

Ba 和 Y 掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电性能的影响

卢喜凤, 郜超军, 郭娟, 王世举, 侯晓强

(郑州大学 物理工程学院, 郑州 450001)

摘要:采用固态反应法制备了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) 热电材料. X 射线衍射(XRD)分析结果表明,对于 Ba 掺杂和 Y 掺杂,在掺杂范围内,样品为单一的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相.在室温至 1000 K 的范围内样品的电阻率和 Seebeck 系数测量结果显示,用 Ba^{2+} 替代 Ca^{2+} 时,随着 x 的增加,电阻率逐渐减小,Seebeck 系数几乎不变;用 Y^{3+} 替代 Ca^{2+} 时,Seebeck 系数随着 y 的增加逐渐增大,而电阻率在 x 等于 0.025 时最小.当 $T=1000$ K 时,样品 $\text{Ca}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Ca}_{2.975}\text{Y}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$ 的功率因子与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相比都明显提高.

关键词: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; Ba 掺杂; Y 掺杂; 热电性能

中图分类号: O482

文献标志码: A

随着社会的发展,能源短缺问题已成为阻碍人类发展的重大问题之一.因为热电材料是一种可以将电能与热能直接转换的功能材料,所以对于废热的回收利用具有重要的意义.热电材料的转换效率用无量纲热电优值 Z_T 来衡量,并定 $Z_T = S^2 T / (\rho \kappa)$ 其中, S , T , ρ 和 κ 分别为 Seebeck 系数、绝对温度、电阻率和热导率,并定义 S^2 / ρ 为功率因子 P .

氧化物热电材料是近几十年新兴的一种热电材料体系,与传统的合金热电材料相比,具有优良的高温稳定性、成本低、无污染、使用寿命长等优点,因此在高温区热电发电领域具有很大的应用潜力^[1].自从发现一些过渡金属氧化物具有较大的热电响应后,氧化物热电材料就受到了广泛的关注,如辉钴矿^[2-4]、锰氧化物^[5]、钛酸盐^[6]等.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料是辉钴矿中的一种.此材料是一种以空穴为载流子的 P 型层状热电材料,由绝缘层 Ca_2CoO_3 和导电层 CoO_2 沿 c 轴交替排列组成^[2-4]. 2 个子系统有着相同的 a ($=0.483\ 76(7)$ nm), c ($=1.0833(1)$ nm), β ($=98.06(1)^\circ$) 参数和不同的 b 参数(Ca_2CoO_3 层中的 $b_1=0.455\ 65(6)$ nm, CoO_2 层中的 $b_2=0.281\ 89(4)$ nm)^[7],这表示沿着 b 轴方向在两个层间会形成“失配”的不对称结构^[2-4].之前的文献报道称,改善制备工艺、合成过程^[8-9]和在 Ca 位及 Co 位掺杂其它元素^[10-11]等方法都可以改善 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的热电性能.本文通过固态反应法制备一系列 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) 样品,探究分别用与 Ca^{2+} 价态相同、半径不同的 Ba^{2+} 替代 Ca 位以及用与 Ca^{2+} 半径相近、价态不同的 Y^{3+} 替代 Ca 位时,会对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电性能的影响.

1 实验

样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) 采用固态反应法制备.实验原料为分析纯的 CaCO_3 , Co_2O_3 , BaCO_3 和 Y_2O_3 ,将原料按一定的比例混合、研磨,1123 K 下预烧 24 h,再研磨、压片,1153 K 下烧结 24 h,然后自然冷却.

采用 XPert PRO 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行分析,该衍射仪为 Cu 靶,衍射波长为 0.154 056 nm.

收稿日期:2015-03-18;修回日期:2015-04-14.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51302249)

第 1 作者简介:卢喜凤(1988-),女,河南虞城人,郑州大学硕士研究生,主要从事热电材料研究,E-mail:mynameisxifenglu@163.com.

通信作者:郭娟(1978-),女,河南沁阳人,郑州大学副教授,博士,主要从事功能材料研究,E-mail:guojuan@zzu.edu.cn.

利用 PowderX 程序^[12] 计算样品的晶胞参数 a 、 b_1 、 c 和 β , 并对衍射峰进行指标化. 使用 LSR-3/800 仪器测量样品的 Seebeck 系数和电阻率.

2 结果和讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 给出了样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) 的 XRD 图谱. 通过与标准 JCPDS 卡片相比对, 发现所有样品均为 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 相, 没有杂相. 如图所示, 图 1 中所有样品的衍射峰都可以用单斜晶胞进行指标化, 表明掺杂离子 (Ba^{2+} 或 Y^{3+}) 全部取代 Ca^{2+} 进入晶格, 生成了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$.

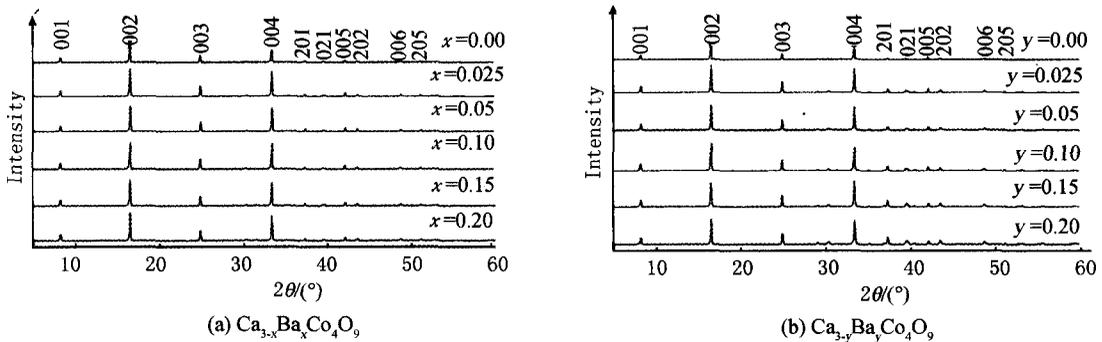


图1 样品的XRD图

样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ 的晶胞参数 a 、 b_1 、 c 和 β (见表 1) 与文献^[7] 中的参数很相近. 由于 Ba^{2+} 和 Y^{3+} 替代的是 Ca_2CoO_3 层中的 Ca^{2+} 离子, 所以图 2 给出了 Ca_2CoO_3 层的 b_1 分别随 x 和 y 的变化曲线. 由图 2(a) 可知, 对于 Ba 掺杂, b_1 随掺杂量 x 的增加逐渐增大. 这是因为 Ba^{2+} 虽然与 Ca^{2+} 价态相同, 但是其半径大于 Ca^{2+} 半径, 使得 b_1 的长度被拉长. 对于 Y 掺杂, 由图 2(b) 可知, 随着 y 的增加, b_1 呈现不规则变化. 这是因为 Y^{3+} 的半径虽然小于 Ca^{2+} 半径, 但是其价态大于 Ca^{2+} 价态, 使得与周围正离子的库仑排斥力和负离子的库仑吸引力都增大, 从而造成 b_1 无规则变化, 所以 Y 掺杂对晶胞参数 b_1 的变化是离子半径和离子电荷共同作用的结果. 由此可以看出, Ba 和 Y 掺杂会引起晶胞参数 b_1 不同的变化.

另外, 由图 2 可知, 当 $x=0.1$ 和 $y=0.1$ 时, 晶胞参数 b_1 均有不同程度的减小. 这可能是因为在 Ba 和 Y 掺杂量为 0.1 时, 晶胞的微观结构发生了突变, 晶格内部产生局域性畸变. 为了验证这一假设, 进一步进行结构精修, 得到晶格中键长和键角的变化情况, 从而精确解释 Ba 和 Y 掺杂量为 0.1 时的变化原因.

表 1 样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ 的晶胞参数

x	a/nm	b_1/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	y	a/nm	b_1/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$
0.000	0.484 28(2)	0.456 55(2)	1.084 51(5)	98.271(3)	0.000	0.484 28(2)	0.456 55(2)	1.084 51(5)	98.271(3)
0.025	0.48386(2)	0.456 83(2)	1.083 88(4)	98.254(2)	0.025	0.483 25(2)	0.457 26(2)	1.083 64(4)	98.154(2)
0.050	0.483 04(2)	0.456 95(2)	1.083 51(4)	98.148(2)	0.050	0.483 56(3)	0.457 26(3)	1.083 78(6)	98.106(3)
0.100	0.483 10(2)	0.456 93(2)	1.083 55(4)	98.143(2)	0.100	0.483 22(2)	0.456 82(2)	1.083 86(4)	98.197(2)
0.150	0.483 25(1)	0.457 01(1)	1.083 67(3)	98.174(2)	0.150	0.483 48(3)	0.457 30(3)	1.083 45(7)	98.133(4)
0.200	0.483 22(1)	0.457 31(1)	1.083 50(3)	98.132(2)	0.200	0.483 47(3)	0.457 48(2)	1.083 31(6)	98.126(3)

由图 3(a) 可知, 与未掺杂样品的电阻率 ρ 相比, Ba 掺杂样品的 ρ 均减小, 其中样品 $\text{Ca}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 ρ 在 673 K 时达到最小值 ($\rho=124.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$), 与未掺杂样品的 ρ 相比降低约 25%. Ba^{2+} 与 Ca^{2+} 价态相同, 所以不会引起系统中空穴载流子浓度 n 的变化, 但 Ba 离子的半径大于 Ca 离子的半径, 从能带角度来讲, 会在禁带内形成杂质能级, 相当于缩短了禁带宽度, 便于杂质载流子和本征载流子的迁移, 从而导致 ρ 减小^[13-14]. 在图 3(b) 中则可以发现, 对于 Y 掺杂, 随着掺杂量的增加, ρ 先减小后增大, 并且当掺杂量 $x \geq 0.15$ 时, $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 ρ 大于未掺杂样品的 ρ . 如 Liu 等对 Y 掺杂研究发现^[15], 当 Y 少量掺杂时, 会降低空穴载流子的散射, 增大载流子迁移率, 从而使 ρ 减小; 但是当 Y 掺杂过量时, 根据价态平衡理论, Y^{3+} 替代 Ca^{2+}

将会引入电子,这会降低体系中的空穴浓度,同时导致空穴间的平均距离变大,局域性增强,载流子迁移率有所降低,从而导致 ρ 增大^[16].

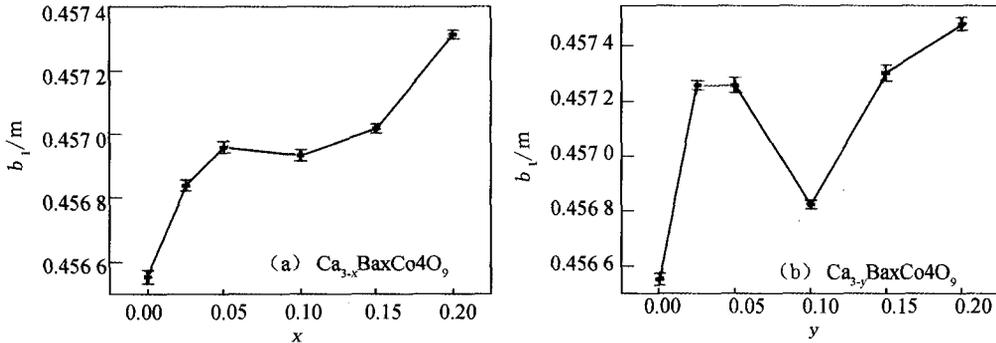


图 2 样品晶胞参数 b_1 与掺杂比例的关系

值得注意的是,样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 ρ 在 673 K 附近都会出现一个拐点,673K 以下呈现半导体导电特性,而 673K 以上则表现出明显的金属导电特性.一般认为这是因为 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系统中 Co^{3+} 和 Co^{4+} 发生了从低自旋到高自旋的自旋态变化,而导致样品的电传输特性发生了变化^[4,17-18].

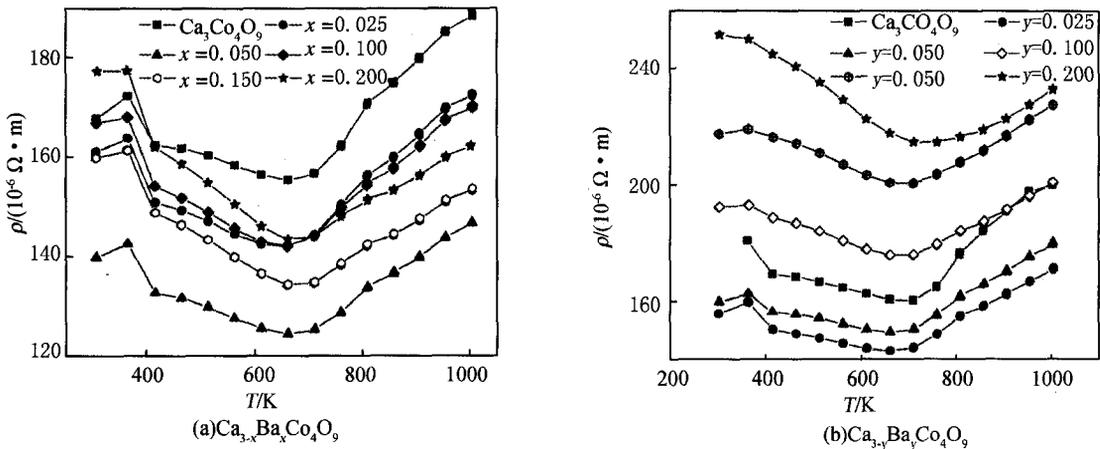


图 3 样品的 T - ρ 关系图

由图 4 可知随着 T 的升高,各样品的 S 都逐渐增大,且均为正值,表明样品为空穴导电,属于 P 型半导体.当用 Ba 掺杂时,随着掺杂量 x 的增加, S 变化不大,只是在高温区略有降低(图 4(a)).这是因为 Ba 离子与 Ca 离子价态相同,并不会造成载流子浓度的变化,所以 Ba 替代 Ca 并不会对样品的 S 产生很大影响.但是 Y 掺杂可以使 S 增大,且 S - T 曲线形状没有改变(图 4(b)).这与 Wang 等人的研究结果一致,表明 Y 掺杂引起的 S 的增加,是载流子浓度降低和电子关联增强共同的结果^[19].

由图 5 可知,无论是 Ba 掺杂还是 Y 掺杂,对体系的热电性能都有所改善,但并非掺杂越多改善效果越好,当掺杂元素超过了一定的量之后热电性能反而降低.

由图 6 可知,对于样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$,当掺杂量分别为 $x=0.05$ 和 $y=0.025$ 时,功率因子达到最大,分别为 $2.17 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $2.00 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$,与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的功率因子 ($1.73 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 相比都有了明显提高,表明 Ba 掺杂和 Y 掺杂可以有效改善 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 高温热电性能.

3 结论

采用固态反应法制备了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0 \sim 0.20$) 和 $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ ($y=0 \sim 0.20$) 热电材料.实验发

现, Ba 掺杂或 Y 掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 基材料的热电性能都有所改善. XRD 分析结果表明, 各掺杂量下 Ba^{2+} 或 Y^{3+} 可以完全进入 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 晶格中替代 Ca^{2+} , 而没有第二相生成. Ba 掺杂会导致体系电阻率减小, 但 Seebeck 系数变化不大; 而 Y 掺杂会导致体系的电阻率先减小后增大, Seebeck 系数略有增大. 1000 K 时, 对于 Ba 掺杂和 Y 掺杂, 当掺杂量分别为 $x=0.05$ 和 $y=0.025$ 时样品的功率因子达到最大, 与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的功率因子相比, 样品 $\text{Ca}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$ 的功率因子提高了 25.43%, 样品 $\text{Ca}_{2.975}\text{Y}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$ 功率因子提高了 15.61%. 由此可见, 适量的 Ba 掺杂或 Y 掺杂均可以改善 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的热电性能.

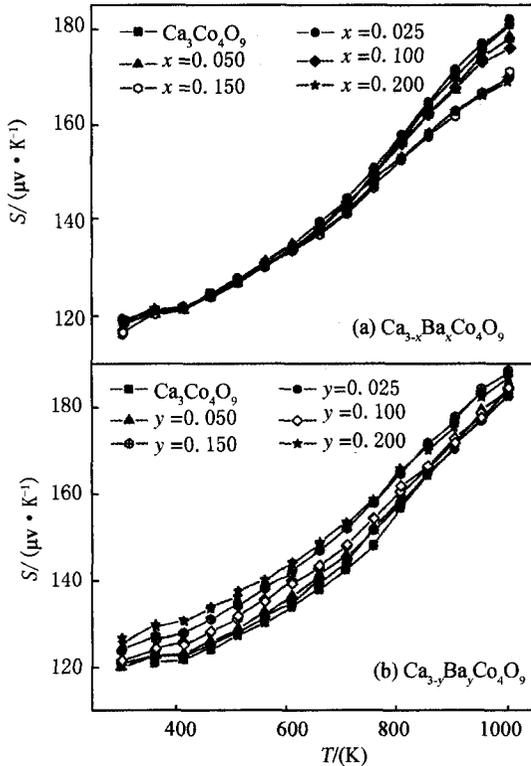


图4 样品的T-S关系图

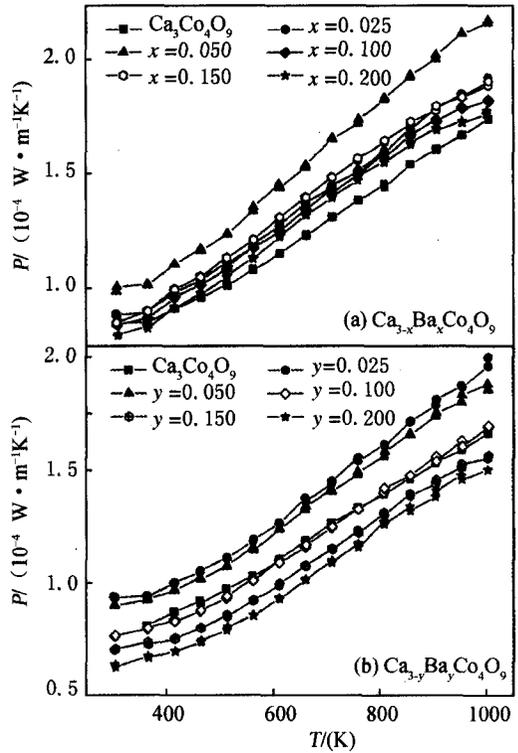


图5 样品的T-P关系图

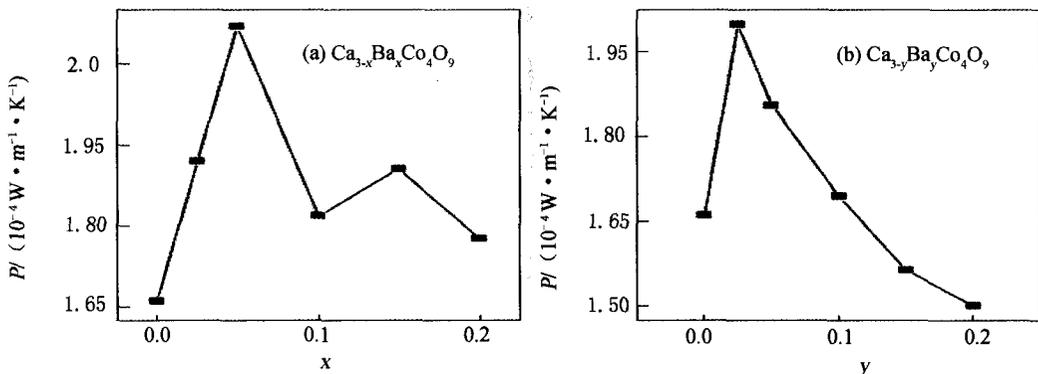


图6 1000 K时样品的P-T关系图

参 考 文 献

[1] Shin W, Murayama N, Ikeda K, et al. Recent development of oxide thermoelectric device[J]. Asian Ceramic Science for Electronics I, 2002,214(2):81-86.
 [2] Miyazaki Y, Onoda M, Oku T, et al. Modulated structure of the thermoelectric compound $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2002,71(2):491-497.
 [3] Wu T, Tyson T A, Chen H Y, et al. A structural change in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ associated with enhanced thermoelectric properties[J]. Journal

- of Physics: Condensed Matter, 2012, 24(45): 455602.
- [4] Masset A C, Michel C, Maignan A, et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. Physical Review B (Condensed Matter), 2000, 62(1): 166-175.
- [5] Wang Y, Sui Y, Wang X J, et al. Effects of substituting La^{3+} , Y^{3+} and Ce^{4+} for Ca^{2+} on the high temperature transport and thermoelectric properties of CaMnO_3 [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(5): 055010.
- [6] Ohta S, Nomura T, Ohta H, et al. Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO_3 epitaxial film at high temperature [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(9): 092108.
- [7] Masset A C, Michel C, Maignan A, et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. Physical Review B, 2000, 62(1): 166.
- [8] Lu Q M, Zhang J X, Zhang Q Y, et al. Improved thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0\sim 0.4$) bulks by sol-gel and SPS method [C] // 2006 25th International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat No. 06TH8931C). Vienna: 2006.
- [9] 冯金, 宋英, 卢艳, 等. 层状钴氧化物热电材料的结构调控研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(17): 32-35.
- [10] Fergus J W. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(3): 525-540.
- [11] 李楠. 掺杂氧化物热电材料的合成与性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.
- [12] Dong C. PowderX: Windows-95 based program for powder X-ray diffraction data processing [J]. J Appl Cryst, 1999, 32: 838-838.
- [13] Li S W, Funahashi R, Matsubara I, et al. Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.0\sim 1.0$) [J]. Ceramics International, 2001, 27(3): 321-324.
- [14] 汪南, 漆小玲, 曾令可. Sr掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 基材料热电性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2012, 41(3): 611-615.
- [15] Liu H Q, Wang F P, Liu F, et al. Thermoelectric performance of SPS sintered $[(\text{Ca}_{0.95}\text{M}_{0.05})_2\text{CoO}_3]_{1.61}[\text{CoO}_2]$ [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2006, 17(7): 525-528.
- [16] 王阳. 几种典型氧化物热电材料结构与物性的关联研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [17] Sugiyama J, Xia C T, Tani T. Anisotropic magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: Evidence for a spin-density-wave transition at 27 K [J]. Physical Review B, 2003, 67(10): 104410.
- [18] Sugiyama J, Brewer J H, Ansaldo E J, et al. Hidden magnetic transition in the thermoelectric layered cobaltite $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{(0.62)}[\text{CoO}_2]$ [J]. Physical Review B, 2003, 68(13): 134423.
- [19] Wang Y, Sui Y, Cheng J G, et al. Influence of Y^{3+} doping on the high-temperature transport mechanism and thermoelectric response of misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. Applied Physics A, 2010, 99(2): 451-458.

Thermoelectric Properties of Ba and Y Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

LU Xifeng, GAO Chaojun, GUO Juan, WANG Shiju, HOU Xiaoqiang

(School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Thermoelectric materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00\leq x\leq 0.20$) and $\text{Ca}_{3-y}\text{Y}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.00\leq y\leq 0.20$) were synthesized using solid state reactions. The X-ray diffraction (XRD) patterns revealed that all the samples are single phase. Their thermoelectric properties have been studied from room temperature to 1000 K. Such as with Ba doping, the electricity resistivity decreases gradually and the Seebeck coefficient almost has no change when x changes. For samples with Y doping, the Seebeck coefficient increases gradually with y , and the electricity resistivity has a minimum value at y equal to 0.025. The power factor of $\text{Ca}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Ca}_{2.975}\text{Y}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$ at 1000 K are higher than $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Keywords: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; Ba doping; Y doping; thermoelectric properties