

烧结温度对 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 热电性能的影响*

王洪超[†] 王春雷 苏文斌 刘 剑 赵 越 彭 华 张家良
赵明磊 李吉超 尹 娜 梅良模

(山东大学物理学院晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2009 年 8 月 6 日收到; 2009 年 9 月 15 日收到修改稿)

利用传统的固相反应分别在 1250°C, 1300°C, 1350°C. 烧结条件下制备出钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品. 样品的 XRD 粉末衍射结果显示不同烧结温度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品都是单相的正交结构, 同时晶胞体积随着烧结温度的升高而减小. 从样品的 SEM 结果看出, 随着烧结温度的升高, 晶粒逐渐变大, 并且晶粒间的空隙逐渐减小, 样品更加致密. 在室温到 800°C 的测试温区, 测试了样品的电阻率和 Seebeck 系数. 系统的研究了不同烧结温度对样品热电性能的影响. 结果表明, 随着测试温度的升高, 样品电阻率的变化都表现为半导体的行为, 而高温下电阻率略有升高. 通过拟合证明了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷为绝热小极化子导电机理, 但是在低温区 and 高温区的激活能不相同. 在测试温区, 样品的 Seebeck 系数为正值, 表明样品的载流子为空穴. 随着测试温度升高, Seebeck 系数快速减小, 然后达到一个饱和值. 当温度高于 600°C 时, Seebeck 系数略有增加. 随着烧结温度的升高, 电阻率减小, 而 Seebeck 系数增大. 因此烧结温度越高, 功率因子越大, 1350°C 烧结的样品在 727°C 时得到最大的功率因子为 $90 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$.

关键词: 铁酸镧陶瓷, 热电性能, 烧结温度

PACC: 7280C, 7280G, 8120, 7220P

1. 引 言

目前应用较为广泛的热电材料主要是合金材料, 如 Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe 等. 它们在室温和低温条件下具有较高的热电性能, 但在高温段经常出现性能不稳定、易氧化的现象, 常含有对人体有害的重金属. 特别是其原材料价格较昂贵, 影响了热电材料的大规模应用. 为了降低热电发电和制冷的成本, 在进一步提高合金热电材料性能的同时, 人们也在积极探索原料价格经济的新型热电材料. 其中氧化物热电材料的高温性能稳定、制备过程简单、种类广泛等优点, 引起了人们的关注^[1-3]. 但是由于这类材料的热电性能普遍较差, 被认为不具备高性能热电材料的潜质. 自从 Terasaki 等^[1]发现层状 NaCo_2O_4 具有良好的热电性能, 在 1000 K 时品质因子可以达到 0.8, 使得氧化物热电材料重新受到了关注. 其中钙钛矿结构氧化物热电材料是研究的较为广泛的一类. Okuda 等^[4]研究了稀土元素 La 掺杂

SrTiO_3 单晶的热电特性, 在室温下得到与合金 Bi_2Te_3 相当的功率因子 $3600 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$. 通过 Nb 掺杂 SrTiO_3 外延膜^[5], 在 1000 K 时的优值因子为 0.37, 这是目前 n 型材料中报道最高的数值. He 等^[6]报道了 Pb 掺杂 LaCoO_3 陶瓷的热电性能, 在 573 K 得到 0.20 的 ZT 值. 作为燃料电池阴极材料^[7]研究的 LaFeO_3 基材料也是钙钛矿结构的 3d 过渡金属氧化物, 并且具有较高的高温电导率, 因此 LaFeO_3 基材料可能成为理想的热电材料. Iwasaki 等^[8]报道了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 和 $\text{LaFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.6$) 的热电特性, 结果表明随着 Sr 和 Ni 的掺入有效地降低了样品的电阻率, 同时也降低了 Seebeck 系数, 但是 LaFeO_3 的功率因子却有一定程度的提高. Jung^[9]研究了正交结构的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 陶瓷的输运特性. 发现载流子具有很强的局域性, 并且从电阻率和 Seebeck 系数的实验结果中证明了样品的导电机理为绝热小极化子. Kobayashi 等^[10]测试了氧缺失 $\text{La}_{0.45}\text{Nb}_{0.45}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 陶瓷样品的热电性能, 从电阻率、Seebeck 系数和热导率的实

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号:2007CB607504)、国家自然科学基金(批准号:50572052)资助的课题.

[†] E-mail: wanghongchao@mail.sdu.edu.cn

验结果来看,样品的导电行为为 p 型导电,并且空穴的热运动行为为小极化子模式.由此看出,通过掺杂来改变样品的热电性能是一种可行的方法.但是不同的制备条件,对样品热电性能影响很大^[11].迄今为止,不同烧结温度对 LaFeO_3 基材料的热电性能的研究还未见系统的报道.本文利用传统固相反应的方法,分别在 1250°C , 1300°C , 1350°C 的烧结条件下制备 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品,系统的研究不同烧结条件对样品的晶格结构、微观形貌、电阻率、Seebeck 系数和功率因子等的影响,同时探讨了不同烧结温度样品的导电机理,探索了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 样品的最佳烧结温度.

2. 实 验

利用传统的固相反应方法制备 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品.起始原料采用分析化学试剂 La_2O_3 (纯度 99.99%), Fe_2O_3 (纯度 99.5%), SrCO_3 (纯度 99%),按化学计量比称量配料,以酒精为磨介,球磨 12 h.浆料烘干后压成直径为 30 mm,厚度约为 5 mm 的大片,然后在 1000°C 下保温 6 h 预烧合成.将预烧大片进行粉碎研磨,再进行 12 h 球磨.将浆料烘干后加入黏合剂造粒,然后压成直径为 30 mm,厚度为 3 mm 的圆片,在 650°C 下排胶.在空气中以 1250°C , 1300°C , 1350°C 下保温 3 h,制备出 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品.将陶瓷样品切割成 $18\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的条形样品,以便电阻率和 Seebeck 系数的测试.

取陶瓷样品的粉末利用 X 射线衍射分析仪(使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长 $\lambda = 0.154056\text{ nm}$)分析其微观相组成结构.利用扫描电镜(SEM)观察了样品的微观形貌.电阻率 ρ 用标准四端子法在真空气氛下测定,测试电流为 100 mA.在 3°C 左右的温差 ΔT 下,测定了样品的温差热电势 ΔE , Seebeck 系数 S 根据 $\Delta E - \Delta T$ 作图得到的斜率确定.最后利用 S^2/ρ , 计算了样品的功率因子.

3. 结果与讨论

图 1 是烧结温度分别是 1250°C , 1300°C , 1350°C 时样品的室温下的 XRD 图谱.从图中看出,三组样品形成了钙钛矿结构,除了钙钛矿结构的主晶相外,没有其他杂相产生.表明在三种烧结条件

下, Sr^{2+} 都较好地溶入到钙钛矿的晶格中.根据 PDF 卡 No. 37—1493,三组样品都是单相正交结构,并且属于 $Pnma$ 空间群.所有特征峰根据正交结构已被指标化.利用 XRD 的数据,我们计算了 1250°C , 1300°C , 1350°C 三组样品的相对密度,分别为 87.1%, 89.2% 和 92.5%.

图 2 是 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品的 SEM 照片,其中烧结温度为 1250°C , 1300°C , 1350°C 的样品分别对应于照片中的(a), (b) 和(c).从图 2 中可以看出样品的晶粒为多边形.三组样品的平均晶粒尺寸分别约为 $0.5\ \mu\text{m}$, $0.6\ \mu\text{m}$, $1.0\ \mu\text{m}$.随着烧结温度的升高,晶粒间空隙逐渐减小,平均晶粒尺寸逐渐变大,晶粒分布趋于均匀,样品致密度提高.这与从 XRD 数据中得到的相对密度的变化是一致的.对比三组样品的晶粒,发现 1350°C 烧结的样品晶粒变化特别明显,致密度迅速提高.并且样品致密度的提高有利于降低材料的电阻率.

图 3 为不同烧结温度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的电阻率随测试温度的变化.从图中可以看出,随着测试温度的升高,陶瓷样品的电阻率下降,表现出半导体的行为特征.但当温度继续升高时,电阻率出现了稍微增大的趋势.由于高温区内样品的氧缺失相对较大,增加了电子的浓度,即为减小了载流子空穴的浓度,导致了电阻率略有升高^[8,12].陶瓷样品电阻率随测试温度的变化形式没有随着烧结温度的变化而明显变化.样品取得最低电阻率的温度随着烧结温度的升高将移向低温区域.在整个测试温区内,样品的电阻率随着烧结温度的升高而降低.如 1250°C 烧结的样品最小电阻率为 $0.04\ \Omega \cdot \text{cm}$,随着烧结温度的升高得到 1350°C 的最小电阻率为 $0.03\ \Omega \cdot \text{cm}$.热电材料的电阻率由载流子浓度和

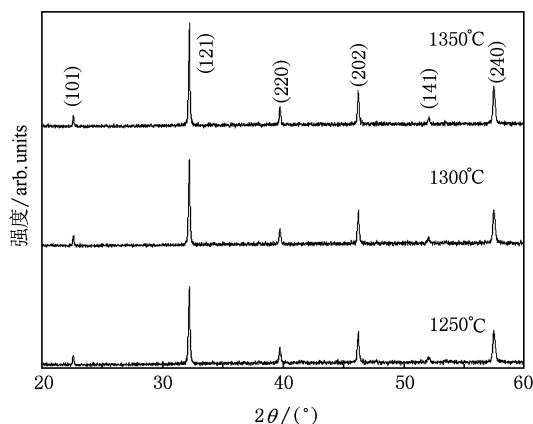


图 1 不同烧结温度 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱

载流子迁移率决定, 而迁移率要受到晶体中晶格振动的散射等各种散射机构的影响. 在同一成分的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷下, 随着烧结温度的升高, 陶瓷样

品逐渐致密, 产生的气孔逐渐减少, 而气孔即为散射源, 样品的致密度越高, 气孔对载流子迁移率的阻碍越小, 导致样品的电阻率下降.

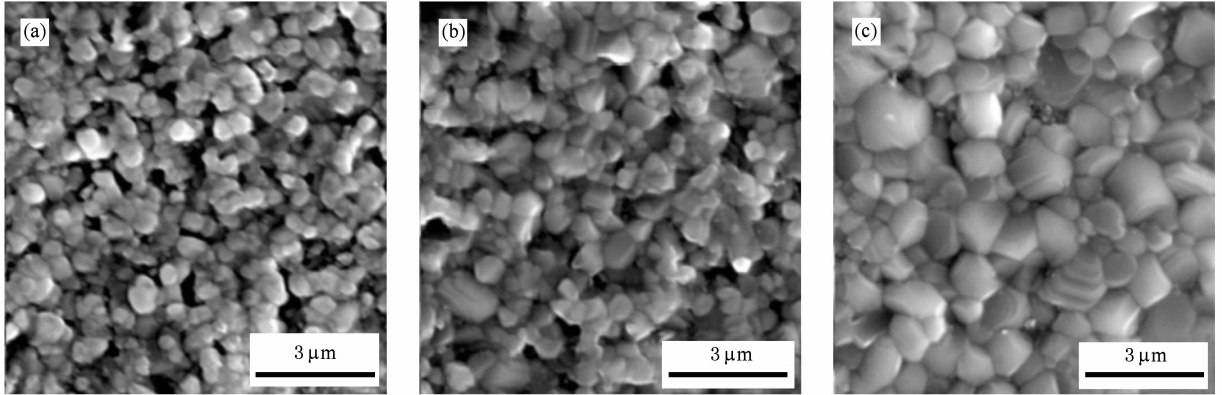


图2 不同烧结温度 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的 SEM 照片 (a)1250°C; (b)1300°C; (c)1350°C

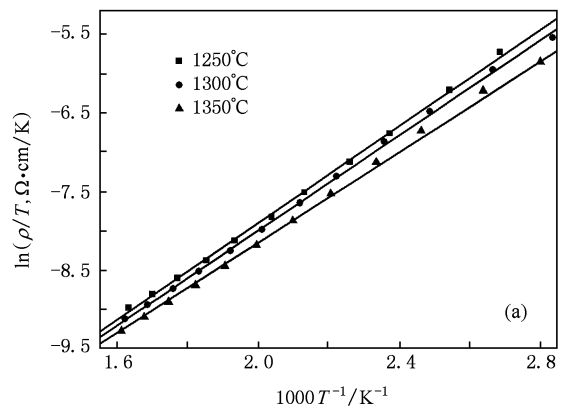
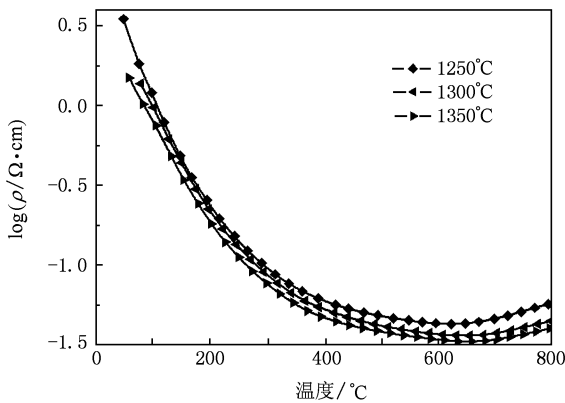


图3 不同烧结温度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的电阻率的变化

目前解释金属氧化物导电机理模型很多^[13-15], 而对于解释过渡金属氧化物的导电特性一般常用强电声耦合近似的 Mott 模型^[13]. 如果是小极化子导电, 电阻率的温度变化曲线就符合其特定的变化形式:

$$\rho = AT \exp(\Delta E_a / k_B T), \quad (1)$$

其中, A 为常数, ΔE_a 为小极化子的跳跃激活能, k_B 为波尔兹曼常数. 利用(1)式对三组样品的电阻率曲线进行线性拟合, 我们发现在整个测试温区不能完全拟合好, 而在如图 4(a) 和 (b) 所示的室温—350°C 和 350—600°C 两个温区内拟合得非常好. 说明在这两个测试温区内样品的载流子的传输特性仍为小极化子跳跃导电, 但是跳跃激活能不相同. 通过与(1)式的拟合, 我们计算了样品小极化子的跳跃激活能, 并列于表 1 中. 在室温—350°C 的温

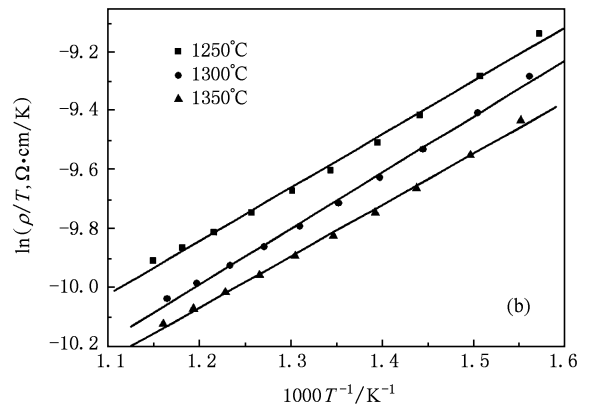


图4 样品电阻率在室温—350°C (a), 350—600°C (b) 的线性拟合

区, 陶瓷样品的激活能大约在 0.260 eV, 在 350—600°C 温区, 激活能大约在 0.160 eV. 即为低温激活能比高温激活能要大. 这可能与相邻两个极化子态间的跳跃增强有关^[13]. 在室温—350°C 的温区, 三组

样品的激活能随着烧结温度的升高而降低. 随着烧结温度的升高, 样品变得更加致密, 空隙对相邻小极化子态间的跳跃的散射减弱, 导致了小极化子跳跃激活能的降低.

表 1 为不同烧结温度 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷在室温—350℃, 350—600℃温区的激活能

烧结温度/℃	室温—350℃ 激活能/eV	350—600℃ 激活能/eV
1250	0.265	0.157
1300	0.260	0.164
1350	0.248	0.151

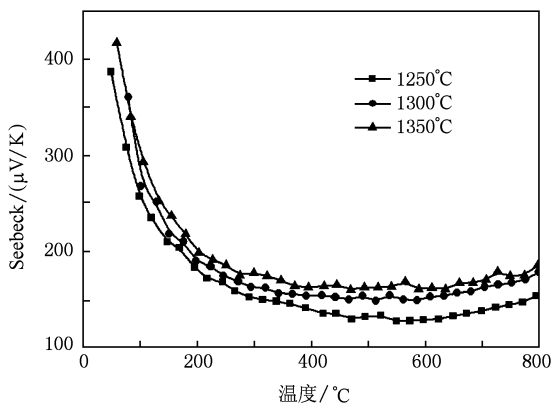


图 5 不同烧结温度 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的 Seebeck 系数的变化

图 5 为不同烧结温度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的 Seebeck 系数随测试温度的变化. 在室温—800℃的测试温区, 三组样品的 Seebeck 系数都为正值, 表明 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的载流子为空穴, 即为 p 型半导体材料. 在测试温度低于 300℃ 时, Seebeck 系数随着温度的升高急剧下降. 温度继续升高, Seebeck 系数趋于饱和. 当温度高于 600℃ 时, 样品的 Seebeck 系数随着温度的升高而略有增大. 高温区 Seebeck 系数变大与氧缺失造成的电阻率的变化是一致的. 在整个测试温区, 样品的 Seebeck 系数随着烧结温度的升高而增大. 如在测试温度为 795℃ 左右时, 1250℃ 烧结的样品 Seebeck 系数为 153 $\mu\text{V}/\text{K}$, 随烧结温度的升高得到 1350℃ 烧结的 Seebeck 系数 185 $\mu\text{V}/\text{K}$. 随着烧结温度升高, 电阻率下降, Seebeck 系数增大, 这与通常半导体材料电阻率下降, Seebeck 系数减小不一致. 出现 Seebeck 系数增大的现象可能与样品的致密度和不同价态的跳跃导电^[16] 有关. 随着烧结温度提高, 样品的致密性越好, 样品的电阻率降低, 同时 Fe^{3+} , Fe^{4+} 及其耦合价态间的跳

跃会增强, 从而导致 Seebeck 系数的增大, 这也是跳跃导电的一个显著特点^[15].

利用 S^2/ρ 计算了不同烧结温度 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的功率因子, 如图 6 所示为样品功率因子随测试温度的变化. 功率因子随着测试温度的升高而增大. 当温度继续升高, 高于 700℃ 左右时, 功率因子变化趋于饱和. 这与高温下样品电阻率和 Seebeck 系数的增加幅度有关. 在整个测试温区, 样品的功率因子随着烧结温度的升高而增大. 这是由于随着烧结温度的升高, 致密性增强, 电阻率减小, 而 Seebeck 系数增大造成的. 1250℃, 1300℃, 1350℃ 烧结样品的最大功率因子分别为 44 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$, 71 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$, 90 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$. 由此看出样品 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷在 1350℃ 的烧结条件下得到了最大的功率因子. 同时说明了烧结温度越高、致密性越好的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的热电性能越优越. 我们试图进一步提高烧结温度, 增加样品的致密度, 以期取得更好的热电性能. 但在 1400℃ 烧结的陶瓷样品已经属于过烧结状态, 无法得到良好的样品. 因此在下一步的工作中可以通过热压等其他方法, 降低烧结温度并且提高样品的密度, 以此进一步提高 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的热电性能.

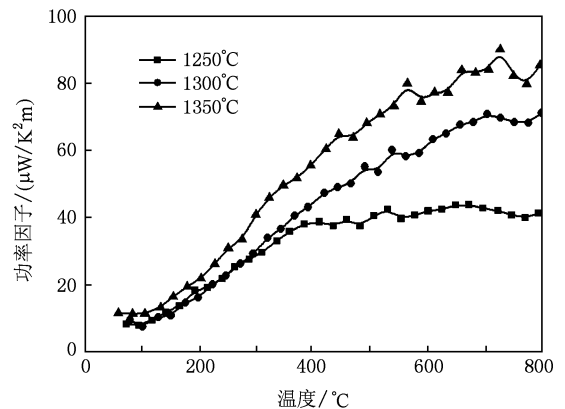


图 6 不同烧结温度 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷的功率因子

4. 结 论

本文采用传统固相反应分别在 1250℃, 1300℃, 1350℃ 保温 3 h 的条件下制备了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷样品. 在室温下确定了样品的晶格结构并观察了样品的微观形貌. 在室温—800℃ 的测试温度范围, 研究了不同烧结温度对其电阻率、热电势和

功率因子的影响. 得出了以下结论:

1. 在 1250°C , 1300°C 和 1350°C 温度下烧结的样品都是单相正交结构, 烧结温区相对较宽. 随着烧结温度的提高样品变得更加致密.

2. 样品的电阻率在低于 600°C 的范围内表现出了半导体的行为, 并证明了其导电机理为小极化子

跳跃导电. 整个测试温区样品的 Seebeck 系数为正值, 载流子为空穴. 随着烧结温度的提高, 电阻率降低, Seebeck 系数升高.

3. 烧结温度的提高一定程度上提高了样品的热电性能, 在 1350°C 保温 3 h 的条件下获得了本研究中的最大功率因子 $90 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$.

[1] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K 1997 *Phys. Rev. B* **56** R12685

[2] Chen X Y, Xu X F, Hu R X, Ren Z, Xu Z A, Cao G H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1627 (in Chinese) [陈晓阳、徐象繁、胡荣星、任之、许祝安、曹光早 2007 物理学报 **56** 1627]

[3] Yu M, Yang H S, Ruan K Q, Li P C, Li H L, Chai Y S, Cao L Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 663 (in Chinese) [于旻、杨宏顺、阮可青、李鹏程、李慧玲、柴一晟、曹烈兆 2002 物理学报 **51** 663]

[4] Okuda T, Nakanishi K, Miyasaka S, Tokura Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 113104

[5] Ohta S, Nomura T, Ohta H, Hirano M, Hosono H, Koumoto K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 092108

[6] He T, Chen J Z, Calvarese T G, Subramanian M A 2006 *Solid State Sci.* **8** 467

[7] Ullmann H, Trofimenko N, Stover F, Stöver D, Ahmad-Khanlou A 2000 *Solid State Ionics* **138** 79

[8] Iwasaki K, Ito T, Yoshino M, Matsui T, Nagasaki T, Arita Y J 2006 *J. Alloys Comp.* **430** 297

[9] Jung W H 2001 *Physica B* **299** 120

[10] Kobayashi K, Yamaguchi S, Tsunoda T, Imai Y 2001 *Solid State Ionics* **144** 123

[11] Jiang J, Li Y L, Xu G J, Cui P, Wu T, Chen L D, Wang G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2858 (in Chinese) [蒋俊、李亚丽、许高杰、崔平、吴汀、陈立东、王刚 2007 物理学报 **56** 2858]

[12] Zhou X D, Wang J B, Thomsen E C 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** J133

[13] Mott N F, Davis E A 1971 *Electrical Process in Non-Crystal-line Materials* (Oxford: Oxford Univ.)

[14] Jung W H, Iguchi E 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 794

[15] Weber W J, Griffin C W, Bates J L 1987 *J. Am. Ceram. Soc.* **70** 265

[16] Wood C, Emin D 1984 *Phys. Rev. B* **29** 4582

Influence of sintering temperature on thermoelectric properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ ceramics^{*}

Wang Hong-Chao[†] Wang Chun-Lei Su Wen-Bin Liu Jian Zhao Yue Peng Hua
Zhang Jia-Liang Zhao Ming-Lei Li Ji-Chao Yin Na Mei Liang-Mo

(*School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 6 August 2009; revised manuscript received 15 September 2009)

Abstract

Perovskite $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ ceramics have been synthesized at 1250°C, 1300°C and 1350°C by the conventional solid-state reaction technique. From their crystal structures determined by powder X-ray diffraction, we found that the lattice volume decreases with increasing sintering temperature. The scanning electronic microscope (SEM) images of surface microstructures of the samples show that the average grain size increases with increasing sintering temperature. The electrical resistivity and Seebeck coefficient have been measured between room temperature and 800°C. At low temperatures, the electrical resistivity shows a semiconductivity-like behavior. With further increasing of temperature, the electrical resistivity slightly increases. An adiabatic hopping conduction mechanism of small-polarons is suggested from the temperature dependence of the electrical resistivity, which has different activation energies at low and high temperatures. The Seebeck coefficient rapidly decreases with increasing temperature, and reaches a saturation value about 600°C. With further increasing of temperature, the Seebeck coefficient slightly increases. With the increase of sintering temperature, the electrical resistivity decreases, while the Seebeck coefficient increases. Therefore, the power factor increases with increasing sintering temperature. The highest power factor of $90 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ was obtained at 727°C for sample sintered at 1350°C.

Keywords: LaFeO_3 ceramics, thermoelectric properties, sintering temperature

PACC: 7280C, 7280G, 8120, 7220P

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607504) and Natural Science Fund of China (Grant No. 50572052).

[†] E-mail: wanghongchao@mail.sdu.edu.cn