

双掺杂 $Ba_x Ag_y Ca_{3-x-y} Co_4 O_9$ 氧化物的 织构与电输运性能*

张飞鹏 路清梅† 张久兴 张忻

(北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2008 年 9 月 11 日收到, 2008 年 10 月 17 日收到修改稿)

采用柠檬酸溶胶凝胶和放电等离子烧结制备了 Ca 位双掺杂型的 $Ba_x Ag_y Ca_{3-x-y} Co_4 O_9$ 烧结体, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、电阻率测试仪等研究了烧结体相组成、取向度、织构及电性能. 结果表明: 含 Ag 的掺杂试样中出现了偏离化学计量比分布的 Ag 单质, 掺杂试样取向度随 Ba 与 Ag 掺杂量之比 x/y 的增大而提高, 含 Ag 的掺杂试样取向度低于未掺杂试样, 不含 Ag 的掺杂试样取向度高于未掺杂试样. $x = y = 0.1$ 的试样导电机理发生变化. Ba, Ag 掺杂量相等的试样保持较低取向度的同时具有较低的电阻率, 在 973 K 时达到最低值(7.3 mΩcm), 而取向度最低的 Ag 单掺杂试样电阻率在所有试样中最低, 在 973 K 时为 6.3 mΩcm.

关键词: $Ca_3 Co_4 O_9$, 双掺杂, 织构, 电输运性能

PACC: 7215J, 7220P, 8270G

1. 引 言

过渡金属钴氧化物 $Ca_3 Co_4 O_9$ 晶体结构呈层状, 由岩盐结构的 $Ca_2 CoO_3$ 层和 CdI_2 型的 CoO_2 层沿 c 轴交替排列而成, $Ca_2 CoO_3$ 层储存电荷以稳定结构, 其与层状结构界面共同起声子散射作用, 而 CoO_2 层主要是电子传导, 负责载流子传输^[1-3]. 其类“声子玻璃-电子晶体”的结构特点和优异性能近十年来一直受到热电研究领域的关注^[4-6]. $Ca_3 Co_4 O_9$ 晶体也是典型的强关联电子体系, 非常适合于载流子掺杂处理, 实验表明 Ca 位掺杂 Ag 可以进行载流子的调节从而优化电性能^[7,8], 而 Ca 位掺杂 Ba 可以进行 $Ca_3 Co_4 O_9$ 的织构调节^[9]. 对于 Ca 位复合掺杂 Ag, Ba 制备 $Ca_3 Co_4 O_9$ 基热电氧化物及其织构和电输运性能方面的研究作者至今未见报道.

本文采用柠檬酸溶胶凝胶和放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 制备了 $Ba_x Ag_y Ca_{2.8} Co_4 O_9$ 氧化物烧结块体, Ca 位复合掺杂了 Ba, Ag 原子, 总掺杂量 $x + y = 0.2$. 系统研究了 Ag, Ba 复合掺杂对

$Ca_3 Co_4 O_9$ 物相、织构及电输运性能的影响.

2. 实 验

以化学式 $Ba_x Ag_y Ca_{2.8} Co_4 O_9$ ($x, y = 0.0-0.2$) 计量比溶解 $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (纯度为 99.9wt%) 于柠檬酸去离子水溶液中, 不断搅拌恒温水浴 (80 °C, 10 h) 至生成溶胶, 干燥溶胶得前驱物. 然后煅烧 (800 °C, 5 h) 干凝胶前驱物制得 $Ba_x Ag_y Ca_{2.8} Co_4 O_9$ 氧化物粉末. 最后将此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) 得其烧结体.

烧结块体的物相组成采用日本理学公司生产的 D/max-3C (Cu $K\alpha$) 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定, 管电压为 35 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围为 5°—75°, 步长为 0.02°. 微观结构采用 JEOL 6500F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 加速电压为 30 kV. 不同温度下的电阻率采用 ULVAC ZEM-2 型电参数测试仪, 测试方法为直流四点法.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50702003) 和北京市教育委员会科技发展计划重点项目 (批准号: KZ200310005001) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qmlu@bjut.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. 物相组成

图 1 给出了 $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ 烧结体的 XRD 谱. 通过与标准 PDF 卡片(JCPDS, No. 23-0110)对比, 各试样的物相已于图中标出. 由图 1 可知, 所有样品的 XRD 谱的主峰基本与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 衍射峰位一致. 实验范围内 Ag 掺杂量 $x \geq 0.1$ 的复合掺杂试样都不同程度地出现了 Ag 单质相, 且其衍射峰强度随 Ba 与 Ag 掺杂量之比 x/y 的增加而减弱, 当 $x/y = 1/3$ 时 Ag 的衍射峰最强, $x/y = 3$ 时 Ag 的衍射峰消失. 除 $x/y = 0$ 的试样之外, 所有掺杂试样 $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ 相衍射峰位均向左偏移约 $0.24^\circ (2\theta)$, 而 $x/y = 0$ 的试样左偏 $0.04^\circ (2\theta)$. 由此可知, Ba 较 Ag 大量进入 Ca 位并使晶胞参数变化. 文献 [8] 中采用固相反应法制备了 Ca 位 Ag 单掺杂量达 0.3 的 $\text{Ag}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_4\text{O}_9$ 试样, 且 XRD 结果表明试样中为单一 $\text{Ag}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_4\text{O}_9$ 相, 并未出现 Ag 相. 本实验中采用 Ba, Ag 双原子复合掺杂, 少量 Ag 的掺杂 ($x = 0.1$) 就导致产物中出现 Ag 单质相. 根据异价掺杂的歧化理论 [10], Ag 掺杂将引起 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 电子结构的改变. 实验结果表明, 复合掺杂中在一定掺杂范围内同价原子置换更有利于进入晶格以稳定结构.

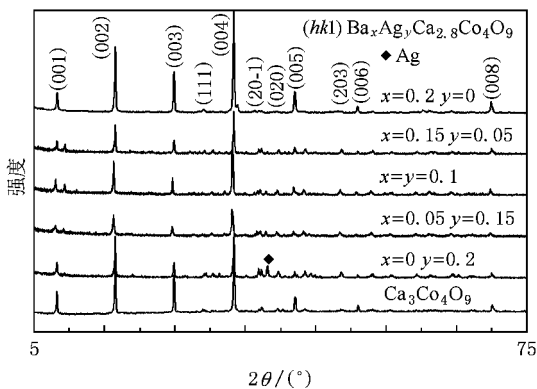


图 1 $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ 烧结体的 XRD 谱

3.2. 取向度及织构分析

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 (001) 晶面的衍射, 表明经 SPS 烧结的样品其层状亚结构为岩盐结构的 Ca_2CoO_3 层和

CdI_2 型的 CoO_2 层沿 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 一般通过 Lotgering 因子来衡量 [11], 即

$$F = (P - P_0) / (1 - P_0),$$

其中 P 为取向样品的 (001) 面衍射峰强度总和与 $(hk1)$ 面衍射峰强度总和之比 ($P = \sum I_{(001)} / \sum I_{(hk1)}$), P_0 为结晶各向异性的 (001) 面衍射峰强度总和与 $(hk1)$ 面衍射峰强度总和之比. 本文 P_0 取标准 PDF 卡片(JCPDS, No. 23-0110)中的 P 值. 图 2 给出了所有试样的 F 值, 在总掺杂量 0.2 的情况下随 Ba 与 Ag 掺杂量比例 x/y 值的提高, 试样取向度不断提高, 含 Ag 的掺杂试样取向度均低于未掺杂试样, 完全 Ag 掺杂试样取向度最低, 不含 Ag 的掺杂试样取向度最高 ($F = 0.88$) 且超过未掺杂试样. 其中 $x = y = 0.1$ 的试样在双掺杂试样中取向度出现一个峰值, 达到 0.72. 因此, 在复合掺杂中可以通过调节掺杂比例来调节样品的取向度.

图 3 给出了部分试样纵断口的 SEM 图. 由图 3 可见, 在 Ca 位总掺杂量为 0.2 的情况下随着 x/y 比例的提高, 取向度降低的掺杂样品层状排列逐渐优化. 当 $x = 0.05, y = 0.15$ 时层状排列结构较差; 当 $x = 0.15, y = 0.05$ 时层状结构有所优化; 当 $x = y = 0.1$ 时样品层状结构最明显. 这与样品的取向度分析结果一致.

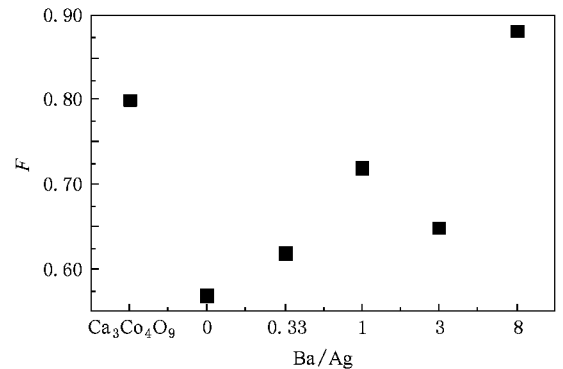


图 2 $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{O}_9$ 烧结体的取向度 F 与 x/y 的关系

图 4 给出了 $\text{Ba}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ 试样纵断面背散射电子图像. 元素分析结果显示亮色区域偏聚的 Ag 元素含量达到了 73at.%. 含 Ag 掺杂试样取向度的降低可能与 Ag 的偏聚分布及含量有关, Ag 的存在和偏聚分布影响了 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶粒层状亚结构沿 c 轴的规则层叠堆垛.

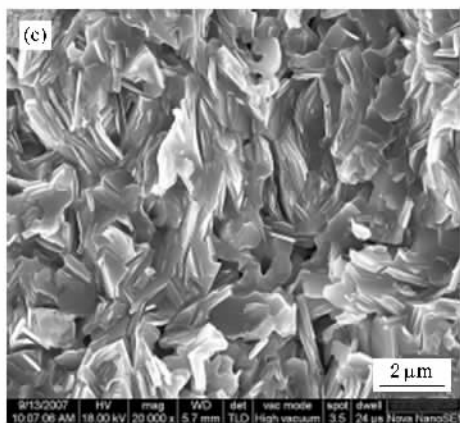
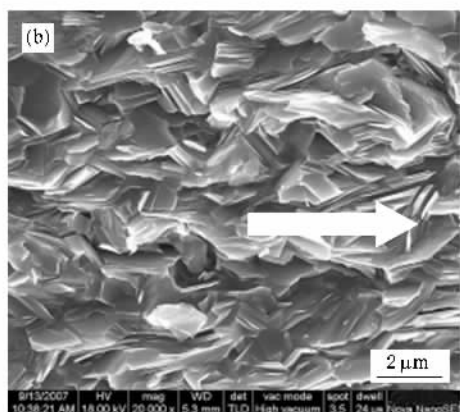
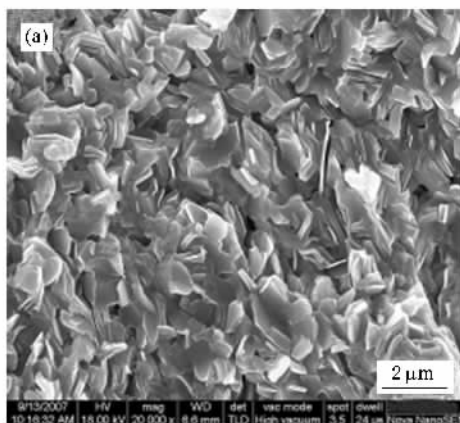


图3 $Ba_x Ag_y Ca_{2.8} Co_4 O_9$ 烧结体纵断口的 SEM 图 (a) $Ba_{0.05} Ag_{0.15} Ca_{2.8} Co_4 O_9$, (b) $Ba_{0.1} Ag_{0.1} Ca_{2.8} Co_4 O_9$, (c) $Ba_{0.15} Ag_{0.05} Ca_{2.8} Co_4 O_9$

3.3. 电传输性能

图 5 给出了 $Ba_x Ag_y Ca_{3-x-y} Co_4 O_9$ 试样电阻率与温度变化关系曲线. 测试范围内所有样品均呈半导体特性, 电阻率均随温度提高而降低并在 973 K 达到各自最低值. 从 Ba 与 Ag 的掺杂比例对试样电阻率的影响看, Ba 掺杂量 $x > 0.1$ 的试样电阻率均大

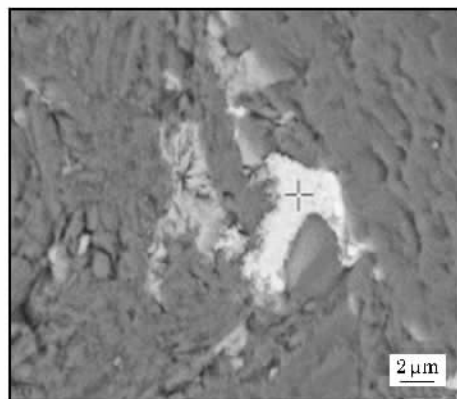


图4 $Ba_{0.1} Ag_{0.1} Ca_{2.8} Co_4 O_9$ 块体纵断口的背散射电子图像

于未掺杂试样, 如 $x = 0.15, y = 0.05$ 的试样在 973 K 时电阻率达 $9.7 \text{ m}\Omega\text{cm}$; Ba 掺杂量 $x < 0.1$ 的试样高温区电阻率均降低. 完全 Ag 掺杂不含 Ba 的试样电阻率在所有试样中最低, 这与文献 [7, 12] 的结果一致. 当温度在 973 K 时 $x = 0$ 的试样电阻率为 $6.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$, 这可能是大量偏聚分布的 Ag 在导电时产生的电流短路引起的^[8], 载流子传输时绕过 $Ba_x Ag_y Ca_{3-x-y} Co_4 O_9$ 颗粒穿过了 Ag 从而导致表观电阻率大幅度下降. 而 Ba 与 Ag 掺杂量相等的试样保持较低取向度的同时具有相对低的电阻率(973 K 时为 $7.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$).

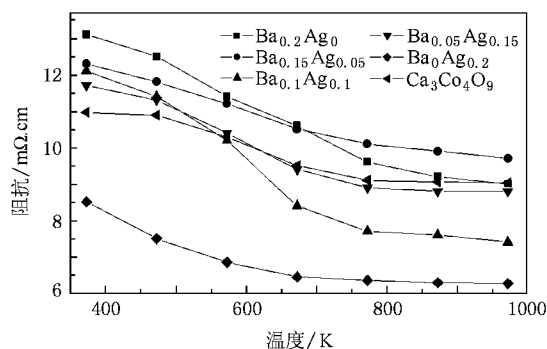


图5 不同温度下 $Ba_x Ag_y Ca_{3-x-y} Co_4 O_9$ 烧结体的电阻率

图 6 给出了 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 的关系, 其中 σ 为试样电导率, T 为绝对温度. 由图 6 可见, 所有试样在温度 $T \geq 550 \text{ K}$ 时, $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 基本保持直线关系, 符合弱极化子跃迁导电模型^[13]. 除了试样 $Ba_{0.1} Ag_{0.1} Ca_{2.8} Co_4 O_9$ 以外, 其他试样的 $\ln(\sigma T) - 1000/T$ 关系曲线斜率基本相同, 这表明 Ca 位 Ba 和 Ag 掺杂没有改变这些试样的电输运机制; 而试样 $Ba_{0.1} Ag_{0.1} Ca_{2.8} Co_4 O_9$ 在 473 K 以上的 $\ln(\sigma T) - 1000/T$

关系曲线斜率绝对值明显高于其他试样,经过计算在 473 K 以上其活化能 E (0.102 eV) 较未掺杂试样的活化能 E (0.071 eV) 增大了 0.03 eV, 传导机制与未掺杂试样 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 及其他含 Ba 的掺杂试样有所不同. 活化能的增大并未提高电阻率, 这可能主要归结于偏聚分布的 Ag 由于电流短路效应显著降低了试样有效电阻率^[8], 从而使漂移电导的降低被掩盖了.

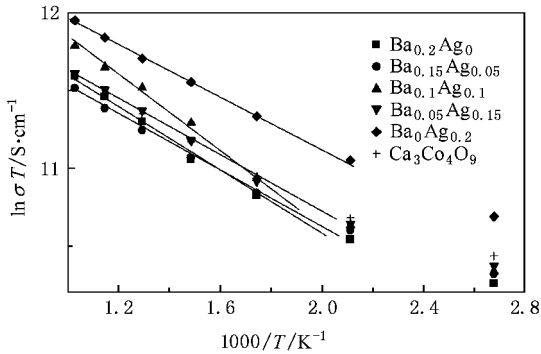


图 6 不同试样 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 的关系

4. 结 论

1) 采用柠檬酸溶胶凝胶和 SPS 制备了具有不同取向度的 $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{O}_9$ 烧结体, 掺杂样品取向度随着 x/y 值的提高而提高, x/y 值的提高有利于织物的形成. 当 Ag 掺杂量为 0, Ba 掺杂量为 0.2 时样品取向度达到最大值 ($F = 0.88$), 且超过未掺杂试样.

2) $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{O}_9$ 烧结体表现为半导体传输特性, Ba 和 Ag 掺杂量相等的双掺杂试样中高温区段电阻率最低, 其在 973 K 时的电阻率为 7.3 mΩcm. 说明其电传输机制发生了改变.

3) Ag 掺杂量 $y = 0.2$, Ba 掺杂量 $x = 0$ 的试样电阻率最低, 但其电传输机制未发生变化. 在保持低的取向度的同时具有低的电阻率, 这与传统观点不同, 是源于 Ag 单质的存在和偏聚分布造成的电流短路效应.

[1] Masset A C, Michel C, Maignan A, Hervieu M, Toulemonde O, Studer F, Raveau B 2000 *Phys. Rev. B* **62** 166

[2] Funahashi R, Matsubara I, Ikuta H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L 1127

[3] 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]

[4] Miyazaki Y, Kudo K, Akoshima M 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L 531

[5] Matsubara I, Funahashi R, Takeuchi T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 462

[6] Takeuchi T, Kondo T, Soda K, Mizutani U, Funahashi R, Shikano M, Tsuda S, Yokoya T, Shin S, Muro T 2004 *J. Elec. Spec. Phen.* **137**—**140** 595

[7] Wang Y, Sui Y, Chen J, Wang X, Miao J, Liu Z, Qian Z, Su W

2008 *J. Alloys Compd.* **448** 1

[8] Mikami M, Ando N, Funahashi R 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 2186

[9] Lu Q M, Zhang J X, Zhang Q Y, Zhang X 2006 *International Conference on Thermoelectrics (Piscataway IEEE)* p66

[10] Wang Z L, Kang Z C 1998 *Functional and Smart Materials: Structural Evolution and Structure Analysis* (New York: Plenum) p121

[11] Lotgering F K 1959 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** 113

[12] Zhang F P, Lu Q M, Zhang X, Zhang J X 2007 *J. Func. Mater.* **38** 1374 (in Chinese) [张飞鹏、路清梅、张忻、张久兴 2007 功能材料 **38** 1374]

[13] Mott N F, Jones H 1958 *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (New York: Dover) p305

Texture and electrical transport properties of Ba and Ag double substituted $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{O}_9$ oxide^{*}

Zhang Fei-Peng Lu Qing-Mei[†] Zhang Jiu-Xing Zhang Xin

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

(Received 11 September 2008 ; revised manuscript received 17 October 2008)

Abstract

Double-substituted $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{O}_9$ bulks were fabricated by nitric acid sol-gel and spark plasma sintering , and the phase composition , orientation , texture and electrical transport properties of the bulks were investigated by means of X-ray diffraction , scanning electron microscope and electrical resistivity measurement . The result shows that silver which does not belong to the stoichiometric compounds $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ is distributed in the matrix . The degree of orientation increases with increasing ratio of Ba to Ag for the double-substituted bulk . The orientation of $\text{Ba}_x\text{Ag}_y\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($y > 0$) bulks is prominently lower than that of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and the orientation of $\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ bulk is higher than that of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bulk . The electrical transport mechanism of the bulk with $x = y = 0.1$ is changed slightly . The $\text{Ba}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ bulk exhibits simultaneously lowered orientation and moderately low resistivity and the resistivity reaches $7.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ at 973 K . The $\text{Ag}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_9$ bulk exhibits lowest orientation and lowest resistivity , reaching $6.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ at 973 K .

Keywords : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, double substitution , texture , electrical transport properties

PACC : 7215J , 7220P , 8270G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50702003) and the Key Program of the Science and Technology Development of the Education Commsttee of Beijing , China (Grant No. KZ200310005001) .

[†] Corresponding author. E-mail : qmlu@bjut.edu.cn