

钙钛矿型热电氧化物 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 的制备和热电性能*

刘 义 李海金 张 清 刘厚通

(安徽工业大学数理学院 马鞍山 243032)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备化合物 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$), 研究了碱土元素替代对 $YCoO_3$ 电输运和热电性能的影响。结果表明, 随着替代离子 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子半径的增大, 在相应温度下替代化合物 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的电阻率逐渐增大, Seebeck 系数增大, 功率因子降低。离子半径较小且与替代离子半径相近的 Ca^{2+} 离子替代能有效提高 $YCoO_3$ 体系高温热电功率因子。

关键词 无机非金属材料, 热电材料, 溶胶-凝胶, $YCoO_3$

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2012)01-0031-06

Fabrication and Thermoelectric Properties of Peovskite-type Thermoelectric Oxide $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)

LIU Yi** LI Haijin ZHANG Qing LIU Houtong

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

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.41075027, the Education Office Key Foundation of Anhui No.KJ2011A053, the Education Office Foundation of Anhui No.2008jyxm313, and the Key Lab Fund of Novel Thin Film Solar Cells, CAS, No.KF201101.

Manuscript received October 17, 2011; in revised form November 29, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel: (0555)2315212, E-mail:yliu6@ahut.edu.cn

ABSTRACT The alkaline-earth metal substituted compounds $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) were prepared by sol-gel process, and the effect of substituting on its electrical transport and thermoelectric properties were systematically investigated. The results show that with the increase of Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ionic radius, the electrical resistivity of the $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ compounds increases gradually, Seebeck coefficient was improving, and the power factor decreases, in corresponding temperature range. The high-temperature thermoelectric power factor of the $YCoO_3$ system can be improved effectively by the substitution of Ca^{2+} with smaller radius approaching that of the ion Y^{3+} .

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, thermoelectric materials, sol-gel, $YCoO_3$

氧化物热电材料在“环境友好型”废热发电中有潜在的应用价值, 引起了人们的极大关注^[1]。氧化物热电材料的热电性能用无量纲热电品质因子 $ZT = PT/\kappa$ 表征^[2], 其中 $P = S^2/\rho$ (S , Seebeck 系数; ρ , 电阻率) 为功率因子, 决定于材料的电学性质, T 为

对温度, κ 为热导率。因此, 性能优良的热电材料必须具有较高的功率因子和较低的热导率。

1997 年 Terasaki 等^[3] 发现层状单晶 $NaCo_2O_4$ 具有良好的热电性能 ($S \sim 100 \mu V \cdot K^{-1}$, $\rho \sim 200 \mu \Omega \cdot cm$), 后来研制了热电材料 $Ca_3Co_4O_9$ ^[4]。2004 年 Androulakis 等^[5] 报道钙钛矿型钴基氧化物 $La_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$ 的室温 ZT 值达到 0.9, 此类钴基氧化物热电材料还具有许多其它优点^[5-7]。 $YCoO_3$ 是一种畸变正立方晶系的钙钛矿型结构氧化物^[8,9], 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^[8], 具有重要的电、磁输运性质^[10-13]。2004 年 Hejtmanek 等^[14] 发现 $YCoO_3$

* 国家自然科学基金 41075027、安徽省高等学校省级自然科学重点研究 KJ2011A053、安徽省高等学校省级教学研究项目 2008jyxm313、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 KF201101 资助项目。

2011 年 10 月 17 日收到初稿; 2011 年 11 月 29 日收到修改稿。

本文联系人: 刘 义

具有较大 Seebeck 系数 ($S_{300\text{K}} \sim 1050 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) 和较低热导率 ($\kappa_{300\text{K}} \sim 2\text{--}5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 是一种较有应用前景的高温热电候选材料。刘义等^[1,10] 采用溶胶-凝胶方法制备了 YCoO_3 和 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$), 并对其热、电输运性质进行了详细研究。本文研究碱土元素替代对 YCoO_3 电输运和热电性能的影响。

1 实验方法

将 0.05 mol 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分别与 0.95 mol 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.05 mol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 50 mL 去离子水配成的 1 mol/L 的柠檬酸溶液中, 然后用磁力搅拌机将此混合液连续搅拌使 Y^{3+} 、 Ca^{2+} (或 Sr^{2+} 、或 Ba^{2+}) 和 Co^{2+} 等离子混合均匀。搅拌 1 h 后将此混合液缓慢加热到 90 °C, 再搅拌 6 h 得到棕色固体。将此棕色固体在 300 °C 马弗炉中分解 2 h, 得到黑色粉末。将黑色粉末研磨后在 300 MPa 下压成直径 13 mm 厚度 1 mm 的圆形块体。最后将这些块体在 900 °C 烧结 120 h, 得到 $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 样品。

用 $\text{CuK}\alpha$ 衍射的 X 射线衍射仪 (XRD) (Philips-X PERT PRO diffractometer) 检测样品的组分。用标准 Si 粉标定, 使用标准最小二乘精细分析方法处理 XRD 数据以得到 $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ 样品的晶格参数。用场发射扫描电镜 (FE-SEM, SIRION 200) 观察样品的微结构。用 Archimedes 法测试样品的密度。将样品切割成尺寸为 12 mm×2 mm×1.0 mm 的条状试样用以进行电阻率测定。电阻率和 Seebeck 系数的测试是在计算机辅助下的智能数据采集程序完成。使用传统四电极方法测定直流电阻率。在真空高温炉中测试试样的高温电阻率。在 0.73 T 磁场下测定 Hall 系数以计算试样的室温载流子浓度。

2 结果与讨论

图 1 表明, YCoO_3 衍射主峰与标准 JCPDS 卡

(卡号 88-0425) 基本吻合; Si 标定的晶格常数 a 、 b 、 c 分别为 0.51393 nm、0.54197 nm 和 0.74588 nm (表 1), 与早期 Demazeau 等^[8] 的报道一致, 说明合成的化合物是 YCoO_3 ; Ba 替代 Y 样品 $\text{Y}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的衍射峰与 YCoO_3 的基本上一致; 从表 1 可见, Ba 的替代使 YCoO_3 的晶格常数 a 、 b 、 c 发生变化, 从 YCoO_3 的 $a=0.51393$ nm、 $b=0.54197$ nm 和 $c=0.74588$ nm 增大到 $\text{Y}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的 $a=0.51404$ nm、 $b=0.54222$ nm 和 $c=0.74603$ nm, 说明 Ba 已经进入 YCoO_3 的晶格形成了 $\text{Y}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CoO}_3$ 。同理可以判断, Ca、Sr 也形成了其替代化合物。

$\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的晶格常数 (表 1) 显示, 随着替代离子半径的增加 (Ca^{2+} (0.099 nm) < Sr^{2+} (0.112 nm) < Ba^{2+} (0.134 nm)), 样品的晶格常数 a 、 c 逐渐降低, 从 Ca 的替代化合物的 $a=0.51455$ nm、 $c=0.74619$ nm 降低到 Ba 的 $a=0.51404$ nm、 $c=0.74603$ nm; 但是晶格常数 b 逐渐增大, 从 Ca 替代化合物的 0.54162 nm 增大到 Ba 的 0.54222 nm, 说明 Ca、Sr、Ba 的替代导致了晶体 YCoO_3 产生畸变。为了描述 Ca、Sr、Ba 的替代引起晶体 YCoO_3 的扭曲程度, 引入 Goldschmidt 容忍因子

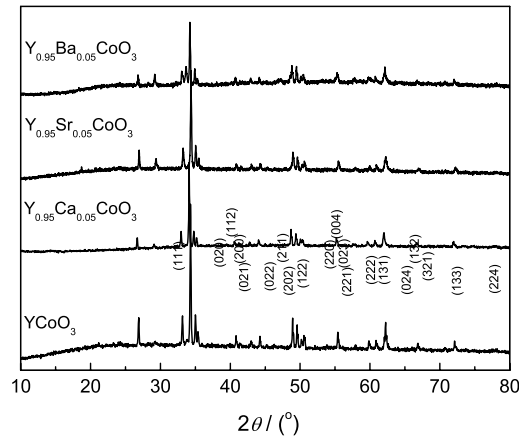


图 1 $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns for $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

表 1 $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的室温晶格常数 (a , b , c), 理论密度 D_{the} , 实验密度 D_{exp} , 相对密度 D_{rel} 和 Goldschmidt 容忍因子 t

Table 1 Room temperature lattice constant (a , b and c), theory density D_{the} , experimental density D_{exp} , relative density D_{rel} , and Goldschmidt tolerance factor t for $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Sample	a / 10^{-1} nm	b / 10^{-1} nm	c / 10^{-1} nm	V / 10^{-3} nm ³	D_{the} / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	D_{exp} / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	D_{rel} /%	t
YCoO_3	5.1393	5.4197	7.4588	207.75	6.2614	5.6507	90.2	0.7853
$\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{CoO}_3$	5.1455	5.4162	7.4619	207.96	6.1773	5.4580	88.4	0.8032
$\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$	5.1437	5.4181	7.4611	207.93	6.2539	5.3645	85.8	0.8056
$\text{Y}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CoO}_3$	5.1404	5.4222	7.4603	207.94	6.3333	5.3923	85.1	0.8095

t 。 t 表征钙钛矿 (通用化学式 ABO_3) 晶体结构扭曲度的基本参量, 其定义^[15] 为

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

其中 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 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的容忍因子 t 的计算值列于表 1。对于所有样品 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 关系 $a < c/\sqrt{2} < b$ 都成立, 意味着它们属于 O^- 型结构^[13]。Ca、Sr、Ba 替代 Y 后 $YCoO_3$ 的晶格扭曲度发生变化^[13], 此扭曲主要来源于八面体 CoO_6 晶格的扭曲。此扭曲可以用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^[13]:

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

其中 $a_i = a, b$ 和 $c/\sqrt{2}$, \bar{a} 是 a_i 的平均值。将表 1 中 Si 标定的标准的 a, b, c 带入此式得 $YCoO_3$ 和 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 的 d_{orth} 分别为 0.414965、0.414999、0.414933、0.41485。从标准偏离量数据看到, Ca 替代后其替代化合物 $Y_{0.95}Ca_{0.05}CoO_3$ 的正交畸变量增大, 这使 Co-O-Co 平均键角变小; Sr 和 Ba 替代后其替代化合物正交畸变量变小, Co-O-Co 平均键角增加。

图 2 显示 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 的断面场发射扫描电镜 (FE-SEM) 图。从图中看到, 合成样品的微结构是由大小约为 $2\sim 4 \mu m$ 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。

评估 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的理论密度 D_{the} 、实验密度 D_{exp} 和相对密度 D_{rel} (表 1), 以考查其致密性。基于表 1 给出的晶格常数 a, b, c 和每个晶胞中总的原子重量, 计算出合成样品的理论密度 D_{the} 。从表 1 可见, 随着 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 替代离子半径的增大其替代化合物的理论密度逐渐增大, 从 Ca 的替代化合物的 $6.1773 g\cdot cm^{-3}$ 增大到 Ba 的 $6.3333 g\cdot cm^{-3}$, 这是由于重原子的替代而引起的。表 1 中的相对密度 D_{rel} 显示 Ca、Sr、Ba 替代样品的相对密度在 85%~88% 之间, 说明随着替代离子半径的增大其致密性没有较大的变化 (与微结构显示一致), 间接说明合成样品的微结构较好。

从图 3 可见, 样品 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 与 $YCoO_3$ 的电阻率温度关系相似, 随着温度的增加其电阻率逐渐降低, 样品 $Y_{0.95}Ba_{0.05}CoO_3$ 的电阻率随着温度的增加从近似绝缘体 $\sim 4.01 \times 10^3 \Omega\cdot m$ (114 K) 迅速降低到 $\sim 0.95 \Omega\cdot m$ (300 K), 随后缓慢降低到 $\sim 0.11 \Omega\cdot m$ (600 K), 最后以近似线性降到 $\sim 9.42 \times 10^{-3} \Omega\cdot m$ (720 K)。Ca、Sr、Ba 替代后其替代样品 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的电阻率低于样品 $YCoO_3$ 的电阻

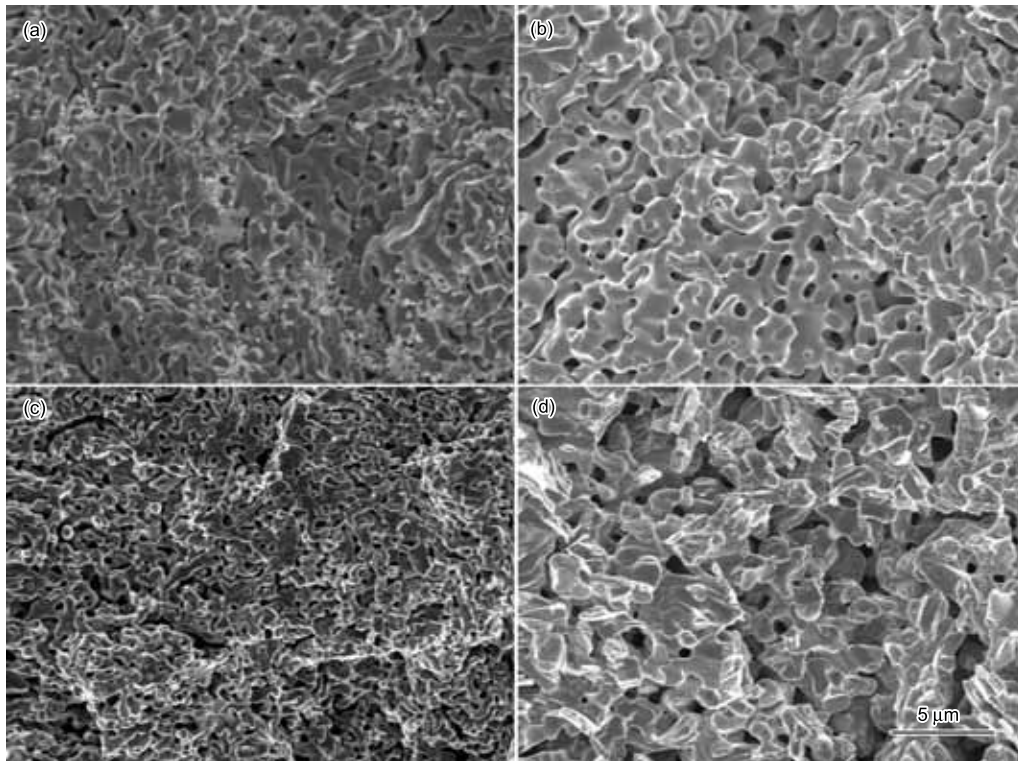


图 2 $YCoO_3$ (a) 和 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca$ (b), Sr (c), Ba (d)) 断面场发射扫描电镜图

Fig.2 FE-SEM micrographs of the fracture surface of $YCoO_3$ (a) and $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca$ (b), Sr (c), Ba (d))

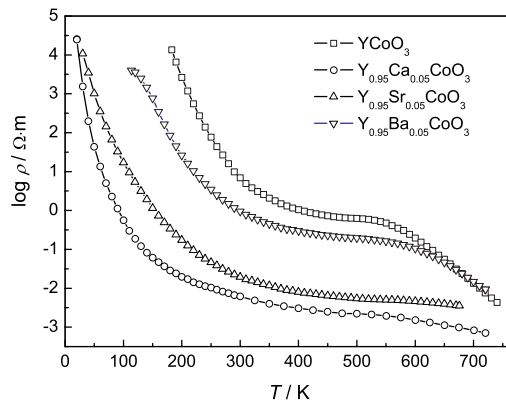


图3 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 电阻率与温度的关系

Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity ρ of $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)

率, 因为 Ca、Sr、Ba 的替代引入了大量载流子 (表 2)。但是, 从图中还可见 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的电阻率随着 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 替代离子半径的增加其电阻率逐渐增大, 如室温电阻率从样品 $Y_{0.95}Ca_{0.05}CoO_3$ 的 $6.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ 增加到 $Y_{0.95}Ba_{0.05}CoO_3$ 的 $0.95 \Omega \cdot m$, 如表 2 所示。这种随着离子半径增大电阻率升高与前面所讨论的晶格扭曲程度的变化一致, 即与

Ji-Woong Moon 等^[16,17]对 Ca 掺杂 $RCoO_3$ ($R=Gd, Sm, Nd, Pr$) 体系讨论时采用的理论一致。 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 替代 Y^{3+} 后 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的扭曲度逐渐降低, 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; Ca^{2+} 的替代恰恰相反, 如实验结果显示的。其原因是, 具有类似电子结构的稀土元素同类替代与碱金属元素的替代引起相似的能带结构变化。掺入相同数量的 Ca、Sr、Ba 应该引入相同数量的载流子浓度, 但是表 2 显示, 随着 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 替代离子半径的增大载流子浓度却逐渐降低, 从 $Y_{0.95}Ca_{0.05}CoO_3$ 的 $2.0 \times 10^{18} cm^{-3}$ 缓慢降到 $Y_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$ 的 $1.63 \times 10^{18} cm^{-3}$, 然后迅速降到 $Y_{0.95}Ba_{0.05}CoO_3$ 的 $0.39 \times 10^{18} cm^{-3}$ 。这说明, 虽然名义上 Ca、Sr、Ba 的替代量都是 5%, 但事实上没有真正替代到这个程度。同时, 根据公式 $\mu=1/\rho ne$ (μ , n 和 e 分别是载流子迁移率、载流子浓度和电子电荷量) 计算样品的载流子迁移率, 其值见表 2。从表 2 可见, 随着替代离子半径的增大载流子迁移率逐渐降低, 这是大离子半径的掺入引起了大量散射造成的。

图 4 给出了样品 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 电阻率对数 $\ln \rho$ 与温度倒数 $1/T$ 的关系。从图 4 可

表 2 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 的室温电阻率 ρ_{rt} , 载流子浓度 n_p 和载流子迁移率 μ_p

Table 2 List of room-temperature resistivity ρ_{rt} , carrier concentration n_p , and carrier mobility μ_p for $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)

Sample	$YCoO_3$	$Y_{0.95}Ca_{0.05}CoO_3$	$Y_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$	$Y_{0.95}Ba_{0.05}CoO_3$
$\rho_{rt}/\Omega m$	6.92	6.1×10^{-3}	1.94×10^{-2}	0.95
$n_p/10^{18} cm^{-3}$	6.1×10^{-4}	2.0	1.63	0.39
$\mu_p/cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$	10.4	4.7	1.76	0.17

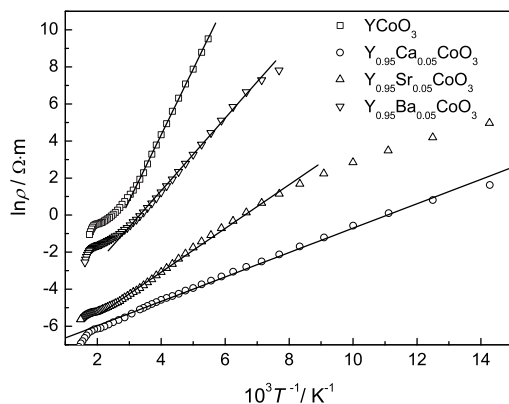


图4 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 电阻率对数 $\ln \rho$ 与温度倒数 $1/T$ 关系图

Fig.4 Logarithmic electrical resistivity $\ln \rho$ vs reciprocal temperature $1/T$ of $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)

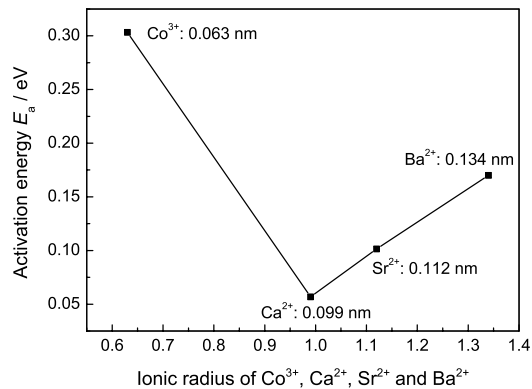


图5 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 导电激活能 E_a 与 Co^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子半径关系图

Fig.5 Conduction activation energy E_a vs ionic radius of Co^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} for $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)

见, 样品在 $\ln\rho$ 和 $1/T$ 之间存在较好的线性关系, 即这些样品的电阻率随温度变化遵守指数定律。它们的电阻率和温度之间的关系, 可以表达为热激活的导电形式^[10]

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

其中 ρ_0 为前指数因子, E_a 为导电激活能, k_B 为 Boltzmann 常数。对 $\ln\rho$ 与 $1/T$ 关系的线性拟合得到了导电激活能 E_a , 如图 5 所示。从图 5 可以看到, Ca、Sr、Ba 替代后其替代样品的导电激活能降低, 与电阻率温度变化一致。Ca 替代样品的导电激活能 $E_a=0.057$ eV 最小, 与图 3 中 Ca 替代样品的电阻率最小一致。此激活能最小, 其原因可能是 Ca 离子与 Y 离子半径的数值比较接近, 掺入时引入的大量载流子使激活能迅速降低。从图 5 还可发现, 随着替代离子半径的增大其导电激活能逐渐增大, 也与其电阻率温度变化关系(图 3)一致, 因为离子半径的增大改变了其能带结构而引起了激活能增大。

图 6 表明, 在所研究温度范围内样品 $YCoO_3$ 和 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的 Seebeck 系数都是正的, 说明这些样品的主要载流子是空穴。Ca、Sr、Ba 替代后样品 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 的 Seebeck 系数与温度关系发生稍微变化。如样品 $Y_{0.95}Ca_{0.05}CoO_3$ 的 Seebeck 系数随着温度的增加从 300 K 的 $298 \mu V \cdot K^{-1}$ 缓慢增加到 534 K 的 $320 \mu V \cdot K^{-1}$ (峰值), 然后迅速降低到 780 K 的 $126 \mu V \cdot K^{-1}$, 与电阻率的温度变化是一致的。从图 6 还可见, Ca、Sr、Ba 替代后其替代样品 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的 Seebeck 系数 S 有较大降低, 尤其低温区。例如, 在 400 K, Seebeck 系数从 $YCoO_3$ 的 $1020 \mu V \cdot K^{-1}$ 迅速降到 $Y_{0.95}Ca_{0.05}CoO_3$ 的 $325 \mu V \cdot K^{-1}$, $Y_{0.95}Sr_{0.05}CoO_3$ 的 $301 \mu V \cdot K^{-1}$, $Y_{0.95}Ba_{0.05}CoO_3$ 的 $385 \mu V \cdot K^{-1}$ 。Seebeck 系数的这种变化可用 Mott 公式^[18]

$$S = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{n e \mu}{n e} + \frac{\pi^2 K_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_F}$$

解释, 其中 $c_e = ((\pi k_B)^2 T/3) \psi(\varepsilon)$ 为电子比热, n 、 $\mu(\varepsilon)$ 、 k_B 、 $\psi(\varepsilon)$ 分别为载流子浓度、载流子迁移率、Boltzmann 常数和能态密度(DOS)。式(4)中的第一项表明 Seebeck 系数与载流子浓度 n 成反比, 即随着载流子浓度的增加 Seebeck 系数逐渐降低。因此, Ca、Sr、Ba 替代后样品 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的 Seebeck 系数的较大降低来源于载流子浓度的增加, 与表 2 中测定的样品载流子浓度的增加是一致的。同

时, $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ 的 Seebeck 系数随着替代离子半径的增大, 高温 ~ 800 K 的 Seebeck 系数值几乎没有明显变化, 可能与 Co 离子的电子构形(自旋和/或轨道)的简并有关^[1]。但是在低温约 300 K 附近其 Seebeck 系数随着替代离子半径的增加稍微增加, 可以用 Mott 理论定性解释。

从图 7 可见, 样品 $YCoO_3$ 的功率因子从 300 K 的 $0.016 \times 10^{-5} W \cdot m^{-1} K^{-2}$ 缓慢增加到 550 K 的 $0.17 \times 10^{-5} W \cdot m^{-1} K^{-2}$, 然后随着温度进一步增加迅速增加到 725 K 的 $1.05 \times 10^{-5} W \cdot m^{-1} K^{-2}$ 。 $Y_{0.95}Ba_{0.05}CoO_3$ 的功率因子与温度的关系与 $YCoO_3$ 的相似, 随着温度增加功率因子单调增加, 即从 300 K 的 $0.023 \times 10^{-5} W \cdot m^{-1} K^{-2}$ 缓慢增加到 550 K 的 $0.091 \times 10^{-5} W \cdot m^{-1} K^{-2}$, 然后随着温度进一步增加迅速增加到 700 K 的 $0.350 \times 10^{-5} W \cdot m^{-1} K^{-2}$ 。但是, Ca、Sr 替代样品的功率因子 P 随着温度的升高发生了非单调性变化。随着温度的升高, $Y_{0.95}Ca_{0.05}CoO_3$ 的功率因子从 300 K 的 $1.26 \times$

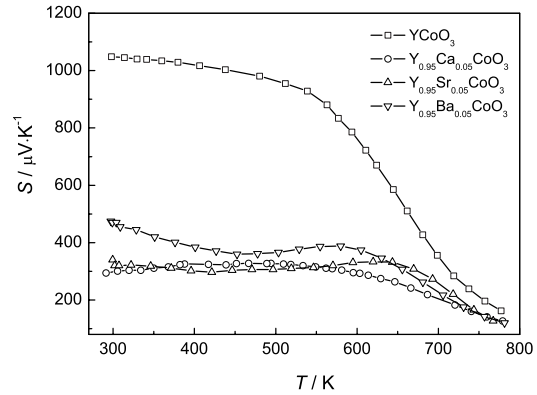


图 6 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 的 Seebeck 系数与温度的关系

Fig.6 Temperature dependence of Seebeck coefficient for $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)

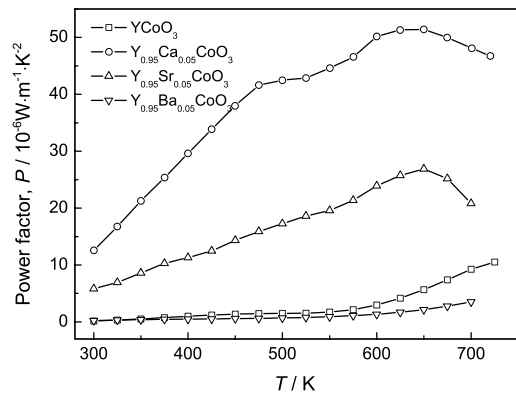


图 7 $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$) 功率因子与温度的关系

Fig.7 Temperature dependence of power factor P for $Y_{0.95}R_{0.05}CoO_3$ ($R=Ca, Sr, Ba$)

$10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 增加到 650 K 的最大峰值 $5.14\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, 然后缓慢降低到 720 K 的 $4.67\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。 $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的功率因子随着温度增加从 300 K 的 $0.58\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 增加到 650 K 最大峰值 $2.69\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, 然后缓慢降低到 700 K 的 $2.08\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。Ca、Sr、Ba 替代样品 $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的功率因子随着 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子半径的增大逐渐降低, 例如在 650 K, 功率因子从 $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的 $5.14\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 降低到 $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的 $2.69\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, $\text{Y}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的 $0.22\times 10^{-5}\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。这种功率因子的降低, 是随着 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 替代离子半径的增大相应电阻率迅速增大 (400 K, $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{CoO}_3$ 的电阻率为 $3.07\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{m}$, $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ 为 $8.02\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{m}$, $\text{Y}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CoO}_3$ 为 $0.298\Omega\cdot\text{m}$) 引起的。这些结果暗示, 对于 YCoO_3 , 电荷相同的离子替代 (Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 均为 +2), 半径较小且与替代离子半径相近 (Ca^{2+} (0.099 nm), Y^{3+} (0.089 nm)) 的离子可有效提高其热电功率因子。

3 结 论

对于采用溶胶-凝胶法制备的碱土金属替代化合物 $\text{Y}_{0.95}\text{R}_{0.05}\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), 随着替代离子 (带有相同电荷 +2) Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子半径的增大, 其电阻率逐渐增大, Seebeck 系数增大, 功率因子降低。较小离子半径且与替代离子半径相近的离子 (Ca^{2+} (0.099 nm), Y^{3+} (0.089 nm)) 的替代可有效提高 YCoO_3 体系的高温热电功率因子。

参 考 文 献

- 1 Y.Liu, X.Y.Qin, Y.F.Wang, H.X.Xin, J.Zhang, H.J.Li, Electrical transport and thermoelectric properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0\leq x\leq 0.1$) at high temperatures, *J. Appl. Phys.*, **101**, 083709(2007)
- 2 G.S.Nolas, J.Sharp, H.J.Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Germany, Springer-Verlag, 2001) p.8
- 3 I.Terasaki, Y.Sasago, K.Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals, *Phys. Rev. B*, **56**, R12685(1997)
- 4 J.Androulakis, P.Migiakis, J.Giapintzakis, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$: An efficient room-temperature thermoelectric oxide, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1099(2004)
- 5 A.C.Masset, C.Michel, A.Maignan, M.Hervieu, O.Toulemonde, F.Studer, B.Raveau, Misfit-layered with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *Phys. Rev. B*, **62**, 166(2000)
- 6 A.Maignan, D.Flahaut, S.Hébert, Sign change of the thermoelectric power in LaCoO_3 , *Eur. Phys. J. B*, **39**, 145(2004)
- 7 V.G.Bhide, D.S.Rajoria, Y.S.Reddy, G.Rama Rao, and C.N.R.Rao, Spin-state equilibria in holmium cobaltate, *Phys. Rev. B*, **8**, 5028(1973)
- 8 G.Demazeau, M.Pouchard, P.Hagenmuller, Sur de nouveaux composés oxigénés du cobalt +III dérivés de la perovsite, *J. Solid. State. Chem.*, **9**, 202(1974)
- 9 A.Mehta, R.Berliner, R.W.Smith, The structure of yttrium cobaltate from neutron diffraction, *J. Solid. State. Chem.*, **130**, 192(1997)
- 10 Y.Liu, X.Y.Qin, Temperature dependence of electrical resistivity of Ca-doped perovskite-type $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ prepared by sol-gel process, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1893(2006)
- 11 K.Knížek, Z.Jiráček, J.Hejtmáček, M.Veverka, M.Maryško, B.C.Hauback, H.Fjellvåg, Structure and physical properties of YCoO_3 at temperatures up to 1000 K, *Phys. Rev. B*, **73**, 214443(2006)
- 12 G.Thornton, F.C.Morrison, S.Partington, B.C.Tofield, D.E.Williams, The rare earth cobaltates: localized or collective electron behaviour, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 2871(1988)
- 13 K.Knížek, Z.Jiráček, J.Hejtmáček, M.Veverka, M.Maryško, G.Maris, T.T.M.Palstra, Structural anomalies associated with the electronic and spin transitions in LnCoO_3 , *Eur. Phys. J. B*, **47**, 213(2005)
- 14 J.Hejtmáček, Z.Jiráček, K.Knížek, M.Maryško, M.Veverka, H.Fujishiro, Magnetism, structure and transport of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$, *J. Magn. Magn. Materials*, **272-276**, E283(2004)
- 15 V.M.Goldsmid, Geochemische verteilungsgesetze der elemente, skifter norske videnskaps-akad, Oslo I *Naturr.*, **2**, 7(1926)
- 16 Ji-Woong Moon, Won-Seon Seo, Hiroki Okabe, Takasi Okawa and Kunihito Koumoto, Ca-doped RCoO_3 ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}$) as thermoelectric materials, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2007(2000)
- 17 Ji-Woong Moon, Yoshitake Masuda, Won-Seon Seo, Kunihito Koumoto, Ca-doped HoCoO_3 as p-type oxide thermoelectric materials, *Materials Letters*, **48**, 225(2001)
- 18 YAN Shousheng, *Fundamentals of Solid State Physics* (Beijing, Peking University Press, 2002) p.208 (阎守胜, 固体物理基础 (北京, 北京大学出版社, 2002) p.208)