

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

孙毅<sup>1)2)†</sup> 王春雷<sup>1)</sup> 王洪超<sup>1)</sup> 苏文斌<sup>1)</sup> 刘剑<sup>1)</sup> 彭华<sup>1)</sup> 梅良模<sup>1)</sup>

1) (山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 200100)

2) (昌吉学院物理系, 昌吉 831100)

(2011年10月14日收到; 2012年1月17日收到修改稿)

利用传统固相反应方法, 分别在 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 烧结条件下, 制备了钙钛矿结构的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品. 样品的粉末 X 射线衍射结果显示, 不同烧结温度的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品均为单相的正交结构. 从样品的扫描电子显微照片来看, 随着烧结温度的增加, 平均晶粒尺寸逐渐增大. 在室温至 800 °C 的测试温区, 测试了样品的电阻率和 Seebeck 系数, 系统地研究了不同烧结温度对样品热电性能的影响. 结果表明, 样品的电阻率在测试温区内随着测试温度的升高先略微降低, 然后逐渐升高; 总体来看, 样品的电阻率随烧结温度的升高先增大后降低. 在测试温区内, Seebeck 系数均为负值, 表明样品的载流子为电子; 随着测试温度的升高, Seebeck 系数绝对值均有所增大; 随烧结温度升高, Seebeck 系数绝对值逐渐增大后显著降低. 1480 °C 制备的样品因其相对较低的电阻率和相对较高的 Seebeck 系数绝对值, 在 165 °C 时得到最大的功率因子  $21 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

**关键词:** 钛酸锶陶瓷, 热电性能, 烧结温度, 氧化物

**PACS:** 72.15.Jf, 72.20.Pa

## 1 引言

热电材料是一种利用内部载流子运动实现热能和电能之间直接相互转换的功能材料, 在余热发电和制冷领域有重要应用前景<sup>[1]</sup>. 热电转化效率由无量纲的热电优值系数  $ZT = S^2T/\rho\kappa$  表征, 其中  $T$  为绝对温度,  $S$ ,  $\rho$  和  $\kappa$  分别为材料的 Seebeck 系数、电阻率和热导率. 自从 1997 年 Terasaki 等<sup>[2]</sup> 发现  $\text{Na}_2\text{CoO}_4$  单晶具有很高的热电优值, 1000 K 时达到 0.8, 氧化物热电材料因其无毒害、制备工艺简单、价格经济、高温下稳定性好等优势引起了研究者的广泛兴趣. 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  基钙钛矿型氧化物表现出良好的热电性能, 是 n 型氧化物热电材料中研究的热点<sup>[3-8]</sup>. 其中 La 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  单晶<sup>[5]</sup> 的功率因子在室温下达到  $36 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{cm})$ , 可与传统合金材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  相比. Kikuchi 等<sup>[6]</sup> 报道的 La 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  陶瓷在 1045 K 时热电优值达到 0.37. 但是, 不同的制备条件, 如样品烧结时的

环境温度, 对陶瓷样品的性能有很大的影响<sup>[8,9]</sup>. 本文利用传统的固相反应方法, 分别在 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 烧结条件下, 制备了钙钛矿结构的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品, 系统地研究了不同烧结温度对样品的晶格结构、微观形貌、电阻率、Seebeck 系数及功率因子等的影响.

## 2 实验

利用传统的固相反应方法制备  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品, 以分析化学试剂  $\text{La}_2\text{O}_3$  (纯度为 99.99%),  $\text{SrCO}_3$  (纯度为 99%),  $\text{TiO}_2$  (纯度为 99.8%) 为原料, 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, 在 1300 °C 下保温 6 h 预烧合成. 将预烧后的样品粉碎研磨, 再进行 12 h 球磨, 将浆料烘干后加入黏合剂造粒, 压成直径为 30 mm, 厚度为 3 mm 的圆片, 在 650 °C 下排胶, 然后分别于  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607504)、国家自然科学基金 (批准号: 50902086) 和昌吉学院院级重点课题 (批准号: 2011YJZD001) 资助的课题.

† E-mail: gghels@163.com

气氛中在 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 下保温 4 h 烧结成瓷, 制备得到  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品. 再将圆片切割成 18 mm×2.5 mm×2.5 mm 的条形样品, 分别测量其电阻率和 Seebeck 系数.

取陶瓷样品的粉末利用 X 射线衍射分析仪 (XRD, 使用  $\text{Cu } K\alpha$  射线, 波长  $\lambda = 0.154056$  nm) 分析其微观相组成结构. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品的微观形貌, 电阻率  $\rho$  用标准四端子法<sup>[10]</sup> 在真空气氛下测定, 电流为 100 mA, 在 3 °C 左右的温差  $\Delta T$  下, 测定样品的温差热电势  $\Delta E$ , 根据  $\Delta E/\Delta T$  做图得到的斜率确定 Seebeck 系数  $S$ , 并利用  $S^2/\rho$  计算样品的功率因子.

### 3 结果与讨论

图 1 是不同烧结温度制备的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的 XRD 图谱. 根据 X 射线衍射标准卡 (PDF 卡) No.35-0734, 四组样品都形成了钙钛矿结构的单相正交结构, 没有其他杂相产生. 这表明四种烧结温度下, La 离子都较好地融入到了钙钛矿的晶格中. 利用 XRD 的数据, 分别计算了四组样品的晶格常数  $a$  (晶格体积  $V$ )、理论密度及各自的相对密度, 具体数据列于表 1. 从表 1 可以看出, 四种烧结温度下烧结的样品晶格常数相差不大, 理论密度均为 5.1 g/cm<sup>3</sup>. 用样品的实际测量密度除以其理论密度得到样品的相对密度, 样品的相对密度随烧结温度的升高有逐渐下降的趋势, 其中 1440 °C 烧结的

样品相对密度最大, 达到了 98%. 另外三组样品的相对密度相差不大.

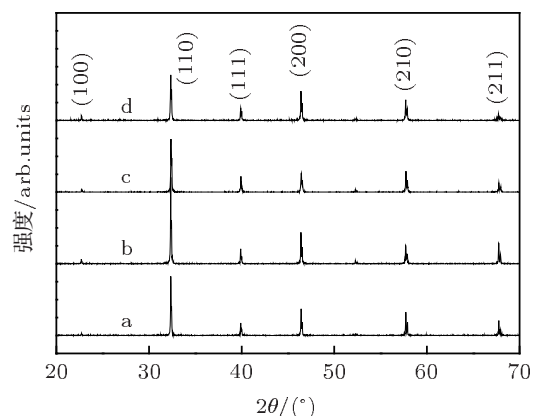


图 1 不同烧结温度制备的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的 XRD 图谱, a,b,c 和 d 分别代表 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 烧结的样品

表 1 不同烧结温度制备的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的晶格常数、理论密度和相对密度

$T/^\circ\text{C}$	$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	理论密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	相对密度 /%
1440	3.909	59.7	5.1	98
1460	3.910	59.8	5.1	95
1480	3.908	59.7	5.1	95
1500	3.910	59.8	5.1	94

图 2 是  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的 SEM 照片, 其中图 2(a), (b), (c) 和 (d) 分别对应于烧结温度为 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 的样品. 从图 2 可以看出, 样品的晶粒为多边形, 随烧结温度

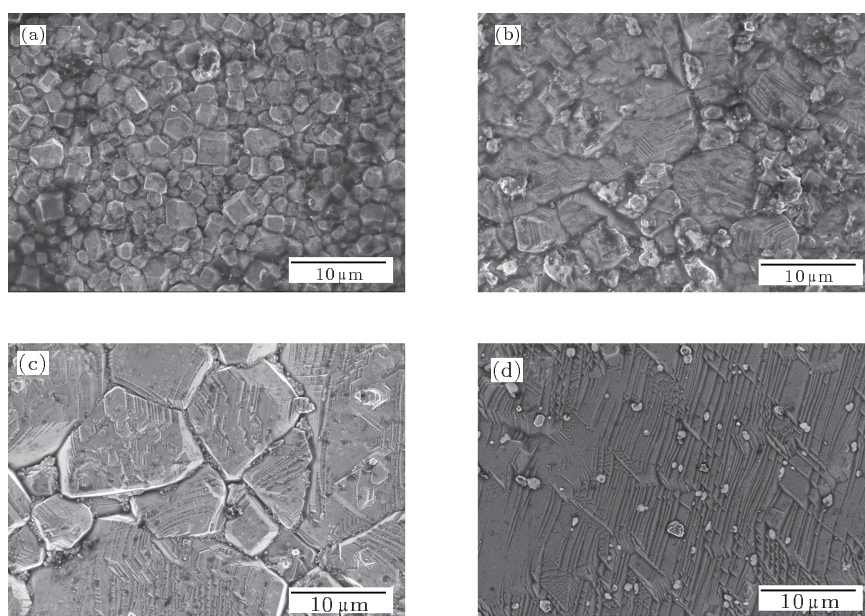


图 2 不同烧结温度制备的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的 SEM 照片 (a) 1440 °C; (b) 1460 °C; (c) 1480 °C; (d) 1500 °C

的升高, 样品的平均晶粒尺寸显著增大. 其中 1440 °C 烧结的样品晶粒尺寸最小, 并且比较均匀, 与其较大的相对密度计算结果相符合; 1480 °C 烧结的样品, 晶粒尺寸相差较大, 且较大晶粒间隙之间分布有很大细小晶粒, 这样的结构可能有助于提高样品的 Seebeck 系数; 1500 °C 的样品则呈现出非常大的晶粒尺寸.

图 3 是不同烧结温度的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的电阻率随测试温度的变化. 总体来看, 随着测试温度的增加, 除 1500 °C 制备样品外, 其余三组样品的电阻率均呈现了先略微下降, 然后增加的趋势. 这可能是由于 1500 °C 烧结的样品晶界散射效应较小 [11]. 总体来看, 随烧结温度的升高, 样品电阻率先增大后减小. 在整个测试温区内, 四组样品中 1460 °C 烧结的样品具有最高的电阻率, 1500 °C 烧结的样品具有最低的电阻率, 在 780 °C 时为 8.6  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ . 1440 °C, 1460 °C 和 1480 °C 烧结的样品在该测试温度下的电阻率分别为 9.4 (783 °C), 9.9 (784 °C), 9.1  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  (783 °C). 在 SEM 照片上可以看出, 1500 °C 烧结的样品晶粒尺寸与其余三组相比非常大, 由于四组样品具有相同的组分, 载流子浓度应该相差不大, 而较大的晶粒则具有更大的载流子迁移率, 从而得到相对较低的电阻率.

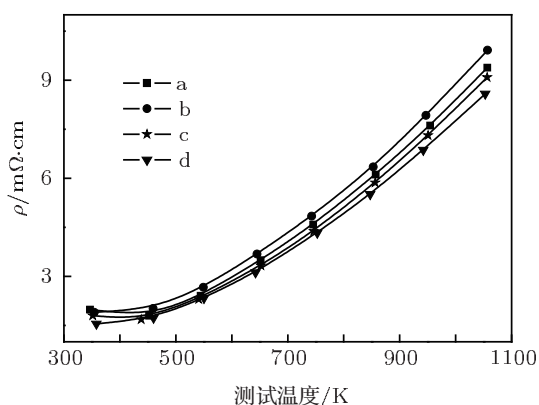


图 3 不同烧结温度制备的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的电阻率随温度变化曲线, a, b, c 和 d 分别代表 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 烧结的样品

图 4 是不同烧结温度的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的 Seebeck 系数随测试温度的变化. 可以看到, 在整个测试温区内, 四组样品的 Seebeck 系数均为负值, 表明其载流子为电子, 即为 n 型导电材料. 总体来看, 随烧结温度的增大, 不同烧结温度样品的 Seebeck 系数绝对值先增大后减小, 其中 1480 °C 烧结的样品具有最大的 Seebeck 系数

绝对值, 1500 °C 烧结的样品具有最小的 Seebeck 系数绝对值. 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 的样品在 790 °C 左右的 Seebeck 系数绝对值分别为 235, 243, 251 和 224  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ . 随着测试温度的升高, 四组样品的 Seebeck 系数绝对值均呈单调增大趋势, 其中 1480 °C 烧结样品的 Seebeck 系数绝对值由 84 °C 时的 171  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  增大到 791 °C 时的 251  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ .

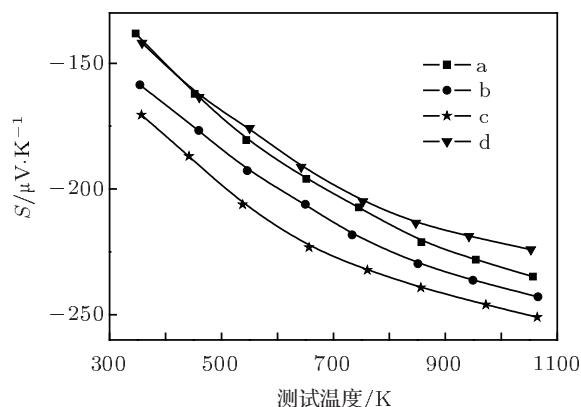


图 4 不同烧结温度制备的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的 Seebeck 系数随温度变化曲线, a, b, c 和 d 分别代表 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 烧结的样品

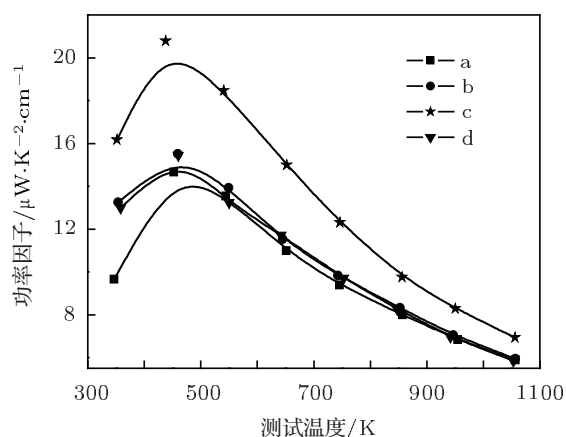


图 5 不同烧结温度制备的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的功率因子随温度的变化曲线, a, b, c 和 d 分别代表 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 烧结的样品

利用  $S^2/\rho$  计算了样品的功率因子, 图 5 是不同烧结温度的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品的功率因子随测试温度的变化. 可以看出, 在测试温区内, 四组样品的功率因子随测试温度的升高均呈现先增大后逐渐降低的趋势, 在 180 °C 左右取得最大的功率因子. 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 的样品在 180 °C 左右时的功率因子分别为 15 (179 °C), 16 (187 °C), 21 (165 °C) 和 15  $\mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$  (187 °C).

1480 °C 烧结的  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷在整个测试温区内均具有最大的功率因子. 总体上说, 作为热电材料, 1480 °C 烧结的样品具有更好的电学性能.

#### 4 结论

本文采用传统固相反应法, 采用还原气氛, 分别在 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C 和 1500 °C 保温 4 h 的条件下制备了  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  陶瓷样品, 在室温下表征了样品的晶格结构, 并观察了其微观形貌, 在室温至 800 °C 的测试温区内, 测试并讨论了不同烧结温度制备的样品电阻率, Seebeck 系数及功

率因子随测试温度的变化. 得出以下结论: 四种烧结温度都得到了单相的钙钛矿结构, 烧结温区较宽, 随着烧结温度的升高, 样品的致密度有逐渐降低的趋势; 样品的电阻率在高温区随测试温度的增大呈单调增大趋势, 随烧结温度的增大, 不同烧结温度的样品电阻率先增大, 然后逐渐降低; 样品的 Seebeck 系数在整个测试温区均为负值, 且随测试温度的增大其绝对值单调增大, 随烧结温度的增大, 不同烧结温度的样品 Seebeck 系数绝对值先逐渐增大后显著减小; 1480 °C 烧结的样品获得了四组样品中最大的功率因子, 值为  $21 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

- 
- [1] Li J F, Liu W S, Zhao L D, Zhou M 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 152  
 [2] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12685  
 [3] Liu J, Wang C L, Su W B, Wang H C, Zheng P, Li J C, Zhang J L, Mei L M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 162110  
 [4] Jalan B, Stemmer S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 042106  
 [5] Okuda T, Nakanishi K, Miyasaka S, Tokura Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 113104  
 [6] Kikuchi A, Okinaka N, Akiyama T 2010 *Scripta Mater.* **63** 407  
 [7] Wang H C, Wang C L, Su W B, Liu J, Zhao Y, Peng H, Zhang J L, Zhao M L, Li J C, Yin N, Mei L M 2010 *Mater. Res. Bull.* **45** 809  
 [8] Shang P P, Zhang B P, Li J F, Ma N 2010 *Solid State Sci.* **12** 1341  
 [9] Wang H C, Wang C L, Su W B, Liu J, Zhao Y, Peng H, Zhang J L, Zhao M L, Li J C, Yin N, Mei L M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3455 (in Chinese) [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 2010 物理学报 **59** 3455]  
 [10] Sun Y, Wang C L, Wang H C, Peng H, Guo F Q, Su W B, Liu J, Li J C, Mei L M 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 5278  
 [11] Muta H, Kurosaki K, Yamanaka S 2003 *J. Alloy. Compd.* **350** 292

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

Sun Yi<sup>1)2)†</sup> Wang Chun-Lei<sup>1)</sup> Wang Hong-Chao<sup>1)</sup> Su Wen-Bin<sup>1)</sup> Liu Jian<sup>1)</sup>  
Peng Hua<sup>1)</sup> Mei Liang-Mo<sup>1)</sup>

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

2) (Department of Physics, Changji University, Changji 830100, China)

(Received 14 October 2011; revised manuscript received 17 January 2012)

## Abstract

Ceramic samples of  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  are synthesized by conventional solid state reaction technique at 1440 °C, 1460 °C, 1480 °C and 1500 °C, respectively. Their thermoelectric properties are investigated. X-ray diffraction characterization confirms that the main crystal structure is of perovskite. Scanning electron microscope images indicate that all ceramic samples are dense and compact, and that the average grain size increases with the increase of sintering temperature. Electrical resistivity and Seebeck coefficient of samples are measured in the temperature range between room temperature and 800 °C. In general, with the increase of sintering temperature, the electrical resistivity first increases, and then decreases. With the increase of sintering temperature, the absolute Seebeck coefficient first increases, and then decreases. A maximal power factor  $21 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$  is obtained at 165 °C for the sample sintered at 1480 °C because of its relatively high absolute Seebeck coefficient and relatively low electrical resistivity.

**Keywords:**  $\text{SrTiO}_3$  ceramics, thermoelectric properties, sintering temperature, oxide

**PACS:** 72.15.Jf, 72.20.Pa

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607504), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902086), and the Science Foundation of Changji University, China (Grant No. 2011YJZD001).

† E-mail: gghels@163.com