

K 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的微波合成和热电性能研究

郭娟,张锦榜,郭倩,刘青松,郜超军

(郑州大学 物理工程学院;材料物理教育部重点实验室,郑州 450001)

摘要:以 K_2CO_3 , CaCO_3 和 Co_2O_3 为原料,利用微波方法合成了系列样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x \leq 0.30$).随着 K 掺杂量的增加,晶格单斜应力在 $0 \leq x < 0.10$ 范围增加较快,而在 $0.10 \leq x \leq 0.30$ 范围内变化不大.样品中空位型缺陷浓度随 x 先增加后减小,在 $x = 0.10$ 时,达到最大值.K 掺杂样品的电导率随 x 增加而逐渐增加,Seebeck 系数随 x 变化不大.样品的热导率在 $x = 0.10$ 时达到最低,其热电优值 ZT 也明显高于其他样品.在晶格应力、空位缺陷以及晶界三者的协同作用下,当 $T = 873 \text{ K}$ 时, $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 ZT 可达到 0.20.这一结果比溶胶凝胶法制备的样品 ZT 高约 43%.

关键词:钙钴氧化物;K 掺杂;微波合成;热电性能

中图分类号: O482

文献标志码: A

热电材料是一种可以实现热能-电能相互转换的清洁能源材料,通常用无量纲的优值 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ 表征材料的热电性能,其中 S , σ 和 κ 分别为 Seebeck 系数,电导率和热导率.材料热电性能的提高取决于这三个参数,而这三个参数之间又存在一定的关联性,因此人们通过各种方法对它们进行调节并使 ZT 值得到优化^[1-3].氧化物热电材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 因具有热稳定性和化学稳定性等优点,近年来受到人们广泛关注. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 为单斜晶系,由岩盐型绝缘层 Ca_2CoO_3 和 CdI_2 型导电层 CoO_2 沿 c 轴交替堆砌,同时沿 b 轴方向形成失配结构^[4].通过将不同半径和价态的元素对 Ca 位进行掺杂,可以提高材料的热电性能.目前 Ca 位掺杂的元素包括 $\text{Na}^{[5]}$, $\text{K}^{[6-8]}$, $\text{Ba}^{[9]}$, $\text{Sr}^{[10]}$, $\text{Y}^{[11-12]}$, $\text{La}^{[6,13]}$, $\text{Cu}^{[14]}$, $\text{B}^{[15]}$, $\text{Bi}^{[16]}$ 等.研究发现,半径较大的 1 价 K^+ 离子对 2 价的 Ca^{2+} 离子进行掺杂,不仅可以增加空穴载流子浓度,提高电导率 σ ,还能够降低晶格热导率,同时环境友好的 K 元素对于材料的大规模应用也是有利的,因此, K 对 Ca 的掺杂是提高 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料 ZT 值的有效途径之一.Lim 等人^[7]研究发现,当 K 掺杂量 x 从 0 增加至 0.3 时, $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 的电导率随掺杂量的增加而增加,而热导率在 $x = 0.1$ 时达到最低, ZT 值也最大.Li 等人^[8]研究了 K 掺杂量为 $0 \leq x \leq 0.15$ 时材料的热电性能,发现掺杂浓度较低时,有助于提高电导率,在 $x = 0.05$ 时电导率达到最大,其功率因子和 ZT 值在 K 掺杂的样品中也最大.从目前的研究结果来看,虽然 K 掺杂可以使得 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的热电性能得到提高,但是,不同研究得到的 K 最佳掺杂量仍存在差异,而且最佳掺杂量样品的晶体结构、微观形貌以及电和热的输运特性对材料热电性能的影响机制还需进一步研究.

另外,不同的制备方法对样品的微观形貌会产生一定的影响,进而也会对热电性能产生影响.目前,文献报道的 K 掺杂样品的制备方法主要为溶胶凝胶法^[6-8].虽然该方法也能够成功合成样品,但是存在制备流程相对复杂、高温加热时间较长等缺点,不利于大规模工业化生产.微波合成因其快速、节能、环保等优点成为材料制备中非常有前景的一种合成方法.一些热电材料,如 Bi_2Te_3 ^[17], $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ^[18], CoSb_3 ^[19], PbTe ^[20] 等,均可以通过微波方法合成.目前利用微波方法合成氧化物热电材料的报道还较少,所以选用不同的实验方法对 K 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 样品的合成进行优化,对钴氧化物热电性能的提高及其掺杂机制的研究都有重要的意义.

收稿日期:2019-02-26;修回日期:2019-03-14.

基金项目:国家自然科学基金(51302249)

作者简介:郭娟(1978—),女,河南沁阳人,郑州大学副教授,博士,研究方向为热电材料,E-mail: guojuan@zzu.edu.cn.

通信作者:郜超军,E-mail: gaochaojun@zzu.edu.cn.

本文利用微波方法合成了Ca_{3-x}K_xCo₄O₉样品,通过对不同K掺杂量样品的晶体结构、微观形貌、电输运性能及热输运性能表征,研究了掺杂量 x 对材料热电性能的影响。

1 实验

将分析纯的CaCO₃、Co₂O₃和K₂CO₃按物质的量比进行称量,充分混合后的粉末置于850℃箱式炉中,预烧12h,冷却至室温后取出。将预烧好的粉末,充分研磨并压制成片。按照文献[21]的方法,将压好的片放在以SiC颗粒作为加热助剂的反应容器内,并置于微波炉(EG23B-DC Midea)中进行加热。微波加热功率和加热时间分别为400W和15min。

样品的X射线衍射(XRD)数据在衍射仪(X'Pert PRO)上搜集,晶胞参数通过PowderX程序用最小二乘法计算得到^[22]。样品的化学成分分析和微观形貌表征通过扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F)完成。正电子寿命谱通过传统的快-快符合系统测量,其时间分辨率为220ps,使用的放射源是20μCi的²²Na正电子放射源,利用PATFIT程序对正电子寿命谱进行解谱^[23]。样品密度用阿基米德法进行测量。电阻率和Seebeck系数在Seebeck系数/电阻测量系统(LSR-3/800)上,He气氛下完成测量。热导率通过热扩散系统(FLASH LINETM 3000)测量。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和微观形貌

利用微波法制备了Ca_{3-x}K_xCo₄O₉(0.025≤ x ≤0.30)以及未掺杂的Ca₃Co₄O₉(CCO-M)样品,其X射线衍射(XRD)图谱如图1(a)和1(b)所示。物相分析表明,K掺杂样品的所有衍射峰均可以用Ca₃Co₄O₉结构的单斜晶胞指标化,而且没有其他杂相,表明K⁺离子可以替代Ca²⁺离子进入晶格,而未掺杂样品CCO-M的主相虽然为Ca₃Co₄O₉结构,但仍有少量杂相Co₃O₄的衍射峰出现。这可能是由于Ca₃Co₄O₉的K掺杂与Na、Bi掺杂以及某些氧化物的元素掺杂类似^[5,16,24],掺杂剂起到了降低反应温度加快反应速率的作用,从而能够使得K掺杂的样品通过短时间的微波加热形成单一的Ca₃Co₄O₉结构,而没有K掺杂的样品则很难通过较短时间的微波加热形成单相样品。这一现象的内在原因还有待进一步的研究。为了对比K掺杂前后样品的晶格结构及热电性能,用常规的固相反应法,制备了未掺杂样品,烧结温度和时间分别为880℃和12h,样品编号为CCO,其XRD图谱如图1(a)所示,可以看出该样品除了Ca₃Co₄O₉结构的衍射峰以外,没有其他杂相峰出现。

根据XRD图谱,计算了各样品的晶胞参数 a, b, c 及 β (见表1)。为了研究K掺杂对晶格结构的影响,根据公式 $s_m = 2(a \sin \beta - b) / (b + a \sin \beta)$ ^[25],计算了不同K掺杂量样品的晶格单斜应力 s_m ,图1(c)展示了 s_m 随K掺杂量变化的关系曲线。可以看出,当 x 从0增加到0.10时, s_m 增加较快,而当 x 继续增加时, s_m 则变化很小。当1价的K⁺代替2价的Ca²⁺进入晶格后,由于离子半径和价态的差异,会引起晶格畸变,单斜应力的变化在一定程度上反映了晶格的畸变。从图1(c)的结果可知,当K⁺的替代量较小时($x < 0.10$),单斜应力引起的晶格畸变会随K掺杂量的增加而增加;当K⁺的替代量达到一定值($x = 0.10$)后,畸变达到饱和,随着替代量的增加,晶格畸变程度几乎不变。

另外,由于K⁺离子和Ca²⁺离子的价态及半径均存在差异,当用前者替代后者时,除了会引起晶格畸变外,还会引入空位缺陷。为了表征K掺杂后空位缺陷的变化,测量了样品的正电子寿命谱,并利用PATFIT程序将所有的寿命谱分解为2个寿命成分^[23]。表2列出了正电子寿命 τ_1 和 τ_2 以及强度 I_1 和 I_2 的值,根据这些数据,可以计算出正电子俘获率

$$\lambda_{pc} = \mu C_d = \frac{1}{\tau_b} \frac{\tau_{av} - \tau_b}{\tau_d - \tau_{av}}, \quad (1)$$

其中, $\mu, C_d, \tau_b, \tau_{av}$ 和 τ_d 分别为正电子俘获系数,空位型缺陷浓度,正电子体寿命,正电子平均寿命和缺陷态寿命。 τ_b 和 τ_{av} 分别通过公式 $\tau_b = (I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1})^{-1}$ 和 $\tau_{av} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2$,计算得到, τ_d 等于 τ_2 ^[26]。图1(d)展示了 λ_{pc} 随K掺杂量 x 的变化曲线。由于当材料一定时, μ 为常数,空位型缺陷浓度 C_d 正比于正电子俘获率

λ_{pc} , 因此从图 1(d)可以看出, 当 x 从 0 增加到 0.10 时, C_d 线性增加; 而当 x 从 0.10 继续增加到 0.30 时, C_d 则线性减小. 在 $x=0.10$ 时, C_d 达到了最大值. 由这一结果可知, 样品中空位缺陷的浓度对 K 的掺杂量存在一定的依赖关系.

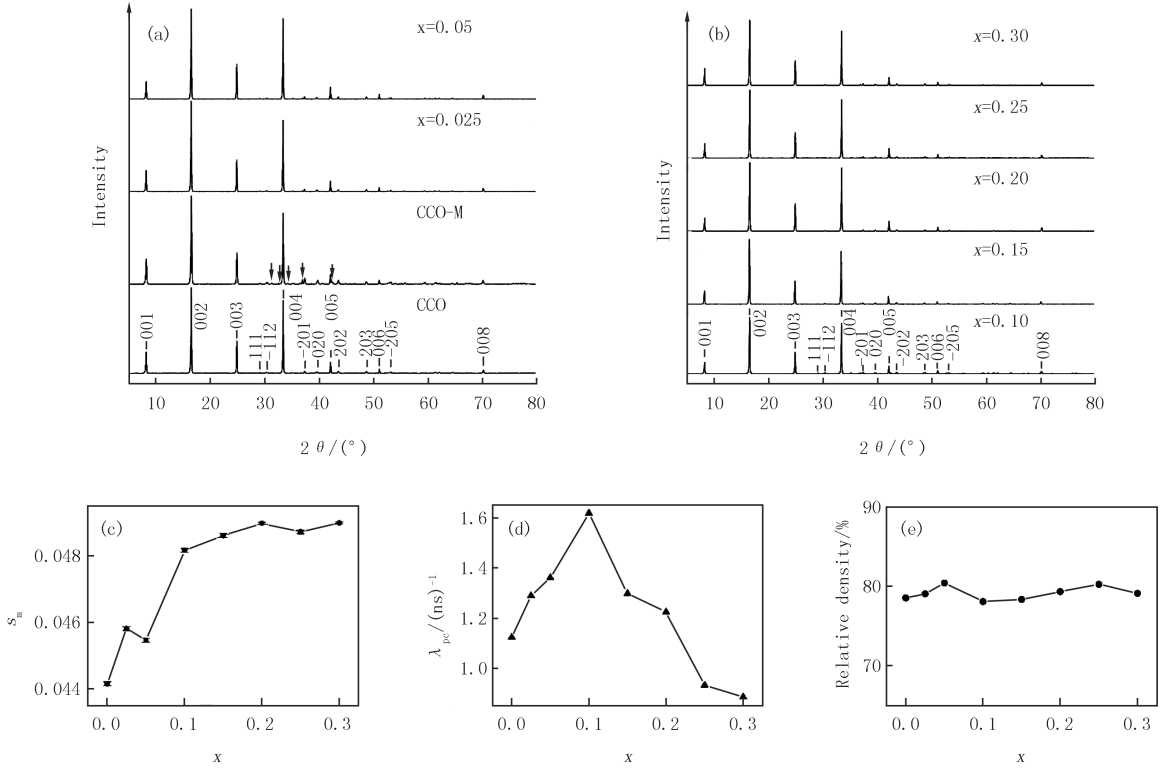


图 1 样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 的 XRD 图谱 (\downarrow 代表杂相 Co_3O_4 的衍射峰) (a) 和 (b), 以及晶格单斜应力 s_m (c), 正电子俘获速率 λ_{pc} (d) 和相对密度 (e) 随 x 的变化曲线

Fig. 1 XRD patterns of samples $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.30$) (the peaks of Co_3O_4 impurity are marked as \downarrow) (a) and (b), and K content x dependence of monoclinic strain of lattice s_m (c), positron capture rate λ_{pc} (d) and relative density (e) of samples $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$

表 1 样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 的晶胞参数
Tab.1 Lattice parameters of samples $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$

x (名义值)	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$
0	0.483 16(2)	0.457 64(2)	1.083 71(4)	98.131(2)
0.025	0.483 23(2)	0.456 95(2)	1.084 11(5)	98.126(3)
0.05	0.483 20(2)	0.457 08(2)	1.084 06(4)	98.127(2)
0.10	0.483 21(2)	0.455 87(2)	1.083 98(4)	98.115(2)
0.15	0.483 75(2)	0.456 14(2)	1.086 01(4)	98.147(2)
0.20	0.483 04(1)	0.455 31(1)	1.083 37(3)	98.139(2)
0.25	0.482 81(2)	0.455 24(2)	1.083 17(4)	98.112(2)
0.30	0.482 96(1)	0.455 25(1)	1.083 47(2)	98.120(1)

图 2 显示了不同 K 掺杂量样品的 SEM 照片. 可以看出, 样品的晶粒呈不规则形状, 为了表征晶粒尺寸随 K 掺杂量的变化趋势, 利用 Image-Pro Plus 软件计算得到了各样品的平均晶粒尺寸, 列于表 3 中. 可以看出, 当 x 由 0.025 增加至 0.30 时, 晶粒尺寸在逐渐增大. 掺杂元素含量对晶粒尺寸产生影响这一现象, 在 Na 掺杂和 Bi 掺杂的样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ [5] 和 $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ [16] 中被也观察到了, 依据文献中的分析可推断, K 掺杂量的增加, 使得反应速度加快, 从而晶粒生长速率也得到了提升. 另外, 从图 2 和表 3 可以看出, 未掺杂样品的晶粒明显大于 K 掺杂样品的晶粒, 其主要原因应该来源于样品的制备条件的不同. 由于图 2(a) 的

样品是用普通的固态反应法制备的,其烧结时间(12 h)要远大于 K 掺杂样品的微波加热时间(15 min),所以其晶粒也会偏大。

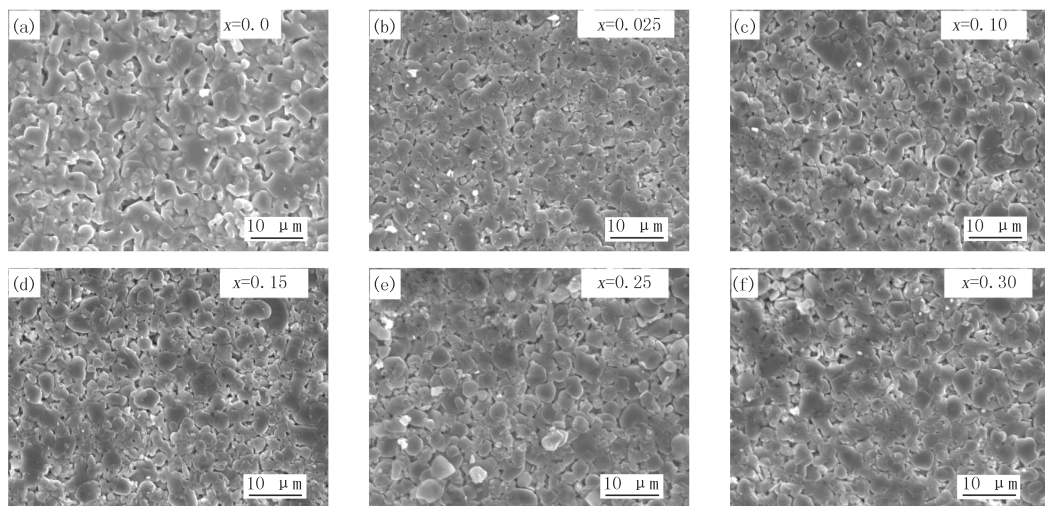


图 2 样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrograph of samples $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$

表 2 样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 的正电子寿命谱参数

Tab.2 Parameters of positron lifetime spectra for samples $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$

x (名义值)	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$
0	154 (6)	55 (8)	252 (12)	45 (8)
0.025	149 (7)	53 (8)	251 (12)	47 (7)
0.05	145 (6)	51 (6)	250 (9)	49 (6)
0.10	141 (7)	45 (7)	241 (9)	55 (6)
0.15	150 (10)	47 (11)	241 (14)	53 (11)
0.20	152 (6)	54 (7)	259 (12)	46 (7)
0.25	162 (6)	64 (7)	272 (17)	36 (7)
0.30	163 (5)	63 (6)	275 (14)	37 (6)

从图 2 的 SEM 照片中可以看出,样品中存在一定的孔洞,为了表征其致密性,根据理论密度^[4]计算得到相对密度,如图 1(e)所示.各样品的相对密度差别不大,均接近 80%,这与文献中用固态反应法或溶胶凝胶法得到的样品致密度相一致^[8,27].

为了检测样品中的 K 掺杂量,选取名义 K 掺杂量较高的样品 $x=0.20, 0.25$ 和 0.30 进行了 EDS 能谱分析,结果显示样品的实际 K 掺杂量分别为 0.19, 0.24 和 0.29.这与名义 K 掺杂

量非常接近,表明用微波加热方法可以较好地控制样品中 K 的掺杂量。

2.2 电输运性能

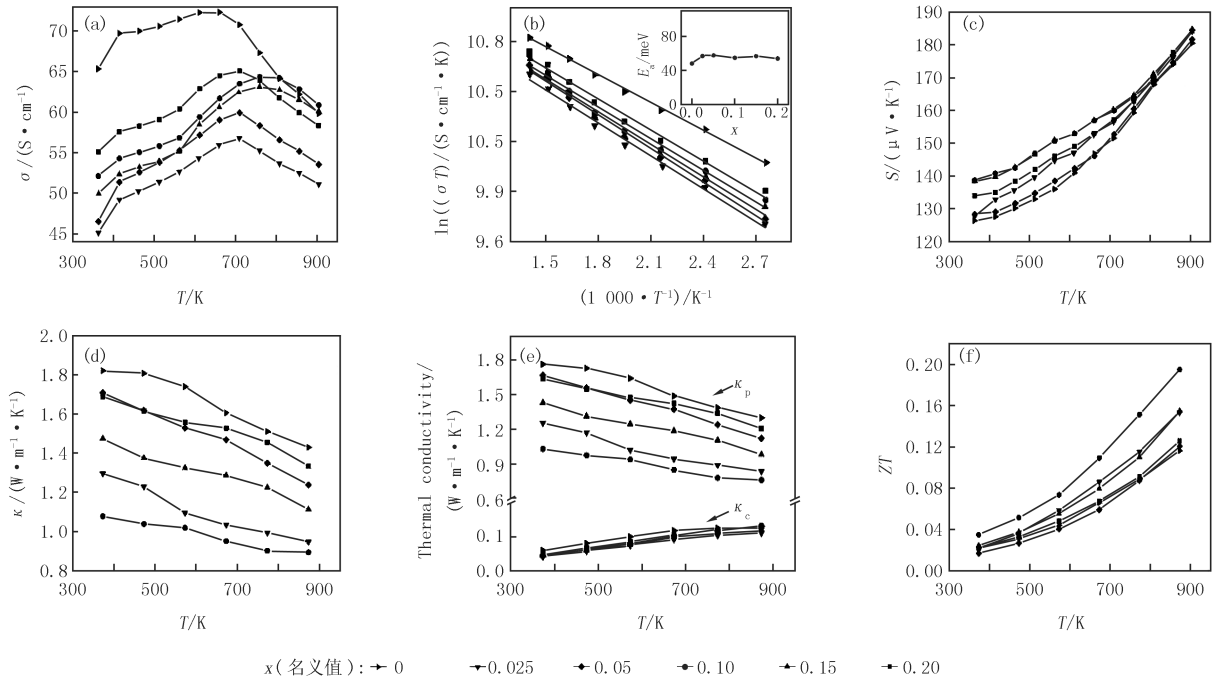
图 3(a)给出了样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 的电导率 σ 随温度 T 的变化曲线.可以看出,所有的样品在 700 K 附近均表现出了金属-半导体转变,这是由于在 He 气氛下测量时,晶格中的氧在高温下会有部分缺失,从而造成空穴载流子浓度的减小,导致高温下电导率的降低^[28-29].图 3(a)显示,当 K 掺杂量从

表 3 样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ 的平均晶粒尺寸

Tab.3 Mean grain size of samples $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$

x (名义值)	Mean grain size/ μm	Standard deviation/ μm
0	4.62	0.71
0.025	2.69	0.56
0.10	2.87	0.76
0.15	2.91	0.68
0.25	3.02	0.94
0.30	3.16	0.73

0.025增加到0.20时, σ 表现出了逐渐增加的趋势,表明1价的 K^+ 对2价的 Ca^{2+} 部分替代后,空穴载流子增加,从而使得电导率得到了提升.另外,由于晶粒减小导致晶界增多,在一定程度上会降低样品的电导率^[30],从图2以及表3的结果可以看出,用微波法制备的K掺杂样品的晶粒尺寸明显小于常规固态反应法制备的未掺杂样品,因此图3(a)中显示K掺杂样品的电导率均低于未掺杂的样品,应该和样品中晶界数量的增加有关.



(a) 电导率 σ ; (b) 大图中散点为实验值, 直线为 (2) 式的拟合曲线, 插图中 E_a 为激活能; (c) Seebeck 系数 S ; (d) 热导率 κ ; (e) 载流子热导率 κ_c 与声子热导率 κ_p ; (f) ZT .

图3 样品 $Ca_{3-x}K_xCo_4O_9$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 的热电性能

Fig. 3 Thermoelectric properties of samples $Ca_{3-x}K_xCo_4O_9$ ($0 \leq x \leq 0.20$)

为了进一步理解电输运性能,对 $T < 700$ K 温区内,样品的半导体导电机理进行了研究,发现在该温区跳跃传导机制起主导作用^[31].在该机制中电导率表述为

$$\sigma = CT^{-1} \exp(-E_a/k_B T), \quad (2)$$

其中, C 为和导电机理有关的常数, E_a 为激活能, k_B 为玻尔兹曼常数.图3(b)展示了各样品的 $\ln(\sigma T)$ 随 $1000/T$ 的变化曲线,通过线性拟合得到激活能 E_a ,插图给出了 E_a 随 K 掺杂量的变化曲线.由于 K 替代的是岩盐型绝缘层 Ca_2CoO_3 中的 Ca,而导电层 CoO_2 中的电电路径并未受到干扰,因此,如该插图所示,K 掺杂对激活能的影响很小.这一结果和文献中 K 掺杂的相关报道一致^[6-8].

图3(c)显示了样品 $Ca_{3-x}K_xCo_4O_9$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 的 Seebeck 系数 S 随温度 T 的变化曲线.在整个测试温区, S 均为正值,进一步证实了各样品为空穴型导电机理.图3(c)的数据显示,当 $T = 350$ K 时,不同 K 掺杂量样品的 S 在 $133 \mu V \cdot K^{-1}$ 附近变化;当 $T = 900$ K 时, S 在 $183 \mu V \cdot K^{-1}$ 附近变化,表明 K 掺杂对样品的 S 影响不大,而且 S 对 K 掺杂量并未表现出明显的依赖关系.这一现象也与文献报道相一致^[6-8].事实上,在 $Ca_3Co_4O_9$ 中,除了 K 掺杂,Na, Ba 和 Sr 等^[5,9-10] 对 Ca 位进行掺杂后,结果显示 S 对元素的掺杂量也几乎没有依赖关系.根据 Koshibae 等人^[32] 的研究结果可知, $Ca_3Co_4O_9$ 的 S 和 CoO_2 层中的 Co^{4+} 离子的浓度有关,浓度越高, S 越大.而对 Ca_2CoO_3 层中的 Ca 掺杂时,对 CoO_2 层中的 Co^{4+} 离子浓度影响较小,因此 S 对 Ca 位掺杂元素含量的依赖也较小.

2.3 热输运性能

图3(d)为样品的热导率 κ 随温度 T 的变化曲线.可以看出,随着温度的升高,各样品的 κ 均表现出了下降的趋势,K 掺杂样品的热导率在整个测试温区均低于未掺杂样品的热导率.对于 $Ca_3Co_4O_9$ 体系,其热导

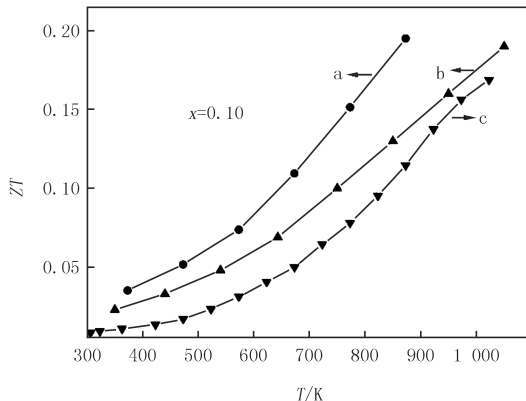
率 κ 为声子热导率 κ_p 和载流子热导率 κ_c 之和,即 $\kappa = \kappa_p + \kappa_c$. 根据 Wiedemann-Franz 定律, $\kappa_c = LT\sigma$, L 为常数 ($2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$), T 和 σ 分别为温度和电导率. 图 3(e) 给出了 κ_p 和 κ_c 分别随温度的变化曲线. 可以看出, κ_c 对 κ 的贡献小于 10%, 总的热导率 κ 主要来源于声子热导率 κ_p . 声子传播速度 v_p 和声子平均自由程 l_p 对 κ_p 影响较大, v_p 和 l_p 越小, κ_p 越低^[33]. K 掺杂后, 由于 K^+ 的半径大于 Ca^{2+} 的半径, 离子价态的不同也会引入空位缺陷. 这都将会增加声子的散射, 从而降低 v_p 和 l_p . 另一方面, K 掺杂样品是通过加热时间较短的微波方法制备的, 其较小的晶粒尺寸意味着较多的晶界产生, 进而也会降低 v_p 和 l_p , 所以如图 3(d) 所示, K 掺杂样品的热导率要低于未掺杂样品的热导率.

从图 3(d) 的结果可以看出, 在所有 K 掺杂的样品中, $x=0.10$ 的热导率最小. Lim 等人^[7] 的研究结果也显示了与此相一致的实验现象, 但并未给出相应的解释. 文献中实验^[34-35] 和理论^[36-37] 研究表明, 晶格应力和缺陷浓度对热导率均有较大的影响, 而晶界散射也会有效降低热导率^[30,38]. 从图 1(c), 图 1(d), 图 2 以及表 3 的结果可以看出, 当 $x=0.10$ 时, 晶格单斜应力达到饱和, 样品中的空位缺陷浓度达到最大值, 相对较小的微观晶粒尺寸引起较多的晶界. 这 3 个因素都会降低声子传播速度 v_p 和声子平均自由程 l_p , 从而使声子热导率 κ_p 产生较大的减小, 因此 $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$ 最小热导率的获得应该是晶格应力、空位缺陷以及晶界三者协同作用的结果.

2.4 无量纲热电优值 ZT

根据不同温度下电导率 σ , Seebeck 系数 S 和热导率 κ 的数据, 在图 3(f) 中绘制出了 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 的 ZT 值随温度的变化曲线. 随着温度的升高, ZT 值均逐渐增大. 在整个测试温区, K 掺杂量为 0.10 样品的 ZT 值最高. 如图所示, 当 $T=873 \text{ K}$ 时, ZT 值为 0.20, 该值比其他样品的 ZT 值高 30%~67%, 表明 $x=0.10$ 时的热电性能最好. 这与 Lim 等人报道的结果^[7] 相一致. 从电运输性能和热运输性能的结果可以看出, $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$ 较高的 ZT 值主要源于其较低的热导率.

为了比较不同制备方法对样品热电性能的影响, 将文献[7-8]中用溶胶凝胶法制备的 $x=0.10$ 样品的 ZT 值随温度的变化曲线与本文微波法制备的同成分样品的 ZT 值随温度的变化曲线一起绘制在图 4 中. 可以看出, 在整个测试温区, 微波法制备的样品 ZT 值均高于文献的结果. 当 $T=873 \text{ K}$ 时, 文献[7-8]的 ZT 值分别约为 0.14 和 0.12. 而通过微波方法得到的 $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$ 样品, 在 873 K 时达到了 0.20, 比文献结果分别提高了 43% 和 67%. 根据前面的分析可知, ZT 值的提高主要来源于热导率的降低. 除此之外, 从图 2(c) 可以看出, $x=0.10$ 的样品中, 晶粒尺寸并不均匀, 不仅有微米级的, 也有纳米级的. 当 2 种尺度的晶粒数量比值达到某一最佳值时, 样品在具有相对高电导率的同时, 又由于一定数量晶界的存在使热导率较小, 从而使得 $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 ZT 值达到最大. 由文献报道可知, 溶胶凝胶法制备的 $x=0.10$ 样品微观形貌的晶粒大小趋于相同, 即都是微米级的, 而使用微波方法时, 由于加热时间较短, 形成了如图 2(c) 所示的晶粒尺寸分布, 从而能够获得较高的 ZT 值.



a: 本文的结果; b: 文献[7]的结果; c: 文献[8]的结果.

图 4 样品 $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 ZT 随温度的变化曲线

Fig.4 Temperature dependence of ZT for sample $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$

3 结 论

利用微波方法合成了 K 掺杂的系列样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x \leq 0.30$), 研究了 K 掺杂对材料热电性能的影响. 物相分析表明 K 能够替代 Ca 进入晶格, 晶格单斜应力和空位缺陷浓度都对 K 掺杂量存在一定的依赖

关系.微观形貌显示微波方法合成的样品晶粒尺寸较小,同时 K 掺杂量的变化也对晶粒尺寸产生一定的影响.K 掺杂的样品中,电导率随 K 掺杂量的增加而增加,Seebeck 系数变化不大.热导率测量结果显示,在晶格应力、空位缺陷以及晶界三者协同作用下,微波合成的 K 掺杂样品热导率在 $x=0.10$ 时达到最低,从而导致该样品的 ZT 值达到最大,且高于溶胶凝胶法制备的同成分样品的 ZT 值.研究结果不仅表明 K 掺杂能够改善 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的热电性能,而且微波方法也是一种制备氧化物热电材料可行的且有效的合成方法,但仍需要进一步的改进,以拓展其更广泛的应用范围.

参 考 文 献

- [1] Chang C, Wu M H, He D S, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals[J]. *Science*, 2018, 360(6390): 778-782.
- [2] Hong M, Chen Z G, Yang L, et al. Realizing ZT of 2.3 in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$ via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11): 1705942.
- [3] Shi Z, Xu J, Zhu J, et al. Effect of platelet template seeds on microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 1977-1983.
- [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*, 2000, 62(1): 166-175.
- [5] Constantinescu G, Rasekh S, Torres M A, et al. Effect of Na doping on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric performance[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10897-10903.
- [6] Lin Y H, Nan C W, Liu Y H, et al. High-temperature electrical transport and thermoelectric power of partially substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(1): 132-136.
- [7] Lim C H, Choi S M, Seo W S. High-temperature thermoelectric properties of the $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$) system[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2010, 57(4): 1054-1058.
- [8] Li Y N, Wu P, Zhang S P, et al. Thermoelectric properties of lower concentration K-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(5): 057201.
- [9] Constantinescu G, Rasekh S, Torres M A, et al. Improvement of thermoelectric properties in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by Ba doping[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(6): 3466-3473.
- [10] Constantinescu G, Rasekh S, Torres M A, et al. Effect of Sr substitution for Ca on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric properties[J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2013, 577: 511-515.
- [11] Zhang D W, Wang Z H, Tang G D, et al. Effect of Y-doping on spin entropy in $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(17): R12685.
- [12] 卢喜凤, 郜超军, 郭娟, 等. Ba 和 Y 掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热电性能的影响[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 43(6): 35-39.
- [13] Xu Y Y, Qu X R, Lü S C, et al. Influence of external magnetic field on microstructure and electrical transport properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 11404-11410.
- [14] Lima C G M, Silva R M, Aquino F D, et al. Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 187: 177-182.
- [15] Demirel S, Altın S, Aksan M A. High temperature thermoelectric properties of the $\text{Ca}_{3-x}\text{B}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ system[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(11): 4406-4410.
- [16] Boyle C, Carvillo P, Chen Y, et al. Grain boundary segregation and thermoelectric performance enhancement of bismuth doped calcium cobaltite[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(3): 601-607.
- [17] Mehta R J, Zhang Y L, Karthik C, et al. A new class of doped nanobulk high-figure-of-merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(3): 233-240.
- [18] Sharma S D, Khasimsaheb B, Chen Y Y, et al. Enhanced thermoelectric performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) by incorporating Ag nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 2060-2068.
- [19] Lei Y, Gao W S, Li Y, et al. Structure and thermoelectric performance of Ti-filled and Te-doped skutterudite $\text{Ti}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ bulks fabricated by combination of microwave synthesis and spark plasma sintering[J]. *Materials Letters*, 2018, 233: 166-169.
- [20] Chen T T, Wang H C, Su W B, et al. Low thermal conductivity and high figure of merit for rapidly synthesized n-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ alloys[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(44): 15957-15966.
- [21] Yang L H, Dong C, Guo J. Hybrid microwave synthesis and characterization of the compounds in the Li-Ti-O system[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 575-580.
- [22] Dong C. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, 32(4): 838.

- [23] Kirkegaard P, Pederson N J, Eldrup M. 1989 Risø Report M2740[M]. Roskilde: Risø National Laboratory, DK-4000.
- [24] Karakaya G C, Ozcelik B, Torres M A, et al. Effect of Na-doping on thermoelectric and magnetic performances of textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(2): 515-520.
- [25] Medarde M, Rodríguez-Carvajal J, Vallet-Regí M, et al. Crystal structure and microstructure of $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{3.27}$: a K_2NiF_4 -type nickelate with monoclinic symmetry and ordered oxygen vacancies[J]. Physical Review B, 1994, 49(13): 8591-8599.
- [26] 王少阶, 陈志权, 王波, 等. 应用正电子谱学[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2008.
- [27] Feng N B, Liao Y W, Lu Y, et al. Effects of addition of $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ polycrystalline ceramics[J]. Applied Physics A, 2018, 124(6): 432.
- [28] Liu X R, Li S Y, He Y, et al. Thermoelectric properties of $0.7\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_9/0.3\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2-z}\text{Cu}_z\text{O}_y$ ($x=0, 0.05, 0.1$; $z=0, 0.05, 0.1$) composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(18): 13414-13419.
- [29] Tian R M, Donelson R, Ling C D, et al. Ga substitution and oxygen diffusion kinetics in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ -based thermoelectric oxides[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(26): 13382-13387.
- [30] Gunes M, Ozenbas M. Effect of grain size and porosity on phonon scattering enhancement of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 626: 360-367.
- [31] Bosman A J, Daal H J V. Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides[J]. Advances in Physics, 1970, 19(77): 1-118.
- [32] Koshibae W, Tsutsui K, Maekawa S. Thermopower in cobalt oxides[J]. Physical Review B, 2000, 62(11): 6869-6872.
- [33] Takahata K, Iguchi Y, Tanaka D, et al. Low thermal conductivity of the layered oxide $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$: another example of a phonon glass and an electron crystal[J]. Physical Review B, 2000, 61(19): 12551-12555.
- [34] Hongaromkij Y, Rudradawong C, Ruttanapun C. Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) on thermal conductivity[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(6): 6438-6444.
- [35] Basit A, Yang J Y, Jiang Q H, et al. Effect of Sn doping on thermoelectric properties of p-type manganese telluride[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 968-973.
- [36] Zhu T S, Ertekin E. Resolving anomalous strain effects on two-dimensional phonon flows: the cases of graphene, boron nitride, and planar superlattices[J]. Physical Review B, 2015, 91(20): 205429.
- [37] Sevik C, Sevincli H, Cuniberti G, et al. Phonon engineering in carbon nanotubes by controlling defect concentration[J]. Nano Letters, 2011, 11(11): 4971-4977.
- [38] Wang D Y, Zhang X, Yu Y, et al. Enhancing thermoelectric performance of SnTe via stepwisely optimizing electrical and thermal transport properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 773: 571-584.

Thermoelectric properties of K-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ prepared by microwave synthesis

Guo Juan, Zhang Jinbang, Guo Qian, Liu Qingsong, Gao Chaojun

(School of Physics and Engineering; Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education,
Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The K-doped calcium cobalt oxides $\text{Ca}_{3-x}\text{K}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x \leq 0.30$) have been synthesized by a microwave method from mixtures of K_2CO_3 , CaCO_3 and Co_2O_3 . With the increase of x , the monoclinic strain of lattice firstly rises rapidly to $0 \leq x < 0.10$, then changes little to $0.10 \leq x \leq 0.30$. The vacancy-type defect concentration in samples increases firstly and then decreases with increasing x , which reaches its maximum value as $x = 0.10$. The conductivity of K-doped samples rises gradually with x . The K content has little effect on the Seebeck coefficient of samples. The thermal conductivity of sample with $x = 0.10$ is the lowest among all samples. The thermoelectric figure of merit ZT value of this sample is higher than that of other samples. Benefiting from the synergetic effect of lattice strain, vacancy-type defect and grain boundary, the ZT value of sample $\text{Ca}_{2.90}\text{K}_{0.10}\text{Co}_4\text{O}_9$ is 0.20 at $T = 873$ K, which is about 43% higher than that of sample prepared by sol-gel method.

Keywords: calcium cobalt oxide; K doping; microwave synthesis; thermoelectric property