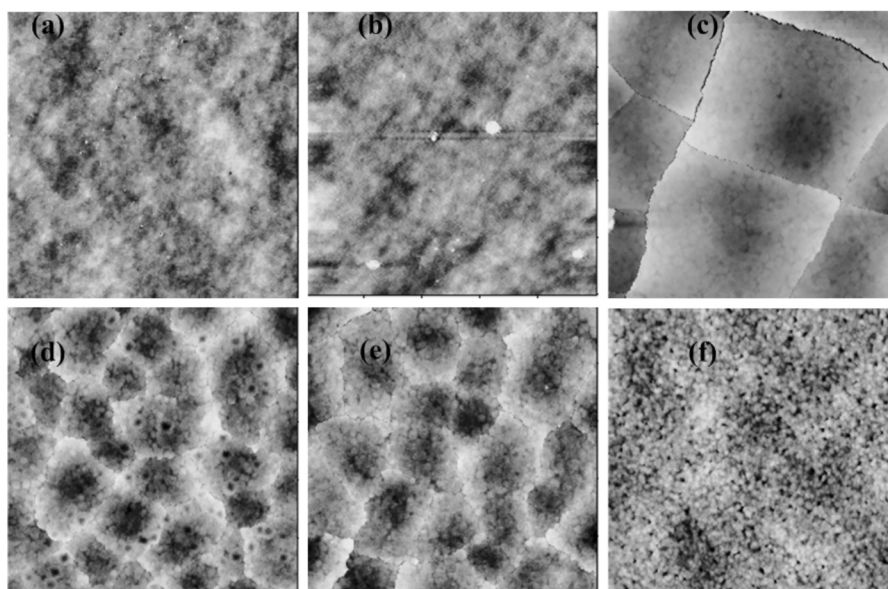


图 2 不同温度退火后的 LaCoO₃ 薄膜的 AFM 照片

Fig. 2 AFM images of LaCoO₃ thin films under different annealing temperatures: (a) as-deposit, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C (f) 1100°C

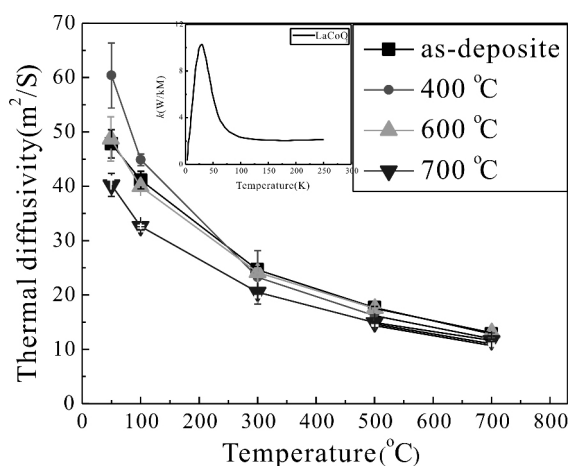


图 3 LaCoO₃ 薄膜退火前后的热扩散系数随温度变化曲线

Fig. 3 The temperature dependence of the thermal diffusivity for as-received and annealed La-CoO₃ thin films.

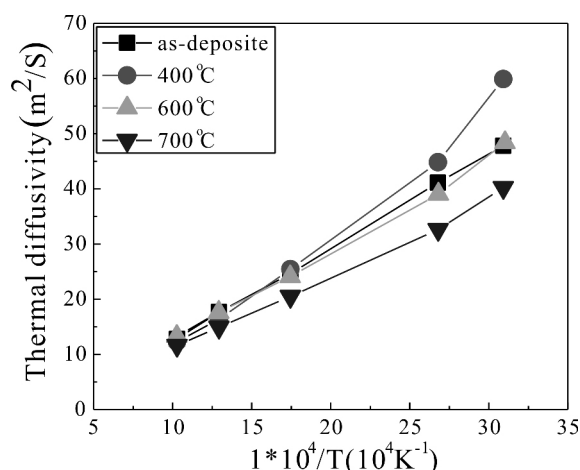


图 4 LaCoO₃ 热扩散系数和温度的倒数 1/T 的线性回归曲线

Fig. 4 Linear regression analysis for the thermal diffusivity and the reciprocal of temperature

正比关系的结论.

4 结 论

采用 LCO 陶瓷靶材为蒸发源, 通过电子束蒸镀方法在硅衬底上沉积 LCO 薄膜, 研究了不同退火温度对 LCO 薄膜热电性能的影响. 结果发现: LCO 在低温和高温退火时, 薄膜结晶较差, 表面较粗糙, 热扩散系数较大; 而 500-700 °C 温度退火有助于改善薄膜的晶体结构和表面形貌, 减小热扩散系数, 增强薄膜材料的热电性能; LCO 薄膜经过 700 °C 退火后得到最佳的综合性能, 其薄

膜表面致密、平整, 结晶质量最好, 热扩散系数最小, 热电性能最好.

参考文献:

- [1] Zhan B, Lan J L, Liu Y Ch, et al. Research Progress of Oxides Thermoelectric Materials [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2014, 29: 237 (in Chinese) [詹斌, 兰金叻, 刘耀春, 等. 氧化物热电材料研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2014, 29: 237]
- [2] Takahata K, Iguchi Y, Tanaka D, et al. Low thermal conductivity of the layered oxide (Na, Ca) Co₂O₄: Another example of a phonon glass and an electron crystal

- [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61: 12551.
- [3] Han C, Li Z, Dou S. Recent progress in thermoelectric materials [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2014, 59: 2073.
- [4] Gerald M S, Jeff S. Thermoelectric materials: new approaches to an old problem [J]. *Phys. Today*, 1997, 50: 42.
- [5] Seetawan T, Amornkitbamrung V, Burinprakhon T, et al. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ [J]. *J. Alloys Comp.*, 2006, 416: 291.
- [6] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, 56: 12685.
- [7] Takahata K, Iguchi Y, Tanaka D, et al. Low thermal conductivity of the layered oxide (Na, Ca) Co_2O_4 : Another example of a phonon glass and an electron crystal [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61: 12551.
- [8] (a) Ohta S, Nomura T, Ohta H, et al. Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO_3 epitaxial film at high temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: 092108; (b) Liu J, Wang C L, Su W B, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in oxygen-deficient $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95: 81.
- [9] Iwasaki K, Ito T, Nagasaki T, et al. Thermoelectric properties of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [J]. *Solid State Chem.*, 2008, 81: 3145.
- [10] Senariffsrodr M, Goodenough J. LaCoO_3 revisited [J]. *Solid State Chem.*, 1995, 116: 224.
- [11] Berggold K, Kriener M, Zobel C, et al. Thermal conductivity, thermopower, and figure of merit of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 5116.
- [12] Herve P, Ngamou T. Influence of the arrangement of the octahedrally coordinated trivalent cobalt cations on the electrical charge transport and surface reactivity [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22: 4158.
- [13] Han J, Song Y, Liu X, et al. Sintering behavior and thermo-electric properties of LaCoO_3 ceramics with $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ as a sintering aid [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4: 51995.
- [14] Farhadi S, Sepahvand S, Microwave-assisted solid-state decomposition of $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6]_5\text{H}_2\text{O}$ precursor: A simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type LaCoO_3 nanoparticles [J]. *J. Alloys Comp.*, 2010, 489: 586.
- [15] Zhou S, He L, Zhao J, et al. Particle size effects on charge and spin correlations in $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem.*, 2011, 115: 11500.
- [16] Jadhav A D, Gaikwad A B, Samuel V, et al. A low temperature route to prepare LaFeO_3 and LaCoO_3 [J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61: 2030.
- [17] Zhu J, Sun X, Wang Y, et al. Solution-phase synthesis and characterization of perovskite LaCoO nanocrystals via a Co-precipitation route [J]. *Rare Earths*, 2007, 25: 601.
- [18] Berger D, Matei C, Papa F, et al. Pure and doped lanthanum cobaltites obtained by combustion method [J]. *Prog. Solid State Ch.* 2007, 35: 183.
- [19] Carabalí G, Chavira E, Astro I, et al. Novel sol-gel methodology to produce LaCoO_3 by acrylamide polymerization assisted by γ -irradiation [J]. *Rad. Phys. Chem.*, 2012, 81: 512.
- [20] Jung W. Y, Lim K T, Kim J H, et al. Synthesis of LaCoO_3 nanoparticles by microwave process and their photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *J. Indust. Eng. Chem.*, 2013, 19: 157.
- [21] Sompech S, Srion A, Nuntiya A. The effect of ultrasonic treatment on the particle size and specific surface area of LaCoO_3 [J]. *Proc. Eng.*, 2012, 32: 1012.
- [22] Cullity B D. *Elements of x-ray diffraction* [M]. London: Addison Wesley, 1978.
- [23] Yi F J, Zhang W, Meng S H, et al. An experimental study on themophysical properties of C/C composites at elevated temperature [J]. *J. Astronaut.*, 2002, 23: 85 (in Chinese) [易法军, 张巍, 孟松鹤, 等. C/C 复合材料高温热物理性能实验研究 [J]. 宇航学报, 2002, 23: 85]
- [24] Gough C. *Introduction to solid state physics* [M]. 6th ed. USA: American Journal of Physics, 1986.
- [25] Berggold K, Kriener M, Zobel C, et al. Thermal conductivity, thermopower, and figure of merit of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 20: 178.