

# 钙钛矿型复合氧化物纳米薄膜的研究进展

史 册, 邵光杰, 胡 捷, 赵北龙, 吕彦玲

(燕山大学 环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

**摘 要:** 钙钛矿型复合氧化物具有丰富和复杂的物性, 研究该类薄膜的生长技术及其性能, 从而促进其实际应用, 具有广阔的商业前景。通过介绍钙钛矿型复合氧化物的结构, 讨论该类型纳米氧化物薄膜的各种制备技术特点与存在的问题, 并在国内外现有研究的基础上, 总结该类型氧化物纳米薄膜在气敏、传导、催化、电磁学等方面的性能及应用, 最后对纳米钙钛矿型复合氧化物薄膜的发展前景做了展望。

**关键词:** 钙钛矿; 纳米薄膜; 制备; 性能

**中图分类号:** O 484; O 614

**文献标识码:** A

## Progress in nano-thin films of perovskite-type complex oxides

SHI Ce, SHAO Guang-jie, HU Jie, ZHAO Bei-long, LV Yan-ling

(Department of Environment and Chemistry, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei)

**Abstract:** The complex perovskite oxides has rich and complex nature, it has the broad commercial prospect if we can grasps the growth technology and the performance of this type of thin film, thus promote its practical application. The structure of the complex perovskite oxides is introduced in detail, the characteristics and the existent problems of each kind of preparation technologies are discussed for this type of nano-thin films. And base on the existing researches in the domestic and foreign, the performance and application of this type of nano-thin film oxides are summarized in gas sensitive effect, electroconductibility, catalysis, electromagnetism and so on. Finally the forecast to the development of the nano-thin films of complex perovskite oxides is made.

**Key words:** perovskite; nano-thin films; preparation; performance

纳米材料因其本身的小尺寸量子效应、晶界效应和宏观量子隧道效应, 使其在力学、热学、磁学、光学、电学、声学等方面表现出一系列特有的性质, 这已经在材料科学领域掀起了一场革命。纳米薄膜材料是纳米材料的重要组成部分, 制备高质量的的纳米薄膜材料将促进纳米材料更大范围的应用。

近年来, 钙钛矿型复合氧化物因结构稳定、性能优异以及可根据氧化物成矿机理成功制备组分丰富多样、结构复杂多变的氧化物, 因而引起普遍关注<sup>[1]</sup>。如将该类复合氧化物制备成纳米薄膜材料, 必是功能材料领域的高技术生长点。通过外延张力或人造晶界

可改变复合氧化物薄膜的性质, 从而在多层膜之间的界面上产生了许多新的特性, 这些都将为钙钛矿型复合氧化物薄膜的研究开辟新的前景<sup>[2-3]</sup>。

## 1 钙钛矿型复合氧化物的结构

钙钛矿型复合氧化物因具有天然钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )结构而命名, 其化学组成通常可用 $\text{ABO}_3$ 来表达, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ <sup>[4]</sup>, 其典型结构如图 1 所示。图 1(a)中, A 分居立方体的八个角上, 晶胞中心由 B 占据, 氧则

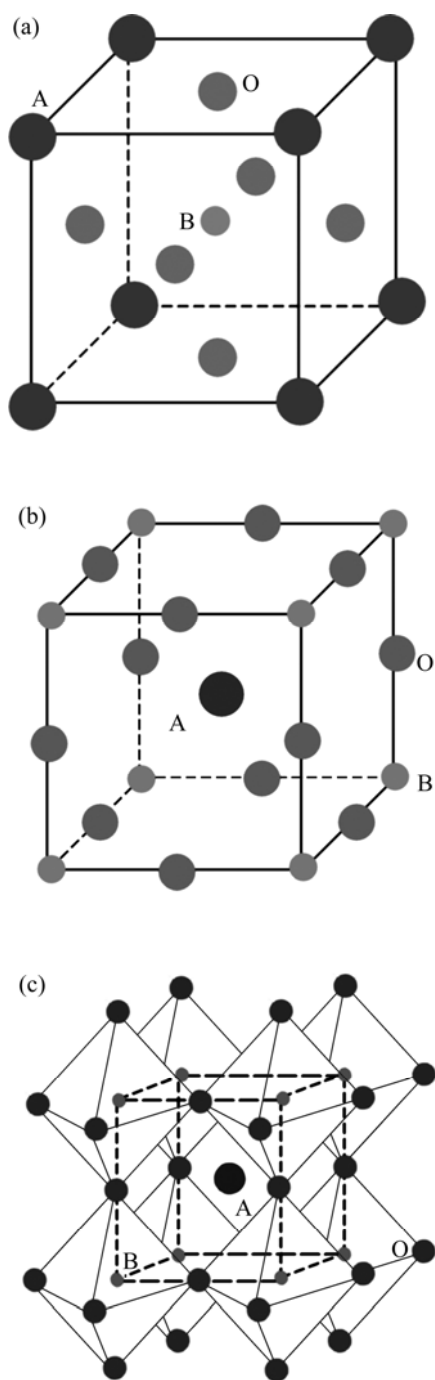


图 1 钙钛矿型复合氧化物晶体结构图

Fig.1 crystal structures of perovskite complex oxide

位于立方体六个面的面心处，B占据着由 $O^{2-}$ 形成的全部氧八面体空隙，具有6个氧配位；图1(b)中，B分居立方体的八个角上，晶胞中心由A占据，氧则位于立方体各棱边中点处，A具有12个氧配位，A与 $O^{2-}$ 形成立方最密堆积；图1(c)为(a)和(b)的组合，A位于8个 $BO_6$ 八面体形成的空穴中。

此外，许多化学比不是 $ABO_3$ 的晶体也能形成钙钛矿结构，如 $Fe_4N$  ( $Mn_4N$ ,  $Ni_4N$ )。在这种晶体结构中，

N占有 $3/4Fe$ 堆积成的八面体空隙。其原子分布与钙钛矿十分相似，只是一个Fe起A的作用，另3个Fe起O的作用，结构可写成 $FeNFe_3$ 。又如在结构 $Cs_3CoCl_5$ 和 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 中， $Cl^-$ 、 $3Cs^+$ 和 $K^+$ ， $3Cl^-$ 形成立方密堆积，而 $(CoCl_4)^{2-}$ 和 $(Mg \cdot 6H_2O)^{2+}$ 分别占有 $Cs^+$ 和 $Cl^-$ 形成的八面体空隙，这样，这两个化合物可写成 $Cl(CoCl_4)Cs_3$ 和 $K(Mg \cdot 6H_2O)Cl_3$ <sup>[5]</sup>。

在配位多面体中，配位数越大，空洞也越大，离子半径大的阳离子占A位，离子半径小的占B位。一般来说，A位为稀土或碱土离子( $La^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 等， $r_A > 0.090$  nm)；B位为过渡金属离子B为( $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 等， $r_B > 0.051$  nm)。A和B位离子均可被其他离子部分取代，但仍然保持原有钙钛矿结构。借助这种同晶取代的特点，人们可以设计出成千上万种不同的钙钛矿型氧化物。

由电中性原则可知， $ABO_3$ 有3种组成： $A^{1+}B^{5+}O_3$ ， $A^{2+}B^{4+}O_3$ ，和 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 。常见的晶格缺陷有阴离子缺陷(如 $LaCoO_{3-\delta}$ )和阳离子缺陷(如 $LaMnO_{3+\delta}$ )<sup>[6]</sup>。A阳离子价态的变化必然直接影响 $O^{2-}$ 的状态，这是产生氧空位的直接原因，A离子与 $O^{2-}$ 的相互作用在钙钛矿结构的演变中起决定性的作用。为了适应周围氧离子环境的变化，B离子必须调整其电子轨道的组合状态，即价态发生变化，多数过渡金属恰巧具有此能力，特别是Mn、Fe、Co、Ni、Cr等。而B阳离子价态的变化必然会使其配位数发生改变，并引起多面体结构的演变。根据A、B位离子的大小以及部分取代的情况，钙钛石的结构可以发生不同的畸变。

钙钛矿型氧化物具有在保持稳定的晶体结构的基础上，通过A位B位金属离子的部分替换形成如 $A_{1-x}A'_xBO_3$ 、 $AB_{1-x}B'_xO_3$ 和 $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ 型化合物，对组分元素及价态进行控制，从而使该材料的催化活性呈现丰富的多样性。对A位的离子进行部分替换，可使B位离子的氧化数或氧晶格缺陷浓度发生变化，当氧晶格的缺陷很大时会形成 $O^{2-}$ 离子导体，使材料的导电性、氧化还原特性及催化活性明显提高。B位离子的混合、相互部分替换可以使材料活性相对提高，价态不同的过渡金属之间会产生电子的交换反应，使材料显示出电子导电性<sup>[7]</sup>。例如 $LaCoO_3$ 是很好的绝缘体，在Sr部分替代La之后， $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 变为导电率很高的金属复合氧化物； $KBiO_3$ 经Ba部分替代K后变为氧化物超导体 $K_{1-x}Ba_xBiO_3$  (临界温度 $T_c = 20 \sim 30$  K)<sup>[8]</sup>。

## 2 钙钛矿型复合氧化物纳米薄膜的制备技术

我国于20世纪80年代末开始进行纳米材料的研究,在纳米材料的基础研究领域已取得重大进展。纳米薄膜分为颗粒膜与致密膜。颗粒薄膜是纳米颗粒粘在一起,中间有极为细小的间隙的薄膜;致密膜指膜层致密但晶粒尺寸为纳米级的薄膜。

几乎所有的普通薄膜制备技术都或多或少地成功应用到复合氧化物薄膜。从已报道的文献资料看,钙钛矿薄膜材料的制备方法主要有电子束蒸发、溶胶-凝胶法、反应溅射、脉冲激光沉积(PLD)、化学气相沉积(CVD)、电化学气相沉积(EVD)、水热电耦合等方法。

### 2.1 反应蒸发法

复合氧化物薄膜生长的最简单方法是用电子束击打或采取加热器使金属组分蒸发,同时用水晶微量天平 and 计算机控制以调控蒸发物流量。对于单层膜组分的微调 and 薄膜的大面积生长,此技术极为优秀。KINDER等<sup>[9]</sup>用一个黑体旋转圆盘加热器,实施了一个很有效的蒸发技术,采用该技术成功制得 $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$  钙钛矿型 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO)薄膜。反应蒸发法的优点是在高真空环境下成膜,避免膜被污染和氧化,从而得到洁净、致密的薄膜。蒸发技术的基本问题是要有适量的活性氧与电子枪击打速率及蒸发物平均自由行程等操作条件相结合,需要用精确的方法来控制组分的相对沉积速率。这可以通过水晶振子监控器、四极质谱仪、或光吸收测量法来完成<sup>[1]</sup>。

### 2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指金属的有机或无机化合物先驱体溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均匀的溶液,溶质与溶剂产生水解或醇解反应,反应生成物聚集成几个纳米左右的粒子并形成稳定的溶胶,然后把溶胶溶液涂覆在基材上,使其干燥成为凝胶膜,凝胶在一定的温度下烧结即得到氧化物薄膜材料<sup>[10]</sup>。这一烧结过程的作用是在基底和薄膜之间产生化学键,即 $\text{—M—O—M'—}$ ,其中M和M'分别代表来自薄膜 and 基底的金属离子。实验表明当基底 and 薄膜的接触表面存在许多 $\text{—MOH}$  and  $\text{—M'OH}$ 基团时,上述化学键很容易在高温时形成,即 $\text{—MOH+—M'OH} \rightarrow \text{—M—O—M'—} + \text{H}_2\text{O}$ 。

目前,溶胶-凝胶法制备薄膜的涂覆方法主要有3

种:浸渍法、甩胶涂覆法(旋涂法)、喷涂法(层流法)。

陈钊等<sup>[11]</sup>用氧化物及有机化合物的盐溶液,采用旋涂法在 $\text{LaAlO}_3$  (100)基片上制备了具有钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 外延薄膜,其厚度约为100 nm,并对其磁电阻效应 and 电流诱导特性进行了研究。冯尚申等<sup>[12]</sup>用La、Mn、Ca的环烷酸盐溶液,采用该方法在 $\text{LaAlO}_3$ (100)基底上制备了组分为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1.03}\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.4$ )的外延薄膜,其厚度约为100 nm,并研究了薄膜的磁电阻特性。HWANG等<sup>[13]</sup>采用浸渍法,在YSZ基底上制备了 $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$ 外延薄膜,并研究了前驱溶液中加聚乙二醇对成膜微观结构的影响。

溶胶-凝胶法是目前制备无机薄膜普遍采用的一种方法。同其他方法相比,该法主要具有以下优点:

1) 可通过简单的设备在大的、形貌复杂的不同材料的衬底上成膜; 2) 可获得均匀的多组分氧化物膜 and 特定组分的不均匀薄膜; 3) 很容易引入微量元素,掺杂改性,有效地控制薄膜成分及微观结构<sup>[14]</sup>。但是这种方法制备的无机膜,其膜层质量较差,存在开裂 and 褶皱现象。溶胶的性质是影响膜质量的首要因素,溶胶的浓度、pH值、溶胶制备过程中金属盐水解的速率、反应温度、溶剂等都会影响无机膜质量。可以在溶胶中掺入一些粘合剂(如聚乙烯醇) and 增塑剂(如聚乙二醇)来控制溶胶-凝胶过程,这样可以大大地减少膜的褶皱 and 开裂现象。再则就是膜的干燥速率,干燥速率过快,则薄膜易出现开裂现象,所以必须严格控制膜的干燥速率使其内部结构发生缓慢变化。

### 2.3 反应溅射法

该法包括直流溅射、射频溅射 and 离子/电子束溅射,其中射频磁控溅射是溅射镀膜方法中应用最广泛的一种。反应溅射法,就像打台球(原子)一样,由于辉光放电产生的离子的轰击,靶材喷出靶原子,从而在基片上沉积成膜。这是传统的广泛应用的方法,用该方法制备的薄膜成分与靶材成分完全一致。

通常用Ar作为溅射气体,通过加入反应气来完成等离子区的溅射原子/离子的化学反应。多组分氧化物系统的情况下,带有负电荷的粒子将会在靶子(阴极)一侧出现。各种元素的电负性极为不同,例如氧 and 碱土金属,阴离子由于阴极区的势差会从靶子处飞走。这个高能粒子流飞向基底,将会导致生长中的薄膜的选择性反溅射,从而改变了薄膜成分,在极端情况下,粒子流还会侵蚀基底。为了克服这些问题,至少要用到以下4种不同的途径: 1) 工作气压足够高以减小粒子撞击基底的动能,使之小于结合能。 2) 基底不要面

对着阴极。3) 把系统设计成最小的放电电压。4) 交接靶材成分以补偿反溅射效应。

射频磁控溅射方法沉积速率高, 制备的薄膜具有结构均匀、致密、纯度高、与基片附着程度好等优点。在这种沉积方法中, 基板的选择很重要, 必须保证基板具有抗磨性, 一般用铂、硅或者锡基板<sup>[15]</sup>。

汪世林等<sup>[16]</sup>用固相反应法制备了 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 靶材, 射频磁控溅射法制备薄膜。衬底选用 $\text{LaAlO}_3$  (100)单晶, 以便获得较高的晶格匹配度。为使薄膜具有高质量外延特性, 薄膜在 $800^\circ\text{C}$ 空气中退火处理1 h, 以优化结构, 减少晶格缺陷。测试了薄膜样品的电阻率温度特性和激光诱导下的电阻率温度特性。研究表明, 这种氧化物也是一种光敏感材料, 光激励同样可以使之发生相变。在连续激光作用时, 光致电阻率增大与自旋向下的巡游电子的场激发有关, 其中响应极大值 $(\Delta R/R)_{\max} = 43.5\%$ 。YOON等<sup>[17]</sup>用射频磁控溅射法在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基体上制备了 $(\text{Ba}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜, 其厚度约为200 nm。膜具有很好的表面形态, 其介电常数为320, 100 kHz 频率下的耗散因数为0.02, 泄漏电流密度为 $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 0.15 MV/cm应用电场下的电荷储存密度为 $40 \text{ fC}/\mu\text{m}^2$ 。冯文等<sup>[18]</sup>用直流磁控溅射法在 $\text{LaAlO}_3$  (100)基片上制备了系列多层膜: $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ , 并对多层膜中的层间相互作用进行研究。

## 2.4 脉冲激光沉积(PLD)法

脉冲激光沉积法是20世纪80年代后期发展起来的新型薄膜制备技术。其设备原理图如图2所示。该方法是将一束强激光脉冲照射到靶材上, 使靶材表面在极短的时间内被加热、熔化、汽化直至产生等离子体。然后, 等离子体以羽辉的形式从靶材向基片扩散, 在基片上凝聚、成核, 最后形成薄膜。

近年来, 由于PLD法制备钙钛矿型纳米氧化物薄膜的技术趋于成熟, 且所得薄膜质量优异, 所以在国内外都得到了广泛应用。

国内, 王永仓等<sup>[19]</sup>采用该法在 $\text{LaAlO}_3$  (012)单晶衬底上外延生长了双掺杂 $\text{La}_{1/3}(\text{Ca}_{2/3}\text{Sr}_{1/3})_{2/3}\text{MnO}_3$ 薄膜。研究表明, 薄膜具有钙钛矿立方结构, 且表面光滑、颗粒均匀、颗粒尺寸在纳米级。张超等<sup>[20]</sup>用该技术, 在 $\text{MgO}$  (100)基底上生长了嵌埋Co 纳米晶的 $\text{BaTiO}_3$ 复合薄膜, 其膜厚为30 nm左右, 膜表面达到原子级光滑, 无裂纹, 致密性好。王伟田等<sup>[21]</sup>采用金属和 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的复合靶, 成功地制备了金属纳米团簇复合薄膜 $\text{Au}/\text{BaTiO}_3$ 和 $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3$ , 并对其光吸收特性进行了

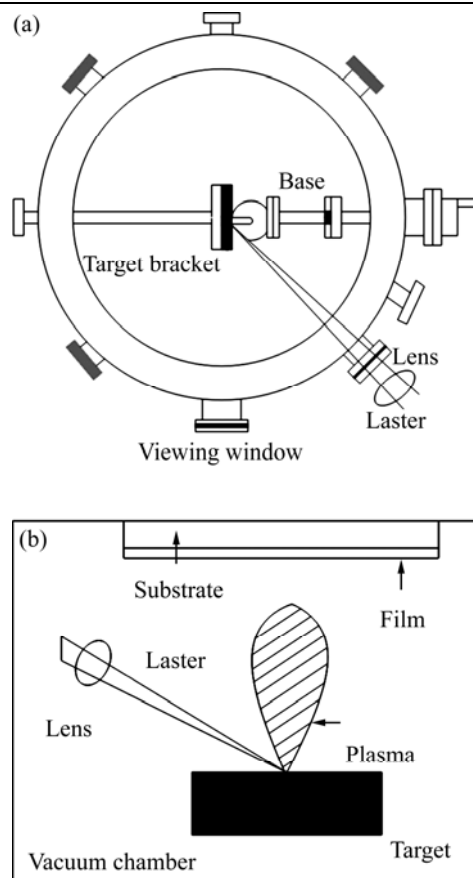


图2 脉冲激光沉积实验装置及原理图

Fig.2 Sketch map of pulsed laser deposition setup (a) and principle (b)

研究。杨光等<sup>[22]</sup>在 $\text{MgO}$  (100)基片上制备了掺有Ag 纳米颗粒的 $\text{BaTiO}_3$ 复合薄膜。ZHU等<sup>[23]</sup>在镀铂的Si基底上制备出了 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 薄膜, 膜厚约250纳米, 并对其介电性质进行了研究。

国外, LIPPERT等<sup>[24]</sup>采用在 $\text{MgO}$  (100)、(110)和(111)基底上生长了 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ 薄膜, 膜厚约250 nm, 并对薄膜的电催化性质进行了研究。BORCA等<sup>[25]</sup>在 $[(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}]$  (100)基底上生长了 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜, 膜厚约250 nm。并对薄膜材料的电子构型进行了分析。CANULESCU等<sup>[26]</sup>在 $\text{SrTiO}_3$  (100)基底上生长了 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 薄膜, 并对沉积过程中各影响因素进行了分析。

同其他方法相比, 脉冲激光沉积法的优势在于:

- 1) 该方法简单、灵活, 可以通过更换靶材(一般直径为15 mm, 厚度为5 mm)来转换原材料, 易于多层膜和超晶格薄膜的生长, 且靶材通常可以自己制作。
- 2) 可以保证膜材料与源物质在组成上是一致的, 并通过控制靶材的组成来制备一些化学成分复杂的薄膜材料。
- 3) 沉积速率高(可达10~20 nm/min), 制备过程中污染

少,可以得到结构致密、与基片结合牢固的薄膜<sup>[27]</sup>。

脉冲激光沉积法的缺点在于,对很小的基底面积( $2\text{ cm}^2$ )的限制,以及很难制得厚度相同和化学成分均匀的薄膜。而且,如果入射激光束的流量太高,离子撞击基底的很高的动能(10~60 eV)将引起反溅效应。

## 2.5 化学气相沉积(CVD)法

化学气相沉积法是传统的制膜技术。其基本原理是利用气态物质在固体表面上进行化学反应,生成所要求的固态薄膜。前驱物需要用载气( $\text{H}_2$ 、Ar等)输送到反应室进行反应。

化学气相沉积法是建立在反应的基础上的,其表面孔径可控制4~10 nm,厚度5  $\mu\text{m}$ 。它的沉积反应主要有两类:

- 1) 热分解反应:  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$  (B 沉积在基体上)
- 2) 化学合成反应:  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{D}(\text{g})$  (C沉积在基体上)

CVD 法包括以下几个步骤: 1) 两个反应物种在基体孔中的扩散; 2) 化学反应和固体产物在基体孔壁上沉积; 3) 气体产物从基体孔中扩散出来。该法的影响因素很多,除了反应动力学和扩散速率外,实验条件如沉积方式、载体性质(孔径、温度、大小、形状等)、反应物浓度等,均会对沉积的效果产生影响。而沉积的厚度也要受到沉积时间、沉积次数、沉积温度和载体孔径的控制。

近些年来,人们为了降低CVD 的反应温度,提高反应物的活性及反应的速率,常采用光子,等离子体,电子等激发反应物,从而改善化学反应的性能。目前,低压CVD (LPCVD) 技术已经广泛应用于半导体工业,还有利用有机金属化合物的热分解进行气相外延生长来制备半导体薄膜,称为MOCVD (Metal-Organic CVD)<sup>[28]</sup>。

YOON等<sup>[29]</sup>用化学气相沉积法在金属钛基体上成功制得 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜,并对成膜过程中的沉积温度、气流速度、反应气成分等参数及 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜的表面形态进行了研究。

该法具有设备简单、绕射性好、膜组成控制性好等特点,比较适合于制备陶瓷薄膜。这类方法的实质为利用各种反应,选择适当的温度、气相组成、浓度及压强等参数,可得到不同组分及性质的薄膜,理论上可任意控制薄膜的组成,能够实现以前没有的全新的结构与组成。

但是,CVD法建立在化学反应的基础上,其化学沉积反应必须满足3个条件: 1) 在沉积温度下,反应

物必须有足够高的蒸汽压,如果反应物在室温下为气态,其沉积装置就比较简单,若反应物在室温下挥发性很小,就需要对其加热使其挥发; 2) 反应生成物,除了所需要的沉积物为固态外,其余产物都必须为气态; 3) 沉积物本身的蒸汽压应足够低,以保证在沉积反应过程中能使其固定在加热的基片上<sup>[30]</sup>。

## 2.6 电化学气相沉积(EVD)和水热电偶合法

在电化学气相沉积过程中,阳离子的卤化物挥发到多孔渗水的基底的一侧,而氧通到基底的另一侧。气体在多孔渗水的基底中扩散并且发生反应,从而气孔中充满希望得到的固体氧化物。随后,通过气孔中的固体氧化物实现固相电化学传递,从而继续反应,使薄膜在多孔渗水的基底上生长。如PAL<sup>[31]</sup>用EVD技术在 $\text{LaMnO}_3$  多孔基底上成功制得了致密的 $\text{La}(\text{Mg})\text{CrO}_3$ 薄膜。TENG等<sup>[32]</sup>采用水热电偶合法在涂有ZrN 的Si(100)基底上成功制得厚度为2  $\mu\text{m}$ 的 $\text{BaZrO}_3$  纳米薄膜,该实验在0.5M  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  和2M NaOH 的混合溶液中进行,溶液温度在70~100  $^\circ\text{C}$ ,过程中并没有用到外电流或电压。

# 3 钙钛矿型复合氧化物纳米薄膜的性能及其应用

该类薄膜不但能作为优良的功能材料,甚至可能成为一些特定用途的结构和功能双用途材料。在气体催化材料、过滤器材料、高密度磁记录材料、光敏材料、平面显示器材料、超导材料等领域都有其身影,因此极具应用前景和研究价值<sup>[33]</sup>。

## 3.1 气敏材料

气敏材料的研究起始于20 世纪初,Brave 发现了CuO 对水蒸气的敏感性,之后人们相继开发出各种各样的气敏材料,其中钙钛矿型复合氧化物因灵敏度高,选择性好,操作时可逆变化性强等优点而占有重要地位。

侯峰等<sup>[34]</sup>利用溶胶-凝胶法合成了钙钛矿型稀土复合氧化物 $\text{LaNiO}_3$ 纳米陶瓷薄膜,并制成了氧敏传感器,实验测试了 $\text{LaNiO}_3$  的响应速率,发现掺杂Ce 后从还原气氛到氧化气氛的响应时间缩短为2 s; 贵金属Pt 的掺杂使 $\text{H}_2$  在 $\text{LaNiO}_3$  薄膜表面的解离吸附能降低,增加了氧化还原反应的表面活性位,明显提高了 $\text{LaNiO}_3$  薄膜对氢气的响应速度; Pt 及Ce 双掺杂改性制备的 $\text{LaNiO}_3$  薄膜对氢气和氧气都具有较好的响

应速度<sup>[34-35]</sup>。

ZOSEL等<sup>[36]</sup>研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-z}$ 膜对 $\text{N}_2$ 稀释的易燃性气体 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 和 $\text{C}_7\text{H}_8$ 的敏感性。实验证实,对 $\text{CO}$ 可测到 $1 \times 10^{-6}$ 数量级,而对 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 和 $\text{C}_7\text{H}_8$ 可达到 $1 \times 10^{-6}$ 以下的精确度。

TOAN等<sup>[37]</sup>用反铁磁钙钛矿氧化物 $\text{LaFeO}_3$ 膜分别在 $270^\circ\text{C}$ 和 $420^\circ\text{C}$ 下对不同浓度的 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{NO}_2$ 进行了气敏性研究,用两种感应膜测试了不同的混合物 $\text{CO}$ 和 $\text{CH}_4$ ,用 $\text{Au}$ 和 $\text{Pt}$ 作电极测量了纳米膜 $\text{LaFeO}_3$ 的响应时间。实验证实,对 $\text{CO}$ 和 $\text{CH}_4$ 可测到 $1 \times 10^{-5}$ 的数量级,而对 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 可达到 $1 \times 10^{-6}$ 以下的精确度,有望成为煤矿上可燃气体的气敏传感器。

### 3.2 多功能导电材料

以钙钛矿氧化物制备的导电陶瓷具有化学性能稳定、抗腐蚀、耐高温等特点,具有优良的导电性和高温PTC效应。即与普通陶瓷相比,其室温电阻率会大幅度下降而成为半导体,当温度上升到它的居里温度 $T_c$ 时其电阻率急剧上升。

$\text{BaPbO}_3$ 是一种新型的多功能导电陶瓷,优异的导电性可做成薄膜和复合材料;其高温PTC效应可做成各种大功率、高温发热体和电流控制元件及高温传感器等,用作 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 基的陶瓷湿度传感器电极具有优良的综合性能<sup>[38]</sup>。

WANG等<sup>[39]</sup>就利用溶胶-凝胶法制得了 $\text{BaPbO}_3$ 纳米薄膜,并证明 $\text{BaPbO}_3$ 是电子导电的多功能导电陶瓷。

崔大复等<sup>[40]</sup>研究了掺杂 $\text{Sb}$ 的 $\text{SrTiO}_3$ 透明导电薄膜,用紫外脉冲激光淀积法在 $\text{SrTiO}_3$ 衬底上制备了钙钛矿型氧化物 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$  ( $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ )薄膜,结果表明,可见光波段薄膜的透过率大于90%,当 $\text{Sb}$ 掺杂 $x=0.05$ 时,薄膜具有良好的导电性。

HU等<sup>[41]</sup>对 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)[(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-y}\text{Zr}_y]\text{O}_3$  ( $x=0.4, 0.6; y=0.05, 0.1$ )在微波频率下进行了微波介电性研究, $\text{Zr}^{4+}$ 被 $\text{Fe}^{3+}$ 或 $\text{Nb}^{5+}$ 在B位取代后,对介电常数 $\epsilon$ 影响不大,但共振频率的温度系数 $t_f$ 近似为零( $x=0.05, y=0.1$ ),实验条件下获得介电常数 $\epsilon$ 为8 513。

### 3.3 催化材料

钙钛矿型复合氧化物因其电子和氧离子导电性,因此具有良好的吸附和脱附性能和较好的催化活性和优良的选择透氧性能。而且,通过A位或B位的掺杂取代,可有效地调控其催化活性和透氧性能等膜参数。

樊传刚等<sup>[42]</sup>对 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 用 $\text{Sn}$ 进行了进一步

的B位取代,得到 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 薄膜。研究表明,同样条件下,后者的透氧性能约是前者的1.5倍。

LEE等<sup>[43]</sup>的研究发现,膜 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 的透氧率很低,但涂上 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 后,透氧量明显增加,是不涂样品的2~6倍,涂层的多孔性对透氧量影响很大。

此外,HAMAKAWA等<sup>[44]</sup>研究了 $\text{SrCe}_{0.95}\text{B}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 和 $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 复合氧化物薄膜的氢气渗透性及其氢分压和薄膜厚度的影响。研究发现,在 $950\text{ K}$ 时,氢气的透过率可达到 $1 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ,同时 $\text{He}$ 和 $\text{N}_2$ 都几乎不能通过,具有很好的单一选择性。

一些掺杂后的钙钛矿复合氧化物晶格结构存在氧缺陷,具有混合的离子-电子导电性、氧渗透性、及低溅射率等优点,将会成为性能优良的电极材料而应用到固体氧化物燃料电池和太阳能电池中,降低其极化程度,对其化学反应及热过程起到良好的催化作用<sup>[45-50]</sup>。

DOUVARTZIDIS等<sup>[51]</sup>对沉积在(YSZ)上的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 纳米薄膜进行了研究,发现该材料对甲烷燃烧具有很高的催化及电催化活性,并且具有高温稳定性。

LABHSETWAR等<sup>[52]</sup>将钙钛矿型 $\text{LaRuO}_3$ 沉积在氧化铝表面作为催化剂,在污染气体(例如 $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ )低温氧化方面具有很好的催化性能。此外,吴树新等<sup>[53]</sup>还将钙钛矿薄膜用在甲烷氧化偶联的催化上。段枣树等<sup>[54]</sup>将 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 薄膜成功应用到中温燃料电池中。

### 3.4 巨磁致电阻(CMR)、巨电致电阻(CER)及光致电阻效应

混合价的水锰矿具有CMR及CER效应。CMR效应是指在一个弱小的外加磁场下,材料电阻会成倍的变化。CER效应是指在给材料通入大电流刺激后,其电阻急剧变化。

SANTISA等<sup>[55]</sup>分别用脉冲激光沉积技术和直流溅射技术在 $\text{SrTiO}_3$ (001)单晶基底上制得膜厚分别为 $150\text{ nm}$ 、 $30\text{ nm}$ 的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜,并对其CMR效应进行了研究。结果表明,两种薄膜都具有较高的CMR效应,直流溅射制得的薄膜在 $900^\circ\text{C}$ 退火3 h后,其CMR效应有所减轻,但其 $T_{\text{MI}}$ 提高 $117\text{ K}$ 。

GAO等<sup>[56]</sup>用脉冲激光沉积法在 $\text{SrTiO}_3$ (100)基底上制得 $100\text{ nm}$ 厚的 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜,并用标准四探针技术研究电流对材料电阻的影响。结果表明,该薄膜被大电流 $10.6\text{ mA}$ (电流密度为 $2.1 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ )刺

激后,用小电流0.01 mA测其电阻系数,其电阻系数会明显提高,低温下提高的尤为突出。并且刺激后薄膜的电阻系数对电流的变化很敏感(即使在室温下,电流从11  $\mu\text{A}$  变化到0.7  $\mu\text{A}$ ,其电阻系数可增大到705%)。以同样方法制得100 nm厚的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜,其不同温度下的峰值电阻随着测量电流的增大( $0.2 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ )而减小。当刺激电流没有超过临界值时,去掉刺激电流,材料的电阻系数不发生变化<sup>[57-59]</sup>。

此外,汪世林等<sup>[16]</sup>对 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜的光致电阻进行的研究表明,在连续激光作用时,光致电阻率增大与自旋向下的巡游电子的场激发有关,其响应极大值 $(\Delta R/R)_{\text{max}}=43.5\%$ 。

## 4 结束语

前面对钙钛矿型复合氧化物的结构,纳米薄膜的制备技术、性能及应用和当前的发展情况做了较为详细的阐述,使人们对该领域有了较为全面的认识。可以说,钙钛矿型复合氧化物薄膜的研究是一项成熟但复杂的技术。溶胶-凝胶法、化学气相沉积法等制备技术的成功引入,使得钙钛矿复合氧化物薄膜的制备已经向大批量生产的方向发展,但目前的制备技术,还不满足商业化的要求。

根据当前的文献和工作情况,作者预言以下几方面将是今后发展的重点:1) 加强膜的商业化、规模化制备技术研究;2) 加强对钙钛矿型多层薄膜的研究及应用开发;3) 加强对与薄膜制备技术密切相关的其他技术的研究。

目前,国外钙钛矿复合氧化物薄膜应用的商业化已经到了一定的程度,我们在这方面与国外相比,还是有差距。为赢得在这一领域的一席之地,我们必须加强重视,加大在这一方面的探索和研究。

## REFERENCES

[1] HABERMEIER H U. Thin film of perovskite-type complex oxides[J]. *Materials Today*, 2007, 10(10): 34-43.  
 [2] ZHANG P X, ZHANG H, CHA L M, HABERMEIER H U. Tailoring the physical properties of manganite thin films by tuning the epitaxial strain[J]. *Physica B*, 2003, 327: 257-261.  
 [3] ROSSINY J C H, JULIS J, FEARN S, KILNER J A, ZHANG Y, CHEN Li-feng, YHANG Shou-feng, EVANS J R G. Combinatorial characterisation of mixed conducting perovskites

[OL]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.098>, 2008.  
 [4] 巫翔,秦善,吴自玉,董宇辉,刘景,李晓东. 钙钛矿 $\text{CaTiO}_3$ 的超高压结构研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(6): 1967-1971.  
 WU Xiang, QIN Shan, WU Zi-yu, DONG Yu-hui, LIU Jing, LI Xiao-dong. Study of  $\text{CaTiO}_3$  structure under high pressure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53 (6): 1967-1971.  
 [5] 钱逸泰. 结晶化学导论[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1999: 267-270.  
 QIAN Yi-tai. *Crystal chemistry*[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1999: 267-270.  
 [6] 戴洪兴,何洪,李佩珩,訾学红. 稀土钙钛矿型氧化物催化剂的研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(12): 1-15.  
 DAI Hong-xing, HE Hong, LI Pei-heng, ZI Xue-hong. Research progress of rare earth perovskite-type oxide catalysts[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(12): 1-15.  
 [7] 欧阳颖,秦永宁,马智纳. 纳米钙钛矿的性能及应用进展[J]. *天津化工*, 2002(1): 4-5.  
 OUYANG ying, QIN Yong-ning, MA Zhi-na. The performance and application of nano-perovskite[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2002(1): 4-5.  
 [8] MAHESH R, MAHENDIRAN R, RAYCHAUDHURI A K, RAO C N R. Effect of the internal pressure due to the a-site cations on the giant magnetoresistance and related properties of doped rare earth manganates,  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, Y}$ ;  $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ )[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 120(1): 204-207.  
 [9] KINDER H, BERBERICH P, PRUSSEIT W, ZECHA S R, SEMERAD R, UTZ B. YBCO film deposition on very large areas up to  $20 \times 20 \text{ cm}^2$ [J]. *Physica C: Superconductivity*, 1997, 282/287(1): 107-110.  
 [10] 徐卫军,俞建长,胡胜伟. 无机膜制备技术研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2004, 40(2): 39-41.  
 XU Wei-jun, YU Jian-chang, HU Sheng-wei. Review of preparation technique of inorganic membranes[J]. *China Ceramics*, 2004, 40(2): 39-41.  
 [11] 陈钊,陈长乐,高国棉,温晓莉,李潭,王永仓,金克新,赵省贵. 溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜-庞磁电阻效应和电流诱导电阻特性[J]. *功能材料*, 2005, 36(4): 549-551.  
 CHEN Zhao, CHEN Chang-le, GAO Guo-mian, WEN Xiao-li, LI Tan, WANG Yong-cang, JIN Ke-xin, ZHAO Xing-gui. Sol-gel epitaxial growth of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  with colossal magnetoresistance and current-induced resistivity properties [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(4): 549-551.  
 [12] 冯尚申,潘国卫,焦正宽. 用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1.03}\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.4$ )薄膜的庞磁电阻效应[J]. *科技通报*, 2002, 18(2): 85-88.  
 FENG Shang-shen, PAN Guo-wei, JIAO Zheng-kuan. Colossal Magnetoresistance effect of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1.03}\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.4$ ) thin

- films fabricated by sol-gel method[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2002, 18(2): 85–88.
- [13] HWANG H J, AWANO M. Preparation of  $\text{LaCoO}_3$  catalytic thin film by the sol-gel process and its NO decomposition characteristics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001(21): 2103–2107.
- [14] 林 君, 庞茂林, 韩银花, 周永慧, 于 敏, 张洪杰. 溶胶-凝胶工艺制备发光薄膜研究进展[J]. *无机化学学报*, 2001, 17(2): 153–160.
- LIN Jun, PANG Mao-lin, HAN Yin-hua, ZHOU Yong-hui, YU Min, ZHANG Hong-jie. Progress in luminescent films prepared by Sol-Gel process[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 17(2): 153–160.
- [15] 李晨松, 徐廷献. 无机薄膜的制备技术[J]. *硅酸盐通报*, 2003(2): 21–25.
- LI Chen-song, XU Ting-xian. Preparation of the inorganic films[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2003(2): 21–25.
- [16] 汪世林, 陈长乐, 王跃龙, 金克新, 王永仓, 任 韧, 宋宙模, 袁 孝.  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜的光致电阻率变化特性[J]. *物理学报*, 2004, 53(2): 587–591.
- WANG Shi-lin, CHEN Chang-le, WANG Yue-long, JIN Ke-xin, WANG Yong-cang, REN Ren, SONG Zhou-mo, YUAN xiao. The change of photo-induced resistivity properties in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(2): 587–591.
- [17] YOON S G, SAFARI A.  $(\text{Ba}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin film preparation by r. f. magnetron sputtering and its electric properties[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 254: 211–215.
- [18] 冯 文, 夏正才, 袁松柳. 锰基钙钛矿多层膜中的层间相互作用[J]. *低温物理学报*, 2004, 26(3): 257–262.
- FENG Wen, XIA Zheng-cai, YUAN Song-liu. Interaction between layers in manganese perovskite films[J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2004, 26(3): 257–262.
- [19] 王永仓, 陈长乐, 高国棉, 陈 钊, 李润玲, 宋宙模. 脉冲激光沉积 $\text{La}_{1/3}(\text{Ca}_{2/3}\text{Sr}_{1/3})_{2/3}\text{MnO}_3$ 薄膜结构及输运性质的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(12): 1854–1856.
- WANG Yong-cang, CHEN Chang-le, GAO Guo-mian, CHEN Zhao, LI Run-ling, SONG Zhou-mo. Study on structure and transport characteristic of  $\text{La}_{1/3}(\text{Ca}_{2/3}\text{Sr}_{1/3})_{2/3}\text{MnO}_3$  thin film by pulsed-laser deposition[J]. *Raremetal Materials and Engineering*, 2005, 34(12): 1854–1856.
- [20] 张 超, 吴卫东, 陈正豪, 周岳亮, 程新路, 杨向东, 何英杰, 孙卫国, 唐永建.  $\text{Co:BaTiO}_3$  纳米复合薄膜的制备及其结构[J]. *物理学报*, 2005, 54(2): 982–986.
- ZHANG Chao, WU Wei-dong, CHEN Zheng-hao, ZHOU Yue-liang, CHENG Xin-lu, YANG Xiang-dong, HE Ying-jie, SUN Wei-guo, TANG Yong-jian. Fabrication and structure studies of  $\text{Co:BaTiO}_3$  nano composite thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(2): 982–986.
- [21] 王伟田, 杨 光, 关东仪, 吴卫东, 陈正豪. 金属纳米团簇复合薄膜 $\text{Au/BaTiO}_3$ 和 $\text{Fe/BaTiO}_3$ 的PLD制备及其光吸收特性[J]. *物理学报*, 2004, 53(3): 932–935.
- WANG Wei-tian, YANG Guang, GUAN Dong-yi, WU Wei-dong, CHEN Zheng-hao. Optical absorption of  $\text{Au/BaTiO}_3$  and  $\text{Fe/BaTiO}_3$  nanocomposite films prepared by PLD[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(3): 932–935.
- [22] 杨 光, 陈正豪. 脉冲激光沉积 $\text{Ag:BaTiO}_3$ 纳米复合薄膜及其光学特性[J]. *物理学报*, 2006, 55(8): 4342–4346.
- YANG Guang, CHEN Zheng-hao. Optical properties of laser ablated  $\text{Ag:BaTiO}_3$  composite films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(8): 4342–4346.
- [23] ZHU X H, ZHENG D N, ZENG H, PENG W, ZHU J G, YUAN X W, YONG L P, MIAO J, LI J, TIAN H Y, XU X P. Effects of growth temperature and film thickness on the electrical properties of  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  thin films grown on platinized silicon substrates by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*. 2006, 496: 376–382.
- [24] LIPPERT T, MONTENEGRO M.J, DÖBELI M, WEIDENKAFF A, MÜLLER S, WILLMOTT P R, WOKAUN A. Perovskite thin films deposited by pulsed laser ablation as model systems for electrochemical applications[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2007, 35: 221–231.
- [25] BORCA C N, CANULESCU S, LOVIAT F, LIPPERT T, GROLIMUND D, DÖBELI M, WAMBACH J, WOKAUN A. Analysis of the electronic configuration of the pulsed laser deposited  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254: 1352–1355.
- [26] CANULESCU S, LIPPERT T, WOKAUN A, DÖBELI M, WEIDENKAFF A, ROBERT R, LOGVINOVICH D. The effect of the fluence on the properties of La-Ca-Mn-O thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 8174–8178.
- [27] 敖育红, 胡少六, 龙 华, 徐业斌, 王又青. 脉冲激光沉积薄膜技术研究新进展[J]. *激光技术*, 2003, 27(5): 453–459.
- AO Yu-hong, HU Shao-liu, LONG Hua, XU Ye-bin, WANG You-qing. Study on pulsed laser deposition technology[J]. *National Laboratory of Laser Technology*, 2003, 27(5): 453–459.
- [28] ANDRIEUX M, GASQUÈRES C, LEGROS C. Perovskite thin films grown by direct liquid injection MOCVD[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 9091–9098.
- [29] YOON S G, KIM H G. Effect of deposition parameters on the deposition characteristics of chemically vapour deposited  $\text{PbTiO}_3$ [J]. *Thin Solid Films*, 1988, 165(1): 291–302.
- [30] 黄钟涛, 曾昭槐, 钟邦克. 无机膜技术及应用[M]. 北京: 中



- 国石化出版社,1998:60-62.
- HUANG Zhong-tao, ZENG Zhao-kui, ZHONG Bang-ke. Inorganic film technology and application[M]. Beijing: China Petrification Press, 1998: 60-62.
- [31] PAL U B. Electrochemical vapor deposition of solid oxide films[J]. Solid State Ionics, 1992, 52(1/3): 227-233.
- [32] TENG Huan-ping, CHIEH Y C, LU F H. Preparation of BaZrO<sub>3</sub> films by physical vapor deposition and a novel hydrothermal duplex technique[J]. Thin Solid Films, 2007, 516: 364-368.
- [33] RAVEAU B. The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high  $T_c$  superconductivity[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2007, 35: 171-173.
- [34] 侯峰, 阴育新, 徐廷献. LaNiO<sub>3</sub>纳米陶瓷薄膜氧敏特性的研究[J]. 天津大学学报, 2000, 33(6): 693-696.
- HOU Feng, YIN Yu-xin, XU Ting-xian. Study on oxygen sensitivity of LaNiO<sub>3</sub> nanocrystalline thin film[J]. Journal of Tianjin University, 2000, 33(6): 693-696.
- [35] 侯峰, 徐廷献, 阴育新, 徐明霞. LaNiO<sub>3</sub>薄膜材料氧敏性能的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(4): 381-385.
- HOU Feng, XU Ting-xian, YIN Yu-xin, XU Ming-xia. Study on oxygen-sensing properties of LaNiO<sub>3</sub> thin film[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society. 2001, 29(4): 381-385.
- [36] ZOSSEL J, AHLBORN K, MÜLLER R, WESTPHAL D, VASHOOK V, GUTH U. Selectivity of HC-sensitive electrode materials for mixed potential gas sensors[J]. Solid State Ionics, 2004, 169: 115-119.
- [37] TOAN N N, SAUKKO S, LANTTO V. Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO<sub>3</sub>[J]. Physica B, 2003, 327: 279-282.
- [38] 王广建, 秦永宁, 马智, 王永成. 钙钛矿型复合氧化物材料[J]. 化学通报, 2005(2): 117-122.
- WANG Guang-jian, QIN Yong-ning, MA Zhi, WANG Yong-cheng. Perovskite Composite Oxides Materials[J]. Chemistry, 2005(2): 117-122.
- [39] WANG F, UUSIMÄKI A, LEPPÄVUORI S, ZHANG H. Preparation of conductive barium metaplumbate thin film using solution method[J]. Materials Research Bulletin, 1996, 31(1): 37-46.
- [40] 崔大复, 王焕化, 戴守愚, 周岳亮, 陈正豪, 杨国桢, 刘凤琴, 奎热西, 钱海杰. Sb掺杂SrTiO<sub>3</sub>透明导电薄膜的光电子能谱研究[J]. 物理学报, 2002, 51(1): 187-191.
- CUI Da-fu, WANG Huan-hua, DAI Shou-yu, ZHOU Yue-liang, CHEN Zheng-hao, YANG Guo-zhen, LIU Feng-qin, IBRAHIM K, QIAN Hai-jie. X-ray photoelectron spectroscopy study of Sb-doped SrTiO<sub>3</sub> transparent conducting thin films[J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51(1): 187-191.
- [41] HU M Z, ZHOU D X, ZHANG D L, LU W Z, LI B Y, HUANG J, GONG S P. Microwave dielectric properties of (PbCa)(FeNbZr)O<sub>3</sub> ceramics[J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 99: 403-407.
- [42] 樊传刚, 刘卫, 左艳波, 邓增强, 黄祥贤, 陈初升. SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>及SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>的热学性能与透氧性能研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(5): 1141-1146.
- FAN Chuan-gang, LIU Wei, ZUO YAN-bo, DENG Zeng-qiang, HUANG Xiang-xian, CHEN Chu-sheng. Thermal stability and oxygen separation properties of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.1</sub>Sn<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> Ceramic membranes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(5): 1141-1146.
- [43] LEE K S, LEE S, KIM J W, WOO S K. Enhancement of oxygen permeation by La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> coating in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane[J]. Desalination, 2002, 147: 439-444.
- [44] HAMAKAWA S, LI L, LI A, IGLESIA E. Synthesis and hydrogen permeation properties of membranes based on dense SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> thin films[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 71-81.
- [45] PLINT S M, CONNOR P A, TAO S, IRVINE J T S. Electronic transport in the novel SOFC anode material La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3±δ</sub>[J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 2005-2008.
- [46] RICHTER J, HOLTAPPELS P, VOGT U, GRAULE T, GAUCKLER L J. Conduction behavior of Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>In<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskites[J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 3105-3108.
- [47] GRUNDY A N, HALLSTEDT B, GAUCKLER L J. Assessment of the La-Sr-Mn-O system[J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2004, 28: 191-201.
- [48] KIM T W, HUR S G, HWANG S J, PARK H, PARK Y, CHOI W, CHOY J H. Substitution effect of pentavalent bismuth ions on the electronic structure and physicochemical properties of perovskite-structured Ba(In<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5-x</sub>Bi<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> semiconductors[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42: 1914-1920.
- [49] KHARTON V V, TSIPI S E V, YAREMCHENKO A A, MAROZAU I P, VISKUP A P, FRADE J R, NAUMOVICH E N. Oxygen permeability, electronic conductivity and stability of La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>CoO<sub>3</sub>-based perovskites[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 134: 80-88.
- [50] 高展, 张萍, 高瑞峰, 高瑞峰, 黄建兵, 毛宗强. 钙钛矿型中低温固体氧化物燃料电池阴极材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2007, 35(2): 6-8.
- GAO Zhan, ZHANG Ping, GAO Rui-feng, HUANG Jian-bing, MAO Zong-qiang. Progress of perovskite cathode for intermediate-low temperature solid oxide fuel cells[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(2): 6-8.
- [51] DOUVARTZIDIS S, DIMOULAS G, TSIKARAS P. Methane catalytic and electrocatalytic combustion over perovskite type oxides deposited on YSZ[J]. Studies in Surface Science and

- Catalysis, 1998, 119: 93–98.
- [52] LABHSETWAR N K, WATANABE A, MITSUHASHI T. New improved syntheses of  $\text{LaRuO}_3$  perovskites and their applications in environmental catalysis[J]. *Applied Catalysis B*, 2003, 140: 21–30.
- [53] 吴树新, 马 智, 秦永宁. 甲烷氧化偶联中钙钛矿催化膜的研究进展[J]. *天然气化工*, 2002, 27(1): 37–42.  
WU Shu-xin, MA Zhi, QIN Yong-ning. Study on the perovskite membrane used in oxidative coupling of methane[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2002, 27(1): 37–42.
- [54] DUAN Z S, Y A Y, DONG Y L, CONG Y, CHENG M J, YANG W S. Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Cathode [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(10): 829–831.
- [55] SANTISA A D, BOBBA F, CRISTIANI G, CUCOLO A, FROHLICH K, HABERMEIER H U, SALVATO M, VECCHIONE A. Structural and electrical characterization of magnetoresistive  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 262: 150–153.
- [56] GAO J, HU F X. The abnormal electroresistance behavior observed in epitaxial  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 555–558.
- [57] YAO H, HU F X, GAO J. Strain effect and current-induced electroresistance in epitaxial thin films of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 495: 165–168.
- [58] HU F X, GAO J, LUO Z, WANG L, SUN J R, SHEN B G. Abnormal electroresistance effect induced by electric currents in  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$  thin films[J]. *Mater Sci Eng, B*, 2007, 144: 113–116.
- [59] GAO J, HU F X, YAO H. Impact of electric currents on the insulator–metal phase transition in epitaxial thin films of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Sr, Ca, and Ba)[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 5521–5524.

(编辑 陈爱华)