

Preparation and Study on Magnetic Properties of Sr-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Yu Qian, Xiurong Qu*, Jibang Feng, Renquan Ma, Jianmin Hu, Jinyan Wang

Key Laboratory of Photonic and Electronic Bandgap Material Ministry of Education; Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Email: 278121863@qq.com, *quxiurong2002@163.com

Received: Nov. 6th, 2015; accepted: Nov. 24th, 2015; published: Nov. 27th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

$\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$ and 0.25) were synthesized by sol-gel and hot-press method. The X-ray plane diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the crystal structure and morphology. The result of XRD shows that the diffraction peak moves to the small angle side with the increase of Sr doping concentration. It also indicates that Sr has doped into the lattice of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ based materials. As shown in the SEM images, the material exhibits the lamellar-like structure. Moreover, the particle size distribution is uniform. The magnetic properties of the materials were characterized by the vibrating sample magnetometer (VSM), which demonstrated that the magnetic properties of the materials were enhanced with the increase of Sr doping.

Keywords

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Sr, Lamellar-Like Structure, Magnetic Properties

Sr掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 基质材料的制备与磁性研究

钱宇, 曲秀荣*, 冯继邦, 马人佺, 胡建民, 王金艳

哈尔滨师范大学, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

Email: 278121863@qq.com, *quxiurong2002@163.com

收稿日期: 2015年11月6日; 录用日期: 2015年11月24日; 发布日期: 2015年11月27日

*通讯作者。

文章引用: 钱宇, 曲秀荣, 冯继邦, 马人佺, 胡建民, 王金艳. Sr 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 基质材料的制备与磁性研究[J]. 应用物理, 2015, 5(11): 154-158. <http://dx.doi.org/10.12677/app.2015.511021>

摘要

本文采用溶胶-凝胶与热压烧结相结合法制备了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$ 和 0.25)块体。利用X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM),对材料的物相和形貌进行分析。XRD结果显示随着Sr掺杂浓度的增加,衍射峰向小角度方向偏移,表明Sr已掺杂进入 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 基材料晶格中;通过分析材料的SEM,发现材料的晶粒呈层状结构并且尺寸均匀。通过振动样品强磁计(VSM)分析样品磁性,结果为样品的磁性随Sr的掺杂而提高。

关键词

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Sr掺杂, 层状结构, 磁性

1. 引言

热电材料是一种利用固体内部载流子运动实现热能和电能直接相互转换的功能材料,可以把废弃的热能源直接转化为电能。热电材料的热电性能用 ZT 来表征,其定义式为 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, S , σ , κ , T 分别是塞贝克系数、电导率、热导率和绝对温度[1]。与传统的合金热电材料相比,钴基氧化物热电材料有更好的抗氧化性、无毒性、使用寿命长、制备方便等优点,在环保时代吸引了越来越多的关注[2]。而钴基氧化物中, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料展示了更好的化学稳定性,高温下不易分解,被视为层状钴基氧化物中最有热电材料应用潜力的材料之一。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 基质结构由两种交替错配的子系统组成,岩盐层 Ca_2CoO_3 层和 CoO_2 层, CoO_2 层主要控制载流子运输,而岩盐型 Ca_2CoO_3 层则主要给 CoO_2 层提供电荷,使其具有较高的电导率[3]。为了提高材料的性能,一种有效的方法是用金属元素替代Ca离子的位置。例如,用Ag代替Ca时,可以增加电导率 σ ,从而提高热电优值[4]-[6]。而在这个交替错配体系中,由于 CoO_2 层和岩盐层 Ca_2CoO_3 具有相同的a,c轴和不同的b轴,使得其内部层状结构存在明显的晶格失配[7],导致其晶格周期不对称,随之材料表现出的磁性也非常丰富,如自选密度波过度,自旋态过度,亚铁磁行为等[8]-[10],通过掺杂改变其磁性能也特别明显。因此,本文对Sr替换Ca位的材料进行分析,并对其磁性进行测试分析。

2. 实验

本工作中,采用溶胶-凝胶与热压烧结相结合法制备 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$ 和 0.25)块体样品。将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液分别溶于60 ml和80 ml离子水中,制成摩尔浓度分别为1 mol/L和2 mol/L的溶液、混合搅拌均匀至353 K,将1 mol/L柠檬酸溶液滴入上述混合溶液中,待到溶液pH为1.5时滴加完毕,继续搅拌混合溶液直至呈紫色透明胶体。将此湿凝胶放入473 K烘箱中干燥12 h后,获得干凝胶。通过采取自蔓延燃烧的方法将干凝胶中的有机物去除,获得前驱体;将此前驱体研磨,然后经1073 K热处理6 h后获得 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$ 和 0.25)粉体。氧化物粉体经过充分研磨后,在473 K,40 MPa下预压形成20 mm圆片样品,然后所得块体在1123 K下进一步烧结12 h,得到最终块体。

3. 结果与讨论

首先利用日本理学电机D/max-rB型X射线衍射仪($\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)进行物相分析。如图1给出的是 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$)掺杂的XRD图谱,可以得出,所有的衍射峰与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 相的JCPDS卡片(PDF21-0139)一致,没有杂峰的出现,证明所合成的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 基质材料为纯相。图2给出的是,

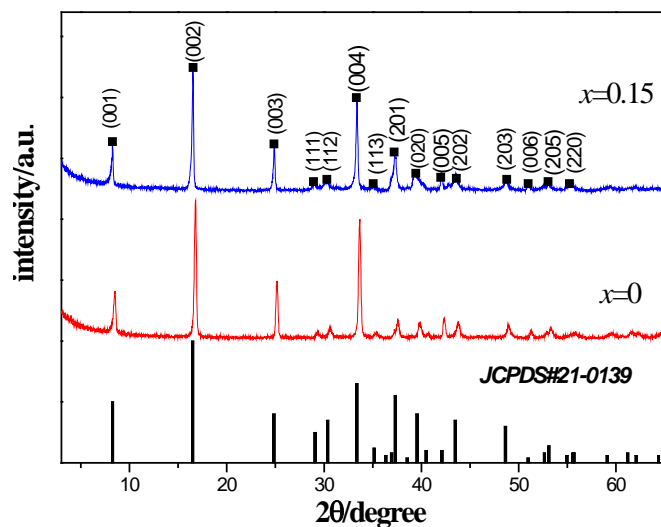


Figure 1. XRD patterns of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$)

图 1. $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$) 的 XRD 衍射图谱

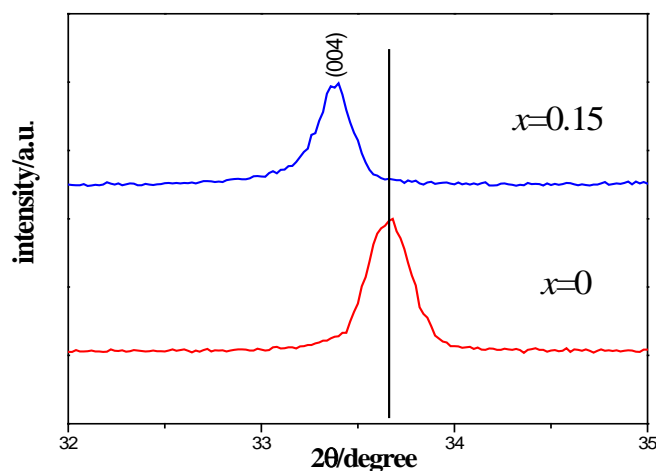


Figure 2. Magnified (004) peaks of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$)

图 2. $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$) 的最高峰(004)图谱

$\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$) 的最高峰(004)图谱随着掺杂浓度的增加, 衍射峰向低角度方向偏移, 这种角度的轻微移动是样品的晶面间距变化引起的, 根据布拉格方程: $2d \sin \theta = \lambda$, 以金属 Sr 替代 Ca 位, Sr 的半径为 1.18 \AA , 大于 Ca 的半径 1.00 \AA , d 长度变大, 波长 λ 保持不变, 因此 θ 变小而向角度偏移, 说明 Sr 已进入 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 晶格, 从而引起了晶格参数的变化。

然后将试样喷金后在 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜下观察材料的块体表面形貌。如图 3 给出了 Sr 掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$) 块体材料断面截面的 SEM 图像, 研究 Sr 掺杂对微观结构的影响。从(a)中可以看出, 纯 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 样品晶粒呈片状结构且晶粒大小均匀, 约为 $1\sim 2 \mu\text{m}$, 基于 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 基质结构是由岩盐层 Ca_2CoO_3 层和 CoO_2 层交替错配组成, 该图证明了该合成体系是层状的晶体结构。从图(b)可以看出, 样品粒子尺寸略微增大, 这是由于 Sr 的离子半径(1.18 \AA)大于 Ca(1.00 \AA)离子半径, 使晶格间距变宽的结果, 但总体的影响效果不是很大。

最后利用 Lakeshore7410 型振动样品强磁计测试样品磁性。如图 4 是 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 样品($x = 0.05$),

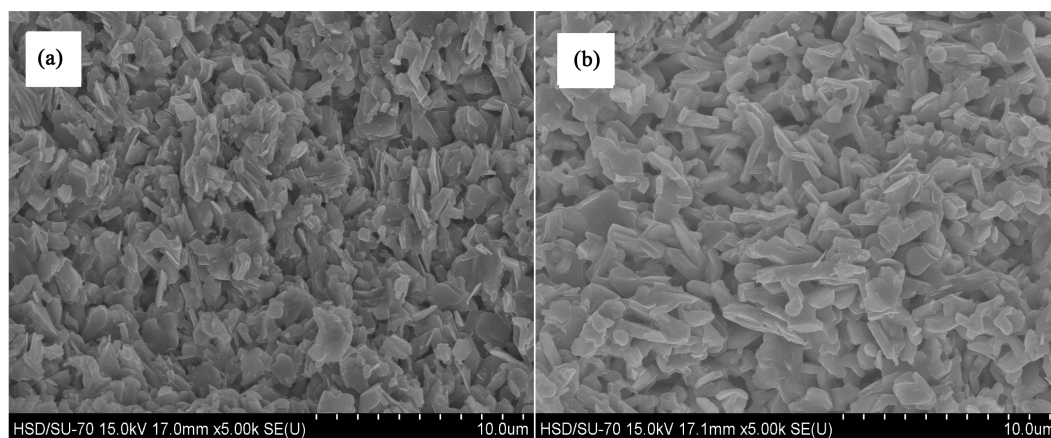


Figure 3. SEM images of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$) (a) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; (b) $\text{Ca}_{2.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_4\text{O}_9$
图 3. $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.15$) 的扫描电镜 (a) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; (b) $\text{Ca}_{2.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_4\text{O}_9$

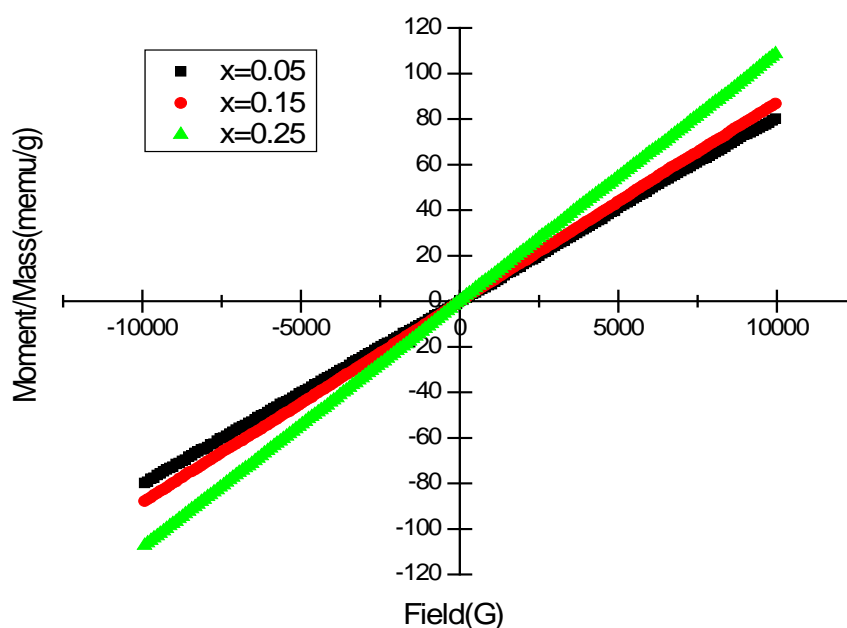


Figure 4. Magnetic hysteresis loop of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0.05, 0.15, 0.25$)
图 4. $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 的 M-H 磁性曲线

0.15 和 0.25) 的室内 M-H 磁滞回线测试曲线。由图可知, 所有测试曲线均经原点并与外磁场成正比, 随着 Sr 掺杂含量的增加, 样品的磁化强度增强。这是因为金属中电子在磁场作用下, 在费米面附近有少量的传导电子自旋导向, 使样品感生出顺磁性, 原子磁矩随着外磁场的增加而比较规则的取向。当金属 Sr 掺杂在 Ca 时, 金属性增强, 自由电子增多导致了顺磁性的增强, 磁化强度也明显增强。

4. 结束语

本文研究了 Sr 掺杂对 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 物相、微观结构以及磁性质的影响。所有的衍射峰与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 相的 JCPDS 卡片 (PDF21-0139) 一致, 随着 Sr 掺杂含量的增加, 衍射峰向低角度偏移, 说明 Sr 已完全进入 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 中而引起了晶胞参数的变化。样品晶粒呈片状结构且各晶粒大小均匀, 大小均为 1 - 2 μm 。所有样品均呈现顺磁性, 随着 Sr 含量增加, 磁化强度明显增强。

基金项目

黑龙江省教育厅资助项目(12541229)。

参考文献 (References)

- [1] Yamauchi, H., Karonen, L., Egashira, T., *et al.* (2011) Ca-for-Sr in the Thermoelectric $[(\text{Sr,Ca})_2(\text{O,OH})_2]_q[\text{CoO}_2]$ Misfit-Layered Cobalt-Oxide System. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 64-69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.028>
- [2] Song, Y., Sun, Q., Zhao, L.R., *et al.* (2009) Synthesis and Thermoelectric Power Factor of $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ Composites. *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 645-649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.029>
- [3] Masuda, Y., Nagahama, D. and Itahara, H. (2005) The Formation Mechanism of a Textured Ceramic of Thermoelectric $[\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ on beta- $\text{Co}(\text{OH})_2$ Templates Through *in Situ* Topotactic Conversion. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 6367-6373. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0434883>
- [4] Nan, J., Wu, J. and Deng, Y. (2002) Thermoelectric Properties of La-doped Ca-Co-O Misfit Cobaltites. *Solid State Communications*, **124**, 243-246. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00555-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00555-0)
- [5] Wang, Y., Sui, Y. and Cheng, J.G. (2008) High Temperature Transport and Thermoelectric Properties of Ag-Substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ System. *Journal of Alloys and Compounds*, **448**, 1-5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.047>
- [6] Xiang, P.H., Kinemuchi, Y., Kago, H. and Watari, K. (2008) Electromagnetic Properties of Carbon Black and Barium Titanate Composite Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, 364-369. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.102>
- [7] Butt, S., Liu, Y.C., Lan, J.L., *et al.* (2014) High-Temperature Thermoelectric Properties of La and Fe Co-Doped Ca-Co-O Misfit-Layered Cobaltites Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, **588**, 277-283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.098>
- [8] Masset, A.C., Miehle, C., Maignan, A., *et al.* (2000) Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Physical Review B*, **62**, 166. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.166>
- [9] Chen, W., Hida, K. and Sanetruy, B.C. (2003) Ground-State Phase Diagram of $S=1$ XXZ Chains with Uniaxial Single-Ion-Type Anisotropy. *Physical Review B*, **67**, Article ID: 104401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104401>
- [10] Sugiyama, J., Itahara, H., Tani, T., *et al.* (2002) Magnetism of Layered Cobalt Oxides Investigated by Muon Spin Rotation and Relaxation. *Physical Review B*, **66**, Article ID: 134413. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.134413>