

Sr 掺杂钙钛矿型氧化物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的溶胶 - 凝胶 制备及电阻率温度关系研究*

刘义[†] 张清 李海金 李勇 刘厚通

(安徽工业大学数理学院, 马鞍山 243032)

(2012年8月22日收到; 2012年9月27日收到修改稿)

采用溶胶 - 凝胶方法成功制备了 Sr 的替代化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), 系统地研究了 20—720 K 温度范围内 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电阻率温度关系. 研究表明, 随着 Sr 的替代含量的增加, $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电阻率迅速地降低, 这主要是由于载流子浓度的增加引起. 样品 $x = 0$ 和 0.01 在低于 330 和 260 K 的温度范围内, 电阻率与温度之间满足指数关系 $\ln \rho \propto 1/T$, 获得导电激活能分别为 0.2950 和 0.1461 eV. 然而, 实验显示 $\ln \rho \propto 1/T$ 关系仅成立于重掺杂样品的高温区; 在低温区莫特定律 $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ 成立, 且表明重掺杂引入势垒, 导致大量局域态的形成. 根据莫特 $T^{-1/4}$ 定律拟合实验数据, 评估了局域态密度 $N(E_F)$, 它随着掺杂量的增加而增加.

关键词: 热电材料, 溶胶 - 凝胶, $YCoO_3$

PACS: 72.20.Pa, 61.05.cp, 61.82.Fk

DOI: 10.7498/aps.62.047202

1 引言

近十几年, Sr (或 Ca) 掺杂钙钛矿型钴基氧化物 $R_{1-x}A_xCoO_3$ ($R = Y$, 或稀土; $A = Sr, Ca$) 的研究引起了广泛关注, 它在许多技术领域有着潜在的应用价值, 如热电学 (thermoelectricity)^[1-7]、固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cells, SOFCs)^[8]、气体传感器^[9] 等. 科技工作者们对这些氧化物的晶体结构、电、热输运特性和磁性质进行了一些研究, 发现 $R_{1-x}A_xCoO_3$ 是一种畸变的钙钛矿型结构^[10] 空间群 $Pbnm$ ($Z = 4$), 由六个氧原子包围着一个钴离子, 且钴位置仅有一种形式; 具有较高的电导率 $\sigma = 1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[11], 较大的室温塞贝克 (Seebeck) 系数 $S = 1050 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[1,3], 较低的热导率 $\kappa = 3.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[12]; 具有有趣的导电机理和绝缘体 - 金属转变 (insulator-metal transition) 的现象^[13] 和其他特殊的物理性质^[14,15].

在钙钛矿型钴基氧化物 $R_{1-x}A_xCoO_3$ 中,

$La_{1-x}A_xCoO_3$ 体系的研究已经有较多工作. 然而, 氧化物 $Y_{1-x}A_xCoO_3$ 体系的研究较少, 尤其是元素掺杂对 $YCoO_3$ 体系电导率温度关系的影响研究更少. 本文采用溶胶 - 凝胶法成功合成 Sr 的掺杂化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$, 重点研究了 20—760 K 范围内 Sr 对 Y 位替代对其电阻率温度关系的电输运影响规律.

2 实验方法

Sr 掺杂化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 由 Y, Sr 和 Co 的硝酸盐按照化学计量配比化学合成. 将 $0.05x$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) mol 的 $Sr(NO_3)_2$ 与 $0.05(1-x)$ mol 的 $Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, 0.05 mol 的 $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 溶解在 50 mL 去离子水配成的 1 mol/L 的柠檬酸溶液中. 然后, 将此混合液在磁力搅拌机连续搅拌下使 Y^{3+} , Sr^{2+} 和 Co^{2+} 等离子混合均匀. 搅拌 1 h 后, 此混合液缓慢加热到 90 °C,

* 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室开放研究基金 (批准号: KF201101)、安徽省高等学校省级自然科学基金重点项目 (批准号: KJ2011A053)、安徽省高等学校省级自然科学基金项目 (批准号: KJ2012Z034) 和国家自然科学基金 (批准号: 51202005, 11204005, 41075027) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: yliu6@ahut.edu.cn

持续搅拌 6 h, 形成棕色固体. 此棕色固体在马弗炉中 300 °C 分解 2 h, 形成黑色粉末. 黑色粉末研磨后 300 MPa 下压成直径为 13 mm, 厚度为 1 mm 的圆形块体. 最后, 将这些块体在 900 °C 下烧结 120 h 形成样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$).

Cu K_α 衍射的 X 射线衍射仪 (XRD)(Philips-X PERT PRO diffractometer) 检测样品的组分. 在标准 Si 粉标定下使用标准最小二乘精细分析方法处理 XRD 数据获得晶格参数. 场发射扫描电镜 (FE-SEM, SIRION 200) 观察样品的微结构. 采用阿基米德方法测试样品密度. 样品切割成 12 mm × 2 mm × 1.0 mm 的条状进行电阻率测定. 电阻率的测试用计算机辅助下的智能数据采集程序完成. 直流电阻率的测定使用了传统四电极方法. 高温电阻率在温控仪的控温下在真空高温炉中测试获得. 室温载流子浓度在 0.73 T 磁场下测定 Hall 系数获得.

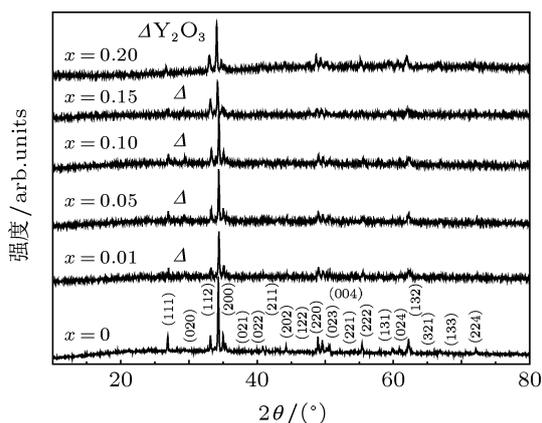


图 1 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 XRD 图

3 结果与讨论

图 1 为 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 XRD 图. 从图 1 中看到, $YCoO_3$ 衍

射主峰与标准 JCPDS 卡 (卡号 88-0425) 基本一致; 标准 Si 粉标定测定的晶格常数 (表 1) a, b, c 分别为 5.1393, 5.4197 和 7.4588 Å, 这与早期 Demazeau 等 [16] 的报道一致, 这些充分说明化合物 $YCoO_3$ 已经成功合成. 从图 1 中看到, Sr 的替代化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的衍射峰与化合物 $YCoO_3$ 的衍射峰基本一致, 这暗示 Sr 已经掺杂到化合物 $YCoO_3$ 的晶格而且形成了所需要的掺杂化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$. 为了核实 Sr 已经替代了 Y 位, 采用 XRD 对 Sr 的替代化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的晶格参数 a, b 和 c 进行了测定. 表 1 列出不同 Sr 的掺杂量的化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的晶格常数值. 表 1 显示 Sr 的替代使 $YCoO_3$ 的晶格常数 a, b, c 均发生变化, 如从 $YCoO_3$ 的 $a = 5.1393$ Å, $c = 7.4588$ Å 增大到 $Y_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$ 的 $a = 5.1437$ Å, $c = 7.4611$ Å, 从 $YCoO_3$ 的 $b = 5.4197$ Å 减小到 $Y_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$ 的 $b = 5.4181$ Å, 这充分说明 Sr 已经替代到 $YCoO_3$ 的晶格且形成了 Sr 的替代化合物 $Y_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$. 同理, 从图 1 和表 1 也可以判断 Sr 的其他掺杂量 ($x \neq 0.05$) 已经替代到 $YCoO_3$ 的晶格且形成 Sr 的替代化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x \neq 0.05$). 除此之外, 从图 1 中看到, 少量 Y_2O_3 杂质 (< 1%—2%) 存在于合成样品中 (如图 1 标注), 这由于 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的合成需要高压氧环境 [16], 而我们的样品是在空气中合成的, 这与 Thornton 等 [13] 在空气中合成 $YCoO_3$ 的结果是一致的. 正如 Michel 等 [17] 研究样品 $Y_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ 在空气、氮气和氧气的测试中显示, 三种环境下电阻率变化不大, 因此 Y_2O_3 杂质的存在对 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电运输的影响甚微.

表 1 显示随着 Sr 的替代量的增加, 晶格常数均发生变化, 如从 $YCoO_3$ 的 $a = 5.1393$ Å, $b = 5.4197$ Å 和 $c = 7.4588$ Å 增大到 $Y_{0.80}Sr_{0.20}CoO_3$ 的 $a = 5.1443$ Å, $b = 5.4204$ Å 和

表 1 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的室温晶格常数 a, b, c , 单位元胞体积 V , 理论密度 D_{the} , 实验密度 D_{exp} 和相对密度 D_{rel}

x	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$D_{the}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D_{exp}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D_{rel}/\%$
0	5.1393	5.4197	7.4588	207.75	6.2614	5.6507	90.2
0.01	5.1406	5.4182	7.4591	207.76	6.2609	5.2217	83.4
0.05	5.1437	5.4181	7.4611	207.93	6.2539	5.7186	91.4
0.10	5.1434	5.4180	7.4621	207.95	6.2515	5.2654	84.2
0.15	5.1445	5.4153	7.4602	207.83	6.2528	5.1600	82.5
0.20	5.1443	5.4204	7.4605	208.03	6.2429	5.2489	84.1

$c = 7.4605 \text{ \AA}$, 这也说明 Sr 的替代导致了晶体 YCoO_3 产生畸变. 为了描述 Sr 的替代引起晶体 YCoO_3 的扭曲程度, 引入 Goldsmit 容忍因子 t [18], 它是表征钙钛矿 (通用化学式 ABO_3) 晶体结构扭曲度的基本参量, 定义为

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式中, r_A , r_B 和 r_O 分别为相应阳离子 A, B 和阴离子 O^{2-} 的平均离子半径. 样品 $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的容忍因子 t 与 Sr 的掺杂量 x 之间的关系如图 2 所示. 图 2 显示随着 Sr 的掺杂量 x 增加, 容忍因子 t 逐渐增加, 说明 Sr 掺杂量的增加使 YCoO_3 的晶格扭曲度变小. 由表 1 的 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 的晶格参数可以得到, 所有样品 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 关系 $a < c/\sqrt{2} < b$ 都成立, 意味着它们属于 O 型结构 [18]. 正如文献 [18] 提出的 LnCoO_3 体系, Sr 替代 Y 后 YCoO_3 的晶格扭曲度变小, 此扭曲主要来源于八面体 CoO_6 晶格的扭曲. 这暗示随着 Sr 替代量的增加八面体的扭曲度逐渐变小 [19]. 这种畸变也可以通过标准晶格常数平均值定义的标准偏离量——正交畸变参量来衡量 [19]:

$$d_{\text{orth}} = \frac{1}{\bar{a}} \sqrt{\sum (a_i - \bar{a})^2}, \quad (2)$$

式中 $a_i = a, b$ 和 $c/\sqrt{2}$, \bar{a} 是 a_i 的平均值. 将表 1 中 Si 标定的晶格常数 a, b, c 代入 (2) 式, 得 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 d_{orth} 值分别为 0.037577, 0.037201, 0.036762, 0.036786, 0.036285, 0.036991. 从标准偏离量数据看到, Sr 替代后其替代化合物 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x \neq 0$) 的正交畸变量减小, 这使 Co—O—Co 平均键角增加, 这与后面讨论电输运性质的变化一致.

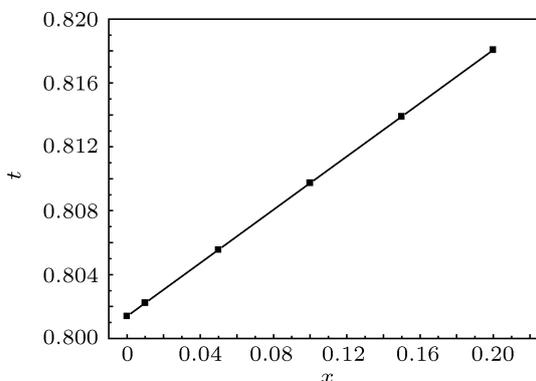


图 2 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的容忍因子 t 与 Sr 掺杂量 x 的关系

图 3 显示了 $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的断面 FE-SEM

图. 为了观察和衡量合成样品 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 的微结构和致密性, 对样品进行了扫描电镜观察, 从微结构上看到合成的样品微结构和致密性基本一致, 因此, 选择了样品 $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的微结构典型扫描断面图. 从图 3 中看到, 合成样品的微结构是由有大小约为 2—4 μm 基本均匀的颗粒和空洞组成, 这说明合成样品的致密性较均匀.

为详细观察 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 的致密性, 评估了 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 的理论密度 D_{the} 、实验密度 D_{exp} 和相对密度 D_{rel} , 如表 1 所示. 基于表 1 XRD 测定的晶格常数 a, b, c 和每个晶胞中总的原子重量, 计算了合成样品的理论密度 D_{the} . 采用阿基米德排水法测定了样品 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 的实验密度 D_{exp} . 从表 1 中看到 Sr 替代后其替代化合物的理论密度减少, 从 YCoO_3 的 $6.2614 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 减少到 $\text{Y}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_3$ 的 $6.2429 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 这是由于轻原子的替代而引起. 表 1 中相对密度 D_{rel} 显示 Sr 替代样品的相对密度在 82%—92% 之间, $x = 0.05$ 样品的相对致密性最好达到 91.4%, 而其他样品的相对致密性在 82%—84% 之间.

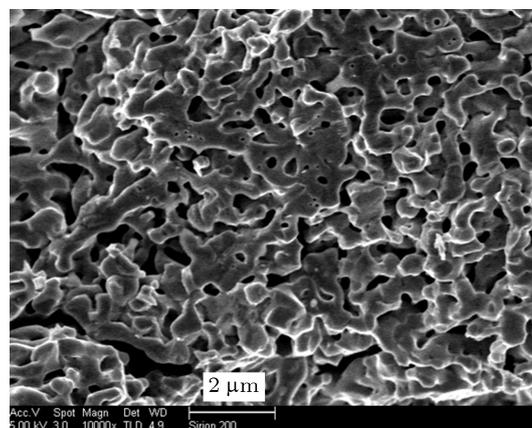


图 3 $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ 断面场发射扫描电镜图

图 4 显示 20—720 K 样品 $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的电阻率 (ρ) 与温度 (T) 的关系. 从图 4 中看到样品 YCoO_3 的温度关系大约分为三个阶段: 1) $183 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$, 在这一温区, 随着温度的增加, 其电阻率从近似绝缘体 (183 K , ρ 约为 $1.4 \times 10^4 \Omega\cdot\text{m}$) 骤然降低 (400 K , ρ 约为 $1.0 \Omega\cdot\text{m}$), 这可能是从绝缘体到半导体态的过渡 [10]; 2) $400 \text{ K} < T < 550 \text{ K}$, 伴随着温度 T 的增加, 其电阻率缓慢降低到 $0.47 \Omega\cdot\text{m}$ (550 K), 这或许是从半导体态向金属态的开始过渡 [13]; 3) $T > 550 \text{ K}$,

表 2 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的室温电阻率 ρ_{rt} , 载流子浓度 n_p 和载流子迁移率 μ_p

x	0	0.01	0.05	0.10	0.15	0.20
$\rho_{rt}/\Omega\cdot m$	6.92	8.45×10^{-2}	1.94×10^{-2}	2.89×10^{-2}	1.15×10^{-2}	7.63×10^{-3}
$n_p/10^{18} \text{ cm}^{-3}$	6.1×10^{-4}	1.6×10^{-1}	1.6	1.3	3.1	4.1
$\mu_p/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$	10.4	4.62	1.76	1.30	1.39	1.54

ρ 又随着温度增加近似线性地迅速降低, 降到 720 K 的 ρ 约为 $7.57 \times 10^{-3} \Omega\cdot m$, 这可能是向金属态的过渡^[13]. 然而, 对于 Sr 的替代化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x \neq 0$) 在温度 $T \leq 550$ K 区域内其电阻率的温度关系行为与 $YCoO_3$ 的相似; 但是, 当温度 $T \geq 550$ K 时, 随着 Sr 掺杂量 x 的增加, 从半导体到金属的过渡逐渐消失, 而且 Sr 的最大替代量 $x = 0.2$ 的样品的电阻率从低温到高温的整个温度范围内都呈现类似半导体行为, 如从 20 K 的 $1.57 \times 10^3 \Omega\cdot m$ 降到 700 K 的 $1.13 \times 10^{-3} \Omega\cdot m$, 这很显然这是由于 Sr 的重替代而导致电阻率迅速降低引起. 从图 4 还注意到 Sr 对 $YCoO_3$ 的 Y 位替代导致了样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电阻率迅速降低, 如在 300 K 样品的电阻率从样品 $x = 0$ 的约 $6.9 \Omega\cdot m$ 迅速降低到 $x = 0.01$ 的约 $8.45 \times 10^{-2} \Omega\cdot m$, 然后随着 x 从 0.05 增加到 0.15 及 0.20, 其相应的电阻率缓慢地从约 $1.94 \times 10^{-2} \Omega\cdot m$ 降低到约 $1.15 \times 10^{-2} \Omega\cdot m$ 和约 $7.63 \times 10^{-3} \Omega\cdot m$, 如表 2 所示. 这种随着 Sr 的替代量增大电阻率降低与前面所讨论的晶格扭曲程度的变化一致, 即与 Moon 等^[4,20] 对 Ca 掺杂 $RCoO_3$ ($R = Gd, Sm, Nd, Pr$) 体系讨论时采用的理论一致. Sr 替代 Y 后 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的扭曲度降低, 导致 $Co(3d)-O(2p)-Co(3d)$ 之间的平均键角趋向于 180° , 从而使 $Co(3d)-O(2p)$ 轨道的重叠变大, 相互作用变强. 这是由于电子结构类似的稀土元素同类替代与碱金属元素的替代在替代后其能带结构的改变相似而引起. 当然, 这也与真正掺入到样品的数量相关. 事实上, 伴随着 Sr 替代量的增加, Sr 的替代化合物的电阻率降低与 Sr 对 $YCoO_3$ 的 Y 位替代引入大量空穴有关. 表 2 列出了随着 Sr 替代量的增加样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的室温载流子浓度 n 的变化. 从表 2 中看到, 随着 Sr 替代量的增加, 样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的载流子浓度增加. 如载流子浓度 n_p 从样品 $x = 0$ 的约 10^{14} cm^{-3} 增加到样品 $x = 0.01$ 的约 10^{17} cm^{-3} , 然后迅速增加到样品 $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$ 的约 10^{18} cm^{-3} . 这些充分说明 Sr 的替代导致样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电阻率的降低主要是由 Sr 对 Y 位的替代引入了大量载流子引起. 除此之

外, 通过关系式 $\mu = 1/\rho ne$ (式中, μ, n 和 e 分别是载流子迁移率、载流子浓度和电子电荷) 评估了样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的室温载流子迁移率, 其数值也列在表 2. 从表 2 中看到, Sr 替代后载流子迁移率降低, 这可能是由于 Sr 替代后散射加强引起. 另外从图 4 中注意到, 在低温 $T < \sim 350$ K 的相应样品 $x = 0.05$ 的电阻率比 $x = 0.10$ 的电阻率低, 这可能是由于制备样品 $x = 0.05$ 的致密度比 $x = 0.10$ 的好 (如表 1 所示, $D_{rel}(x = 0.05) = 91.4\%$, $D_{rel}(x = 0.1) = 84.2\%$) 而引起.

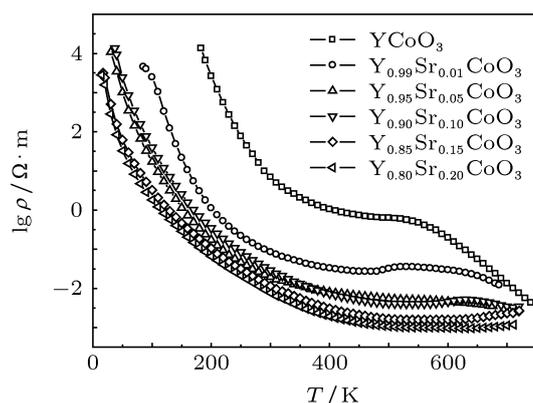


图 4 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 电阻率温度关系

为详细地研究 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电阻率温度关系, 电阻率对数 $\ln \rho$ 与温度倒数 $1/T$ 的函数关系列于图 5. 从图 5 中看到, 温度 T 低于一定的范围, 样品 $x = 0$ ($T < 330$ K) 和 $x = 0.01$ ($T < 260$ K) 在 $\ln \rho$ 与 $1/T$ 之间存在较好的线性关系, 这说明样品 $x = 0$ 和 $x = 0.01$ 的电阻率温度关系遵守指数定律. 换句话说, 这些样品的电阻率温度关系可以表示为热激活的形式^[11]

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

式中, ρ_0 为前指数因子, E_a 为导电激活能, k_B 为波尔兹曼常数. 根据 (3) 式对实验数据进行线性拟合, 获得激活能 E_a , 如图 6 所示. 从图 6 中注意到, 随着 Sr 掺杂量的增加, 导电激活能 E_a 从样品 $x = 0$ 的 0.2950 eV 降到 $x = 0.01$ 的 0.1461 eV. 对于 p 型半

导体来说, 激活能可以看作价带带边能量 E_v 和费米能级 E_F 的差, 即 $E_a = E_v - E_F$. 因此, 随着 Sr 掺杂量的增加导电激活能 E_a 降低, 说明费米能级逐渐靠近价带带边, 这也意味 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x \neq 0$) 是浅能级半导体. 同时, 这也说明 Sr 对 Y 的替代的施主能级是主要杂质能级的来源. 随着 Sr 替代量的增加, 更多施主能级的形成导致了它们电阻率的降低, 如图 4 所示. 这解释了为什么 Sr 替代后导电激活能降低.

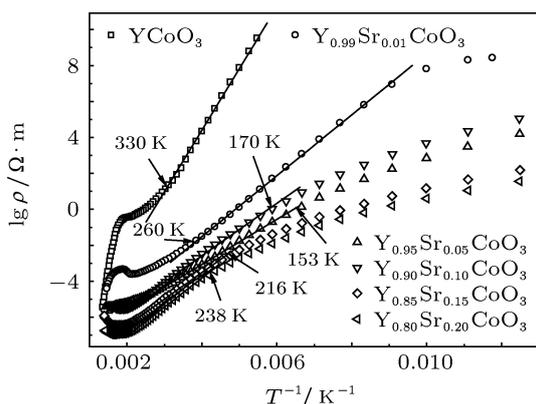


图 5 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 电阻率对数 $\ln \rho$ 与温度的倒数 $1/T$ 的关系及其在适当温度范围内的线性拟合

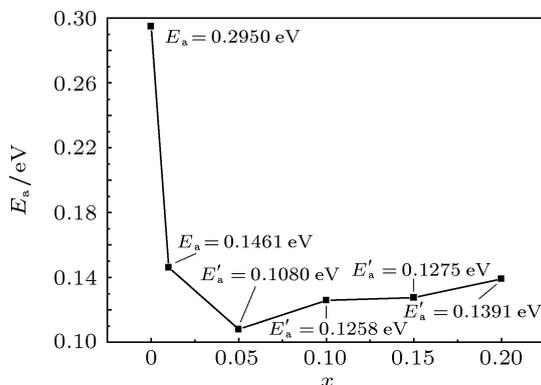


图 6 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的导电激活能与 x 关系图

正如图 5 显示, 重掺杂样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 $\ln \rho$ 与 $1/T$ 的函数关系在低于 240 K 左右偏离线性关系. 事实上, 在一定高温区域 ($153 \text{ K} < T < 393 \text{ K}$, $x = 0.05$; $170 \text{ K} < T < 393 \text{ K}$, $x = 0.10$; $216 \text{ K} < T < 476 \text{ K}$, $x = 0.15$; $238 \text{ K} < T < 415 \text{ K}$, $x = 0.20$) $\ln \rho$ 与 $1/T$ 的线性关系也近似成立, 如图 5 所示. 在低温区域 ($153 \text{ K} < T$, $x = 0.05$; $170 \text{ K} < T$, $x = 0.10$; $216 \text{ K} < T$, $x = 0.15$; $238 \text{ K} < T$, $x = 0.20$) $\ln \rho$ 与 $1/T$ 的函数关系变得复杂. 考虑到 Sr 对 Y 的重替代可以引

起无序和大量的局域态, 在低温的电输运主要通过局域态间的声子隧穿或声子跃迁实现. 在局域态系统中, 载流子的导电主要通过两种形式实现, 即低于迁移率边 E_M 进入扩展的局域态或高于 E_M 的局域态的载流子的热激活和费米能级附近载流子在局域态间的跳跃或隧穿. 因此, 此体系整个温度区间的电阻率可以写为

$$\rho_{\text{all}} = \rho_{\text{ther}} + \rho_{\text{hop}},$$

式中, ρ_{all} 为总的电阻率, ρ_{ther} 为局域态载流子的热激活的电阻率, ρ_{hop} 为载流子在局域态间的跳跃或隧穿电阻率.

在相对高的温区, 声子能量与在费米能级间相邻态间的能隙相比是高的. 因此, 载流子跃迁对电导率的贡献可以忽略, 而载流子的热激活将看作电导率的主导机理. 因此, 电阻率 ρ_{ther} 随温度 T 的变化可表述为^[11]

$$\rho_{\text{ther}} = \rho_M \exp\left(\frac{E'_a}{k_B T}\right), \quad (4)$$

式中, ρ_M 是前置因子, 激活能 $E'_a = E_M - E_F$, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度. 因此, 在高温区 ($153 \text{ K} < T < 393 \text{ K}$, $x = 0.05$; $170 \text{ K} < T < 393 \text{ K}$, $x = 0.10$; $216 \text{ K} < T < 476 \text{ K}$, $x = 0.15$; $238 \text{ K} < T < 415 \text{ K}$, $x = 0.20$), 根据 (4) 式对实验数据进行线性拟合 (如图 5 所示), $\ln \rho \propto 1/T$ 关系成立, 获得样品 $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 的激活能, 如图 6 所示. E'_a 显示的是迁移率边 E_M 和费米能级 E_F 的能量差. 图 6 显示, 随着 Sr 替代量的增加, E'_a 逐渐增加, 从 $x = 0.05$ 的 0.1080 eV 增加到 $x = 0.20$ 的 0.1391 eV, 这说明随着 Sr 替代量的增加, 迁移率边和费米能级的能量差逐渐增大. 这种现象暗示了 Sr 对 Y 的替代主要是引入大量的局域态而导致费米能级远离迁移率边.

在相对较低温度区间 ($153 \text{ K} < T$, $x = 0.05$; $170 \text{ K} < T$, $x = 0.10$; $216 \text{ K} < T$, $x = 0.15$; $238 \text{ K} < T$, $x = 0.20$), 费米能级附近局域态间的跳跃电导将主导其导电过程. 根据莫特变程跳跃电导理论 (Mott's variable-range hopping conduction theory)^[21], 电阻率和温度之间的关系, 以及平均跳跃距离 R 和平均跳跃能量 W ^[22] 可以写为

$$\rho_{\text{hop}} = \rho_{\text{hc}} \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \quad (5a)$$

$$T_0 = \frac{18.108\alpha^3}{k_B N(E_F)}, \quad (5b)$$

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F) k_B T} \right]^{1/4}, \quad (6)$$

$$W(R) = \frac{3}{4\pi\alpha R^3 N(E_F)}, \quad (7)$$

式中, ρ_{hc} 是常数, $N(E_F)$ 是费米面的局域态密度, α 是费米面上局域态波函数衰减波长的倒数, T_0 是莫特特征温度.

图 7 所示为 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的电阻率对数 $\ln\rho$ 与温度 $T^{-1/4}$ 的关系以及在适当温度范围内的线性拟合. 从图 7 中看到, 在适当低温范围内 ($122\text{ K} < T, x = 0.05$; $103\text{ K} < T, x = 0.10$; $81\text{ K} < T, x = 0.15$; $50\text{ K} < T, x = 0.20$), 样品 $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 在 $\ln\rho$ 与温度 $T^{-1/4}$ 之间存在较好的线性关系, 这暗示了跳跃导电发生在这些样品的运输过程中. 依据 (5a) 式对数据进行较好的线性拟合, 获得了 T_0 . 假定 $\alpha^{-1} = 0.5\text{ nm}$, 获得了 $N(E_F)$, $R(T = 100\text{ K})$ 和 $W(T = 100\text{ K})$, 数据列于表 3. 评估的能态密度 $N(E_F)$ 随着掺杂量 x 的增加而增加, 从样品 $x = 0.05$ 的 $7.9 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}\cdot\text{eV}^{-1}$ 增加到样品 $x = 0.15$ 的 $6.15 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}\cdot\text{eV}^{-1}$. 同时, 在 100 K 的跃迁距离 R 和跳跃能量 W 相应地

分别从 4.02 nm ($x = 0.05$) 降低到 2.41 nm ($x = 0.15$), 从 $4.62 \times 10^{-2}\text{ eV}$ ($x = 0.05$) 降低到 $2.77 \times 10^{-2}\text{ eV}$ ($x = 0.15$), 而且这些都满足局域态模型的莫特必要条件, 即 $R\alpha \gg 1$ 和 $W/(k_B T) \gg 1$, 这也暗示了评估的 R 和 W 这两个参数是合理的. 随着掺杂量 x 的增加局域态密度增加, 跳跃距离 R 与能量 W 降低, 是由于 Sr 掺杂 Y 位的晶格畸变引起, 这也引起了大量局域态的形成和无序的产生.

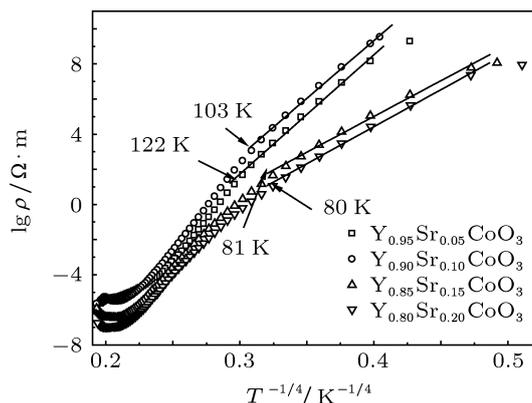


图 7 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 电阻率对数 $\ln\rho$ 与温度的 $T^{-1/4}$ 的关系及其在适当温度范围内的线性拟合

表 3 根据 (5)–(8) 式获得了莫特参数, 假定 $\alpha^{-1} = 0.5\text{ nm}$

样品 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$	$T_0/10^7\text{ K}$	$N(E_F)/10^{20}\text{ cm}^{-3}\cdot\text{eV}^{-1}$	$R(T = 100\text{ K})/\text{nm}$	$W(T = 100\text{ K})/10^{-2}\text{ eV}$
$x = 0.05$	2.1205	0.79	4.02	4.62
$x = 0.10$	1.8672	0.90	3.90	4.48
$x = 0.15$	0.2733	6.15	2.41	2.77
$x = 0.20$	0.3138	5.36	2.50	2.88

4 结论

采用溶胶 - 凝胶方法成功制备了 Sr 的替代化合物 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), 系统地研究了 $20\text{--}720\text{ K}$ 温度范围内 $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电阻率温度关系. 研究表明, 随着 Sr 替代含量的增加, $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ 的电阻率迅速降低, 这主要是由载流子浓度的增加引起的. 样品

$x = 0$ 和 0.01 在低于 330 和 260 K 的温度范围内, 电阻率与温度之间满足指数关系 $\ln\rho \propto 1/T$, 获得导电激活能分别为 0.2950 和 0.1461 eV . 然而, 实验显示 $\ln\rho \propto 1/T$ 关系仅仅成立于重掺杂样品的高温区; 在低温区莫特定律 $\ln\rho \propto T^{-1/4}$ 成立, 且表明重掺杂引入势垒, 导致大量局域态的形成. 根据莫特 $T^{-1/4}$ 定律拟合实验数据, 评估了局域态密度 $N(E_F)$, 它随着掺杂量的增加而增加.

[1] Liu Y, Qin X Y, Wang Y F, Xin H X, Zhang J, Li H J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083709
 [2] Androulakis J, Migiakis P, Giapintzakis J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1099
 [3] Berggold K, Kriener M, Zobel C, Reichl A, Reuther M, Muller R,

Freimüth A, Lotenz T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155
 [4] Moon J W, Seo W S, Okabe H, Okawa T, Oumotok K 2000 *J. Matter Chem.* **10** 2007
 [5] Wang C L, Zhang J L, Zhao M L, Liu J, Su W B, Yin N, Mei L M 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 107301

- [6] Li P C, Yang H S, Li Z Q, Chai Y S, Cao L Z 2002 *Chin. Phys. B* **11** 282
- [7] Shang J, Zhang H, Li Y, Cao M G, Zhang P X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107203
- [8] Rossignol C, Ralph J M, Bae J M, Vaughey J T 2004 *Solid State Ionics* **175** 59
- [9] Salker A V, Choi N J, Kwak J H, Joo B S, Lee D D 2005 *Sensors Actuators B* **106** 461
- [10] Mehta A, Berliner R, Smith R W 1997 *J. Solid State Chem.* **130** 192
- [11] Liu Y, Qin X Y 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1893
- [12] Androulakis J, Migiakis P, Giapintzakis J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1099
- [13] Thornton G, Morrison F C, Partington S, Tofield B C, Williams D E 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 2871
- [14] Señaris-Rodríguez M A, Goodenough J B 1995 *J. Solid State Chem.* **118** 323
- [15] Chang H, Chen C L, Garrett T, Chen X H, Xiang X D, Chu C W, Zhang Q Y, Dong C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4333
- [16] Demazeau G, Pouchard M, Hagenmuller P 1974 *J. Solid State Chem.* **9** 202
- [17] Michel C R, Gago A S, Guzman-Colin H, Lopez-Mena E R, Lardizabal D, Buassi-Monroy O S 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 2295
- [18] Goldsmit V M, Geochemische Verteilungsgesetze der E, Skrifter N V A 1926 *Oslo I. Mat. Naturr.* **2** 7
- [19] Knížek K, Jiráček Z, Hejtmáček J, Veverka M, Maryško M, Maris G, Palstra T T M 2005 *Eur. Phys. J. B* **47** 213
- [20] Moon J W, Masuda Y, Seo W S, Koumoto K 2001 *Mater. Lett.* **48** 225
- [21] Kushida K, Kuriyama K 2001 *Proceedings of the 25th International Conference on Physics of Semiconductors* (Berlin: Spinger) p168
- [22] Okutan M, Bakan H I, Korkmaz K, Yakuphanoglu F 2005 *Physica B* **355** 176

Temperature dependence of electrical resistivity for Sr-doped perovskite-type oxide $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ prepared by sol-gel process*

Liu Yi[†] Zhang Qing Li Hai-Jin Li Yong Liu Hou-Tong

(School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

(Received 22 August 2012; revised manuscript received 27 September 2012)

Abstract

The temperature dependences of electrical resistivity for Sr-substituted compounds $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), prepared successfully by sol-gel process, are investigated in a temperature range from 20 to 720 K. The results indicate that with the increase of doping content of Sr the resistivity of $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$ decreases remarkably, which is found to be caused by the increase of carrier concentration. In a temperature range below 330 and 260 K for the sample $x = 0$ and 0.01, the relationship of resistivity versus temperature processes exponential relationship $\ln \rho \propto 1/T$, with conduction activation energy 0.2950 and 0.1461 eV for the sample $x = 0$ and 0.01 respectively. Moreover, experiments show that the relationship $\ln \rho \propto 1/T$ exists only in high-temperature regime for the heavily doped samples; at low temperatures Mott's law $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ is observed, indicating that heavy doping produces strong potential, which leads to the formation of considerable localized state. By fitting the experimental data to Mott's $T^{-1/4}$ law, the density of localized states $N(E_F)$ at Fermi level is estimated, which is found to increase with doping content increasing.

Keywords: thermoelectric materials, sol-gel, $YCoO_3$

PACS: 72.20.Pa, 61.05.cp, 61.82.Fk

DOI: 10.7498/aps.62.047202

* Project supported by the Key Lab of Novel Thin Film Solar Cells, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KF201101), the Key Foundation of Natural Science of Higher Education Institutions of Anhui Province, China (Grant No. KJ2011A053), the Provincial Science Foundation of Higher Education Institutions of Anhui, China (Grant No. KJ2012Z034), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51202005, 11204005, 41075027).

[†] Corresponding author. E-mail: yliu6@ahut.edu.cn