Ca_{2.9}M_{0.1}Co₄O₉(M=Ag, La, Ba)复合氧化物体系的制备及电输运性能

张飞鹏 张久兴 路清梅* 张 忻 刘燕琴

(北京工业大学材料学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 采用柠檬酸溶胶-凝胶结合放电等离子烧结方法制备了 p 型Ca位掺杂的Ca_{2.9}M_{0.1}Co₄O₉(M=Ag, La, Ba)复合氧化物块体试样, 对其进行X射线衍射(XRD)分析, 表明产物为单一物相, Ca位掺杂原子可以改变Ca_{2.9}Co₄O₉多晶体的取向度, 掺杂试样取向度随着掺杂原子电负性的降低而提高; 对其进行扫描电子显微镜(SEM)分析结果表明, 试样呈层状结构, 且层状结构随掺杂原子电负性降低而逐渐明显; 电性能分析结果表明, 测试温度范围内掺杂试样各温度点的电阻率随着掺杂原子电负性的降低而升高, 所有试样的载流子传输层未受影响, 导电机理未发生变化. 其中掺杂电负性最高的Ag原子的烧结体保持最低取向度的同时具有最低的电阻率, 在973 K时达6.87 mΩ·cm, 而掺杂电负性最低的Ba原子的烧结体具有高的取向度的同时具有较高的电阻率, 在973 K时达8.22 mΩ·cm.

关键词: Ca₃Co₄O₉; 掺杂; 电输运性能

中图分类号: O649; TN37

Preparation and Electrical Transport Properties of Ca_{2.9}M_{0.1}Co₄O₉ (M=Ag, La, Ba) Oxide Composite System

ZHANG Fei-Peng ZHANG Jiu-Xing LU Qing-Mei* ZHANG Xin LIU Yan-Qin

(Key Laboratory of Advanced Functional Material, Ministry of Education, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China)

Abstract: Bulk samples of a p -type Ca_{2.9}M_{0.1}Co₄O₉(M=Ag, La, Ba) oxide composite were fabricated by a nitric acid sol-gel and a spark plasma sintering method. X-ray diffraction (XRD) analyses showed a single phase for the samples. The orientation of polycrystalline Ca₃Co₄O₉ could be modified by substituting the Ca. The orientation degree could be improved by decreasing the electronegativity of the substituting atom. Scanning electron microscopy (SEM) analyses showed that these samples were layer-structured and that this layer-structure could be enhanced by decreasing the electronegativity of the substituting atom. Electrical property analyses showed that the reduced resistivity in the measured temperature region could be increased by decreasing the electronegativity of the substituting atom. The conduction path was not disturbed and the transportation mechanism was unchanged for all samples. The Ca_{2.9}Ag_{0.1}Co₄O₉ sample that was substituted by Ag (the highest electronegativity) exhibited the lowest orientation degree and its resistivity was 6.87 mΩ·cm at 973 K. The Ca_{2.9}Ba_{0.1}Co₄O₉ sample substituted by Ba (the lowest electronegativity) exhibited the highest orientation degree and its resistivity was 8.22 mΩ·cm at 973 K.

Key Words: Ca₃Co₄O₉; Substitution; Electrical transport property

自2003年Shikano等人^[1]发现(Ca₂CoO₃)_{0.7}CoO₂单晶具有高的热电性能($ZT_{973\text{ K}}=0.87$)以来, 提高其多晶体的热电性能一直成为相关热电领域的研究热

点. Ca₃Co₄O₉晶体属于(Ca₂CoO₃)_{0.7}CoO₂晶体结构, 呈错配层状结构, 由岩盐结构的Ca₂CoO₃层和CdI₂型的CoO₂层沿 c 轴交替排列而成, Ca₂CoO₃层储蓄电荷

Received: December 2, 2008; Revised: December 29, 2008; Published on Web: February 19, 2009.

*Corresponding author. Email: qmlu@bjut.edu.cn; Tel: +8610-67392661.

国家自然科学基金(50702003)资助

以稳定结构, 其与层状结构界面共同起声子散射作用; CoO_2 层主要是电子传导, 负责载流子传输^[2-4]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体是典型的强关联电子体系, 非常适合于载流子掺杂处理^[5-7]. 由于 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶体结构及其运输的各向异性, 制备高度织构的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 多晶的同时进行载流子掺杂处理以优化其运输性质成为提高其多晶块体热电性能的关键途径^[8-10]. 但是对于 Ca 位掺杂具有显著不同价电子结构及电负性的 $\text{Ag}(4d^{10}5s^1, 1.9)$ 、 $\text{La}(5d^16s^2, 1.1)$ 、 $\text{Ba}(6s^2, 0.9)$ 制备 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 基热电氧化物进行织构和电运输性能的研究却未见报道. 本文采用柠檬酸溶胶-凝胶和放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 方法制备了 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 氧化物烧结块体, 研究了等量 Ag、La、Ba 掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 物相、织构及电运输性能的影响.

1 实验

实验所用试剂纯度为 99.8% (w) (天津市津科精细化工研究所). 以化学式 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 计量比分别溶解 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 AgNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于柠檬酸去离子水溶液中, 在恒温水浴 (80 °C, 10 h) 中不断搅拌至生成溶胶, 干燥溶胶得干凝胶前驱物. 所用仪器为 EMS-2 型磁力恒温搅拌器 (天津欧诺仪器有限公司); 焙烧 (800 °C, 8 h) 干凝胶前驱物制得 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ 氧化物粉末, 焙烧设备为 SX2-8-10 型箱式马弗炉 (天津天有利电炉有限公司); 将粉末装入石墨模具中在真空气氛下进行 SPS 烧结 (2000 A, 5 V, 800 °C, 30 MPa, 5 min) 得其烧结块体, 烧结设备为 SPS-3.20MK-V 型放电等离子烧结设备 (日本住友炭工业株式会社).

烧结块体的物相组成采用日本理学公司 D/max-3C (Cu K_α) 型 X 射线衍射仪测定, 管电压 35 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 5°–75°, 步长 0.02°, 扫描速度 0.02 (°)·s⁻¹; 微观形貌观察采用日本电子株式会社 JEOL 6500F 型场发射扫描电镜观察, 加速电压 30 kV; 不同温度下的电阻率采用日本真空公司 ULVAC ZEM-2 型电参数测试仪测定, 测试方法为直流四点法, 采用 He 气气氛.

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 给出了 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 烧结体的 X 射线衍射图谱, 通过与标准 PDF 卡片

图 1 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 烧结体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) bulks

(JCPDS, No.23-0110)对比, 各试样的物相已于图中标出. 由图可知, 所有样品 XRD 图谱各衍射峰与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 衍射峰峰位一致. 所有掺杂试样各衍射峰峰位向左偏移 0.04°, 可知掺杂原子 Ag、La、Ba 已经进入 Ca 位并引起晶胞参数变化. 实验所用掺杂原子范围内同价原子置换 Ca 所得烧结体各主要衍射峰强度提高, 而异价原子置换所得烧结体各主要衍射强度有所降低, 并且出现了非 {00l} 晶面的衍射峰, 如 (111)、(20 $\bar{1}$)、(022) 晶面. 根据歧化理论^[11], Ag、La 置换 Ca 位将引起 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 电子结构的改变, 实验结果表明, 同价原子置换更有利于 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶粒定向排列并提高其结晶度.

2.2 取向度、织构及微观形貌

从图 1 可见, 经过 SPS 烧结的各试样较强的主要衍射峰都来自于 {00l} 晶面的衍射, 表明经 SPS 烧结的样品其岩盐结构的 Ca_2CoO_3 层和 CdI_2 型的 CoO_2 层亚结构沿 c 轴排列, 样品取向并形成织构. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的取向度 F 可通过 Lotgering 因子来衡量^[12]:

$$F = (P - P_0) / (1 - P_0) \quad (1)$$

$$P = \sum I_{(00l)} / \sum I_{(hkl)} \quad (2)$$

上式中 P 为取向样品的 (00l) 面衍射峰强度总和与 (hkl) 面衍射峰强度总和的比值; P_0 为结晶各向异性的 {00l} 面衍射峰强度总和与 (hkl) 面衍射峰强度总和的比值. 本文 P_0 取参比试样 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 P 值. 图 2 给出了所有试样的 F 值, 为了考察原子电负性对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 多晶体取向度的影响, 图 2 同时给出了掺杂原子 Ag、La、Ba 的电负性. 结果表明, Ca 位置换原子可以改变 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 多晶体的取向度, 异价掺杂 Ag、La 降低其取向度, 同价掺杂 Ba 提高其取向度; 同时掺杂试样取向度随着掺杂原子电负性的降低而提高. Ca_2CoO_3 亚层的 Ca 原子被低电负性

图2 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) 烧结体的 F 值与置换原子电负性

Fig.2 Lotgering factors (F) and electronegativities of substituting atoms for $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) bulks

的原子 M 置换之后有利于 $\text{M}-\text{O}$ 键的离子化, 初步认为离子键的强化可能有利于 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 多晶体取向度的提高. 其中掺杂电负性相对最高的 Ag 原子(1.9)的试样取向度最低(0.59); 而掺杂电负性最低的 Ba 原子(0.9)的试样取向度最高(0.83), 且超过参比试样. 因此可以通过 Ca 位置换不同价位、不同电负性的原子来调节样品取向度.

图3给出了掺杂试样纵断口的 SEM 图. 由图可见, 依 Ag 、 La 、 Ba 的顺序, 掺杂试样层状结构逐渐优化, 织构逐渐明显, 其中 $\text{Ca}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ 试样的晶粒呈片状且层状排布, 显著存在织构, 这与样品的取向度分析结果一致.

2.3 电输运性能

图4给出了 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) 烧结体电阻率与温度变化的关系. 测试温度范围内所有样品均呈半导体特性, 电阻率随温度提高而降低并在 973 K 达到最低值. 从掺杂对试样电阻率的影响

图4 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) 烧结体不同温度下的电阻率

Fig.4 Resistivities for $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) bulks at different temperatures

来看, 所有掺杂试样电阻率均低于未掺杂试样. 从掺杂原子电负性对试样电阻率的影响来看, 掺杂试样各温度点电阻率随置换原子电负性的提高而降低, 经对比发现, 这与 Ca 位置换不同电负性的 Pr 、 Nd 、 Eu 、 Dy 、 Yb (1.1-1.2), Sr (1.0)、 Na (0.9)对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 电阻率的影响规律相同^[13-17]. 从试样取向度(图2)对电阻率的影响来看, 掺杂试样各温度点电阻率随试样取向度的提高而降低. 其中掺杂电负性最高的 Ag 原子的试样具有最低取向度的同时具有最低的电阻率并在 973 K 时达 $6.87 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, 掺杂电负性最低的 Ba 原子的试样具有最高取向度的同时具有较高的电阻率并在 973 K 时达 $8.22 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$.

p 型 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) 半导体的电阻率 ρ 可用下式表示:

$$\rho = m_c / (c q^2 \tau_p) \quad (3)$$

上式中 m_c 为空穴有效质量, c 为空穴浓度, q 为载流子电量, τ_p 为载流子平均自由时间. 电负性较高的原

图3 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) 烧结体纵断口的 SEM 图

Fig.3 Cross-section SEMs for $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag, La, Ba}$) bulks

(a) $\text{Ca}_{2.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$; (b) $\text{Ca}_{2.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$; (c) $\text{Ca}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$

图5 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 试样 $\ln(T/\rho)$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.5 $\ln(T/\rho)$ versus $1/T$ for $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) bulks

子置换 Ca 位之后对于 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 体系 p 型半导体可以引进受主能级; 另一方面, 电负性相对高的原子置换 Ca 时能够贡献较高的空穴浓度 c , 这些空穴在高温(电离能 ΔE_A)激发下成为有效载流子, 电阻率得到有效降低. 取向度改变对电阻率的影响成为了次要因素.

图 5 给出了所有试样 $\ln(T/\rho)$ 与 $1/T$ 的关系, 其中 ρ 为试样电阻率, T 为绝对温度. 由图可见所有试样在测试温度范围内 $\ln(T/\rho)$ 与 $1/T$ 呈直线关系, $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 烧结体的 ρ 与温度的关系可用 SPHC 电输运模型描述^[18]:

$$\rho(T) = (T/C) \exp(E_a/kT) \quad (4)$$

上式中 C 为无量纲常数, E_a 为激活能, k 为波尔兹曼常数. 经过计算, 所有试样的 E_a 为 0.07 eV, 掺杂试样带隙未发生变化, 载流子输运层未受到影响, 表明 Ca 位 Ag、La、Ba 置换没有改变试样的电输运机制.

3 结 论

(1) 采用柠檬酸溶胶-凝胶和放电等离子烧结方法制备了具有不同取向度的 $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 单相烧结体, 掺杂样品取向度随着置换原子电负性的降低而提高, 同价的 Ba 置换 Ca 有利于结晶度的提高和织构的形成, 其取向度达 0.83 且超过未掺杂试样.

(2) $\text{Ca}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{La}, \text{Ba}$) 烧结体表现为半导体传输特性, Ca 位掺杂后电输运机制未发生变化, 电负性最高的 Ag 置换 Ca 所得试样在测试温度

范围所有温度点具有最低电阻率且在 973K 时达其最低值 $6.87 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. 电负性最低的 Ba 量换 Ca 所得试样在测试温度范围所有温度点具有较高电阻率且在 973 K 时达 $8.22 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

(3) 降低 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系半导体的电阻率有赖于载流子与织构的复合优化调节.

References

- Shikano, M.; Funahashi, R. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*: 1581
- Funahashi, R.; Matsubara, I.; Ikuta, H. *Jpn J. Appl. Phys.*, **2000**, *39*: L1127
- Masset, A. C.; Michel, C.; Maignan, A.; Hervieu, M.; Toulemonde, O.; Studer, F.; Raveau, B. *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*: 166
- Chen, X. Y.; Xu, X. F.; Hu, R. X.; Ren, Z.; Xu, Z. A.; Cao, G. H. *Acta Phys. Sin.*, **2007**, *56*: 1627 [陈晓阳, 徐象繁, 胡荣星, 任之, 许祝安, 曹光早. 物理学报, **2007**, *56*: 1627]
- Wang, Y.; Sui, Y.; Chen, J. G.; Wang, X.; Miao, J.; Liu, Z.; Qian, Z.; Su, W. *J. Alloys Compd.*, **2008**, *448*: 1
- Mikami, M.; Ando, N.; Funahashi, R. *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*: 2186
- Lu, Q. M.; Zhang, J. X.; Zhang, Q. Y. Improved thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0-0.4$) bulks by sol-gel and SPS method. 25th International Conference on Thermoelectrics. Vienna, Austria, 2006: A-70
- Liu, C. J.; Pradipta, K.; Nayak, P. K.; Lin, Z. R.; Jeng, K. Y. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*: 8564
- Liu, Y. H.; Lin, Y. H.; Shi, Z.; Nan, C. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, *88*: 1337
- Takeuchi, T.; Kondo, T.; Soda, K.; Mizutani, U.; Funahashi, R.; Shikano, M.; Tsuda, S.; Yokoya, T.; Shin, S.; Muro, T. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2004**, *137-140*: 595
- Wang, Z. L.; Kang, Z. C. Functional and smart materials: structural evolution and structure analysis. New York: Plenum, 1998: 121
- Lotgering, F. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1959**, *9*: 113
- Prevel, M.; Perez, O.; Noudem, J. G. *Solid State Sci.*, **2007**, *9*: 231
- Wang, D. L.; Chen, L. D.; Yao, Q.; Li, J. G. *Solid State Commun.*, **2004**, *129*: 615
- Wang, D. L.; Chen, L. D.; Wang, Q.; Li, J. G. *J. Alloys Compd.*, **2004**, *376*: 58
- Li, S.; Funahashi, R.; Matsubara, I.; Yamada, H.; Ueno, K.; Sodeoka, S. *Ceram. Int.*, **2001**, *27*: 321
- Xu, G. J.; Funahashi, R.; Shikano, M.; Pu, Q. R.; Liu, B. *Solid State Commun.*, **2002**, *124*: 73
- Mott, N. F.; Jones, H. The theory of the properties of metals and alloys. New York: Dover, 1958: 305