

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2022.01.001

Cu掺杂对 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的结构与物理性能的影响

张晓东, 霍广鹏, 杜晓丽, 虞 澜

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要:采用固相反应法制备了 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim 1.0$)系列多晶。利用热重-差示扫描量热分析、X射线衍射等表征了多晶的有序化相变,以及Cu掺杂对结构、热电输运性能和磁性能的影响。在固溶范围内($x=0\sim 0.4$),观察到XRD的有序峰(103)和(215),说明四方 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶为超结构,这与合成时1000℃以上的吸氧(δ)放热相变有关;当 $x=0.6\sim 1.0$ 时,978℃在晶界处形成了单斜杂相。当 $x=0\sim 0.4$ 时,多晶呈半导体输运行为。随着Cu掺杂量的增加,空穴载流子浓度和迁移率增大,电阻率明显下降;此外, Co^{3+} 离子自旋态降低,自旋熵增大,载流子浓度和自旋熵的共同作用使 $x=0\sim 0.2$ 多晶的热电势不变, $x=0.4$ 的热电势降低。磁化强度和铁磁转变温度(T_c)降低,磁结构由G型反铁磁转变为铁磁。在进行二次烧结后,300 K时电阻率明显降低,热电势为一次烧结的2倍,认为二次烧结提高结晶程度及铁磁有序排列。

关键词: $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶;有序化相变;Cu掺杂;输运性能;磁性能

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2022)01-0001-07

Effect of Cu Doping on the Structure and Physical Properties of Ordered $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ Polycrystals

ZHANG Xiaodong, HUO Guangpeng, DU Xiaoli, YU Lan

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Tetragonal $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0-1.0$) polycrystals were prepared via solid-state reaction method. The ordered phase transformation and effect of Cu doping on structure, thermoelectric transport properties and magnetic properties were systematically studied by thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD) et al. In the range of solid solubility ($x=0-0.4$), ordered peaks (103) and (215) are observed, indicating that tetragonal $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ polycrystals are superstructure, which is related to the ordering transformation of oxygen absorption (δ) with exothermic occurring above 1000℃ in synthesis. When $x=0.6-1.0$, monoclinic phase form at the grain boundary (978℃), which destroys the order of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ polycrystal. When $x=0-0.4$, polycrystals are semiconductor transport characterization. With the increase of Cu doping, hole carriers concentration and mobility improve, resistivity decreases obviously. And Co^{3+} spin-state decreases and spin entropy increases, the cooperation of carrier concentration and spin entropy make thermopower for $x=0-0.2$ polycrystals unchanged and decreases for $x=0.4$. Magnetization and ferromagnetic transition temperature (T_c) decrease, magnetic structure transforms

收稿日期:2021-03-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51462017,51962017)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51462017,51962017)

作者简介:张晓东(1994—),男,硕士研究生,主要研究方向为热电材料与器件。

通信作者:虞 澜(1968—),女,博士,教授,主要研究方向为功能陶瓷及薄膜、原子层热电堆薄膜及器件。

引用格式:张晓东,霍广鹏,杜晓丽,等. Cu掺杂对 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的结构与物理性能的影响[J]. 有色金属工程,2022,12(1):1-7.

ZHANG Xiaodong, HUO Guangpeng, DU Xiaoli, et al. Effect of Cu Doping on the Structure and Physical Properties of Ordered $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ Polycrystals[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(1): 1-7.

from G-type antiferromagnetic to ferromagnetic. After double sinter, resistivity decreases obviously at 300 K and thermopower is twice more than that of single sinter, indicating that the crystalline of polycrystal and improve ferromagnetic ordered alignment increase after double sinter.

Key words: $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ polycrystals; ordering transformation; Cu doping; transport properties; magnetism

$\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ (314-SYCO) 因具有特殊的结构特征和高铁磁转变温度 (T_c 约 335 K) 被广泛研究^[1-7]。314-SYCO 具有 A 位有序 (AO) 和氧空位有序 (OO) 的四方超结构, 是由 CoO_6 八面体层和 $\text{CoO}_{4.25+\delta}$ 四面体层沿 c 轴交替堆垛而成。A 位阳离子沿 c 轴以 Sr-Y-Y-Sr 顺序排列, 在 ab 平面中, $\text{Sr}^{2+} : \text{Y}^{3+} = 3 : 1$ 。 $\text{CoO}_{4.25+\delta}$ 层的氧空位在 bc 平面^[4] 呈锯齿形排列。当 $\delta = -0.26 \sim 0.3$, 314-SYCO 通常是 AO/OO 的四方超结构, 特别是 $\delta = 0.14$ 可能接近氧化学计量比^[8]。对比试验表明, AO/OO 超结构与室温铁磁性密切相关^[8-10]。

热分析是研究物质相变的一种非常有用的技术。胡建力等^[11] 通过 TG-DSC 观察到 963 °C 的放热峰, 可能对应于 314-SYCO 结晶。ISTOMIN 等^[3] 发现 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2.625+\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$) 多晶, 对于 $M = \text{Fe}$, 结构由有序四方结构转变为无序立方结构; 对于 $M = \text{Ga}$, 样品为四方超结构, 当 $x = 0.25$ 时, 样品在室温下无铁磁性, 这是由于掺杂破坏了铁磁有序。ISTOMIN 等^[13] 报道了 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10.5+y}$ 的热膨胀系数和电导率在 1 173 K 降低。DU 等^[14] 报道了随着 Cu 掺杂的增加 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 的晶粒尺寸增大, 孔隙减少, 电阻率降低。

其次, 在 Co 位进行掺杂可以调节 314-SYCO 的相结构、有序和物理性能。LINDBERG 等^[12] 研究了 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2.625+\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$) 多晶, 对于 $M = \text{Fe}$, 结构由有序四方结构转变为无序立方结构; 对于 $M = \text{Ga}$, 样品为四方超结构, 当 $x = 0.25$ 时, 样品在室温下无铁磁性, 这是由于掺杂破坏了铁磁有序。ISTOMIN 等^[13] 报道了 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10.5+y}$ 的热膨胀系数和电导率在 1 173 K 降低。DU 等^[14] 报道了随着 Cu 掺杂的增加 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 的晶粒尺寸增大, 孔隙减少, 电阻率降低。

本文首次报道了 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶在合成过程中的吸氧有序化相变; 并对 Cu 掺杂组分进行了拓展, 系统研究了 Co 位掺 Cu 对 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的晶体结构、热电输运性能和磁性能的影响。

1 实验

采用固相反应法制备了 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x = 0 \sim 1.0$) 多晶。将原料 SrCO_3 ($\geq 99.95\%$), Y_2O_3 ($\geq 99.9\%$), Co_3O_4 ($\geq 99.9\%$) 和 CuO ($\geq 99\%$) 按摩尔比 $\text{Sr} : \text{Y} : \text{Co} : \text{Cu} = 3 : 1 : 4-x : x$ 称量混合, 研磨 2 h, 4 MPa/5 min + 5 MPa/5 min 压片, 进行 1 100 °C/24 h 烧结。再将一次烧结的样品 ($x = 0 \sim 0.4$) 研磨压片, 1 100 °C/24 h 二次烧结。

采用热重-差示扫描量热分析 (TG-DSC, NETZSC STA449F3) 研究了 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 原料在空气中的相转变, 测温范围 25 ~ 1 100 °C, 测量速率 10 K/min; 用 X 射线衍射 (XRD, TD3500, CuK_α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 研究了多晶的相结构; 用扫描电子显微镜 (SEM, PHILIP XL30ESEM-TMP) 进行了形貌观察; 用阿基米德原理计算了样品密度; 用四探针法测量样品 77 ~ 300 K 温度范围内的电阻率-温度曲线; 用塞贝克测量装置 (LINSEIS, LSR-3/1000) 测量了高温电阻率和热电势-温度曲线; 用美国 Quantum Design MPMS-XL 型超导量子干涉仪测量磁化强度-温度曲线。

2 结果与讨论

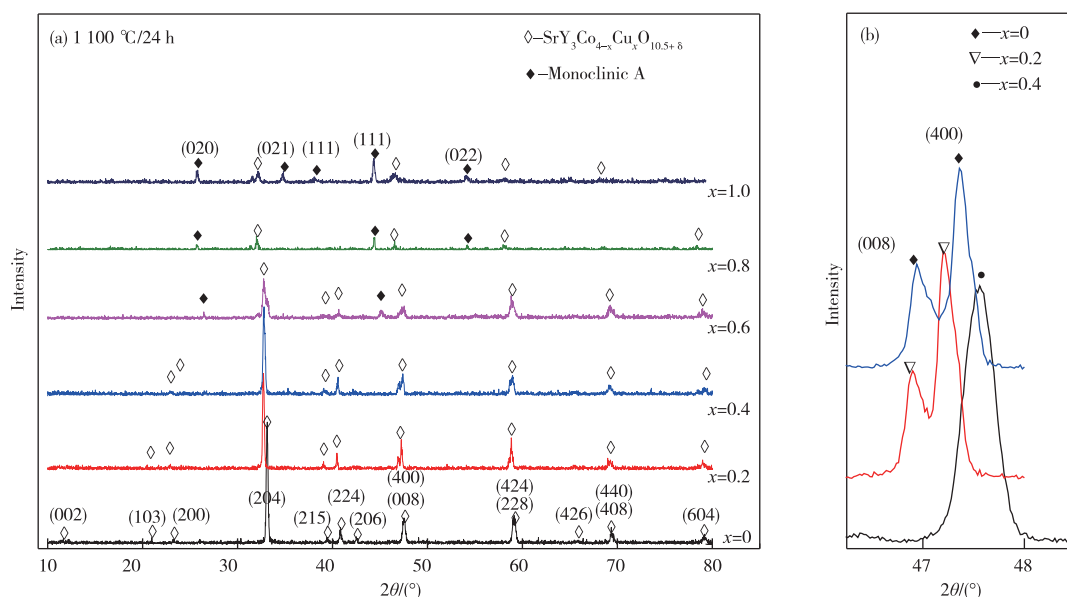
2.1 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的有序相结构

图 1(a) 为一次烧结 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x = 0 \sim 1.0$) 多晶的 XRD 图谱。当 $x = 0 \sim 0.4$ 时, 对比标准卡片 PDF # 54-0234 可知, 多晶为四方结构 ($\diamond$)。随着 Cu 掺杂量的增加, 衍射峰左移, 晶格常数增大, 这是由于部分 $\text{Co}^{3+/4+}$ 被离子半径更大的 Cu^{2+} 取代^[15-16]; 同时线收缩率和密度增大, 见表 1。当 $x = 0.6 \sim 1.0$ 时, 样品中出现杂质相 ($\blacklozenge$), 并且随着 Cu 掺杂量的增加, 杂质相逐渐增多, 尤其是 $x = 1.0$ 样品中的杂相几乎变成了主相。

表 1 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x = 0 \sim 0.4, 1.0$) 多晶的晶格常数和密度

Table 1 Lattice constants and densities of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x = 0 \sim 0.4, 1.0$)

Samples	Lattice constants				Shrinkage/%	Densities $P/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
	$a, b/\text{nm}$	c/nm	$\alpha, \gamma/^\circ$	$\beta/^\circ$		
$x = 0$	0.764	1.535	90	90	15.3%	3.88
$x = 0.2$	0.767	1.541	90	90	20.8%	4.92
$x = 0.4$	0.769	1.543	90	90	21.8%	5.06
$x = 1.0$	0.291	0.692	90	99.91		

图1 一次烧结 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的 XRD 图谱: (a) $x=0\sim1.0$; (b) (008) (400) 峰Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ polycrystals: (a) $x=0\sim1.0$; (b) (008) (400) peaks

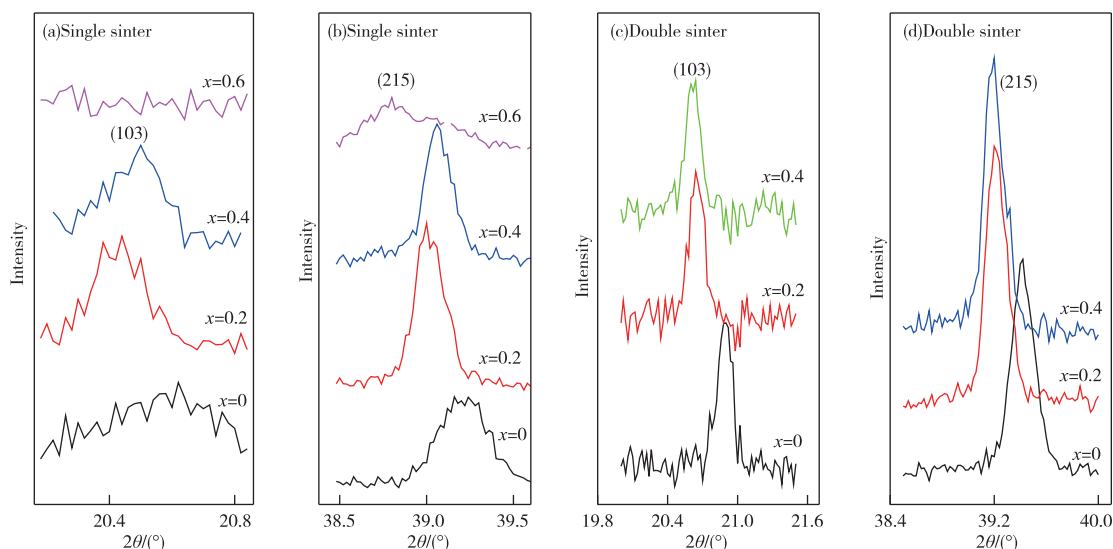
如图 1(b) 所示, 当 $x=0\sim0.4$ 时, XRD 图谱中出现 (008) (400)、(228) (424) 和 (408) (440) 双峰, 说明 $a=b\neq 1/2 c$, 为四方相的特征。图 2 为 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.6$) 多晶的 (103) 和 (215) 峰, 根据消光规律 $h, k, l \neq 2n^{[9]}$, 说明 (103) 和 (215) 峰代表多晶的有序。当 $x=0.6$ 时, (103) 衍射峰消失, 只出现了微弱的 (215) 峰, 这可能是 Cu 的掺杂量超过了固溶度所致。对比一次烧结的结果, 二次烧结 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$)

多晶的 (103)、(215) 衍射峰明显增强, 峰形更尖锐, 说明二次烧结使有序化程度更高。

采用布拉格方程和单斜晶系的晶面间距公式 (1) 对 $x=1.0$ 多晶的晶格常数 a, b, c 和 α, γ, β 进行计算, 结果见表 1。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (1)$$

d 是晶面间距, h, k, l 是 Miller 指数。

图2 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.6$) 多晶的 (103) 和 (215) 峰: (a), (b) 一次烧结; (c), (d) 二次烧结Fig. 2 (103) and (215) peaks of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.6$): (a), (b) Single sinter; (c), (d) Double sinter

2.2 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶合成中的相变

为了研究 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 的有序化相变,

我们测量了 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.6$) 样品合成过程的 TG-DSC 曲线, 见图 3(a)~(d), 所有曲

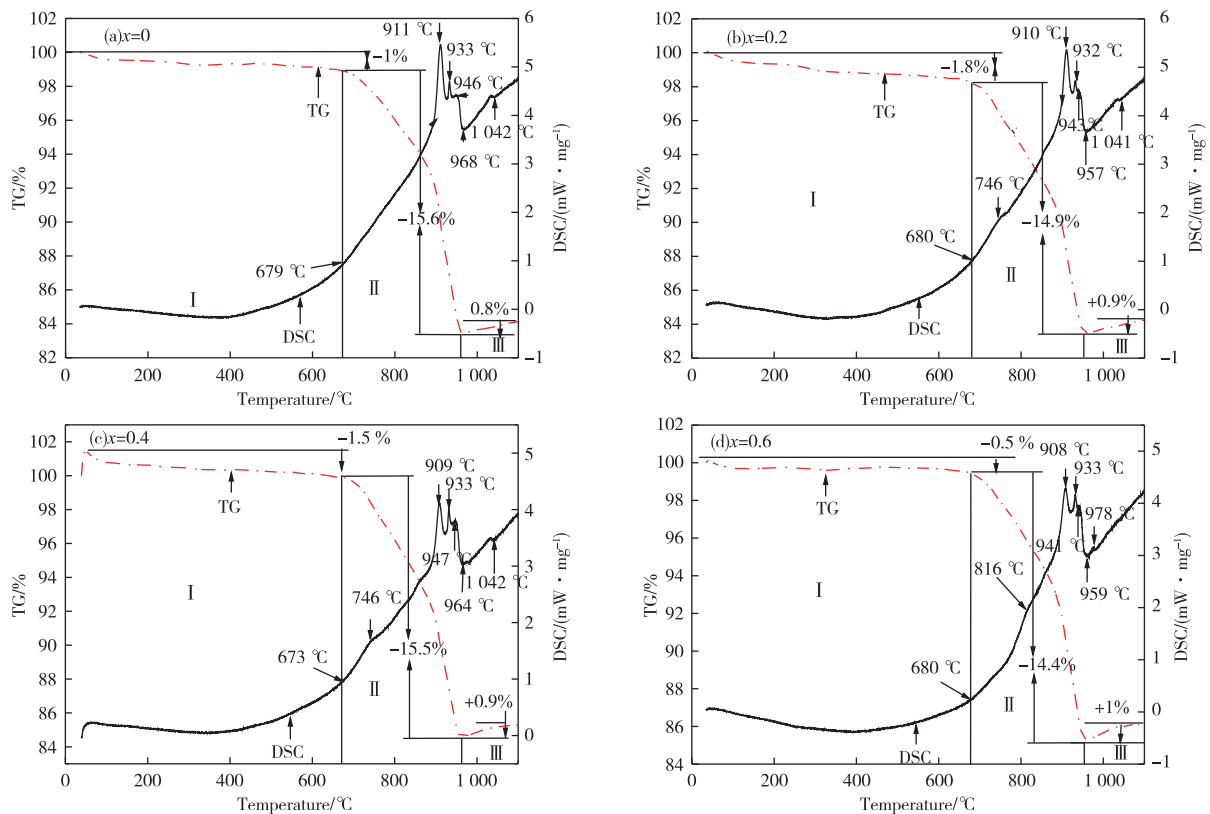


图3 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim 0.6$) 原料的 TG-DSC 曲线: (a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$

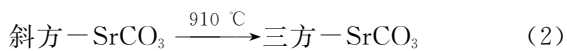
Fig. 3 TG-DSC curves of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim 0.6$) ingredients: (a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$

线均分为三个阶段。

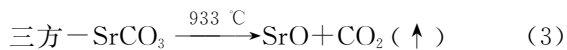
阶段 I: 25~680 °C 左右, 样品失重 0.5%~2.5%, 主要对应原料脱水。

阶段 II: 680~969 °C 左右, 失重 12%~15.6%, DSC 曲线分别在 910 °C 和 933 °C 附近出现吸热峰, 在 968 °C 附近出现放热峰。

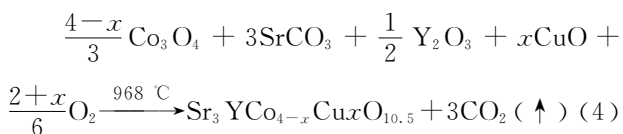
910 °C 附近的吸热峰对应 SrCO_3 的相转变。



933 °C 附近的吸热峰对应 SrCO_3 分解^[17]。

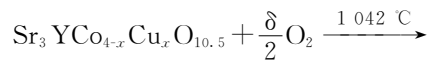


从 946 °C 开始, TG-DSC 曲线均下降, 说明 SrCO_3 持续分解且 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5}$ 开始结晶。968 °C 附近的放热峰对应 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5}$ 结晶, 因为四个相邻氧空位中仅有一个更容易被占据 ($\text{O}_{10} \rightarrow \text{O}_{10.5}$)^[3,18]。



$x=0.2\sim 0.6$ 时, DSC 曲线在 746 °C 附近的吸热峰对应 CuO 与主相粉料 SrCO_3 、 Y_2O_3 、 Co_3O_4 形成低共熔混合物^[19-20]。

阶段 III: 969~1 100 °C, $x=0\sim 0.4$ 时, 增重 0.8%~0.9%, DSC 曲线分别在 1 042、1 041、1 042 °C 出现了微弱放热峰。猜测 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5}$ 吸氧(δ), 生成 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 。



研究表明^[8], 额外的氧气填补 $\text{CoO}_{4.25}$ 四面体层中的氧空位, 使 δ 值在一定范围时, 产生有序的 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$; 同时, DSC 曲线在 1 042 °C 附近出现了微弱放热峰, 样品的体系自由能降低, 推测吸氧可能为多晶的有序化。

$x=0.6$ 时, 样品增重 1.0%, 但没有观察到 1 042 °C 的放热峰, 而在 978 °C 出现新的吸热峰, 对应样品中杂相生成, 与 XRD 结果一致。

2.3 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的形貌观察

图 4 为 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim 0.6$) 多晶表面的 SEM 图像。当 $x=0\sim 0.4$ 时, 样品由许多尺寸不一样的小晶粒和气孔组成, 随 Cu 掺杂量的增加, 晶粒长大, 晶界和气孔减少, 密度提高, 与表 1 的结果一致, 这是由于二次烧结固相反应更彻底, 残余原料再次反应。当 $x=0.6$ 时, 晶粒明显长大, 在晶界处出现白色的条状物, 为单斜杂相。

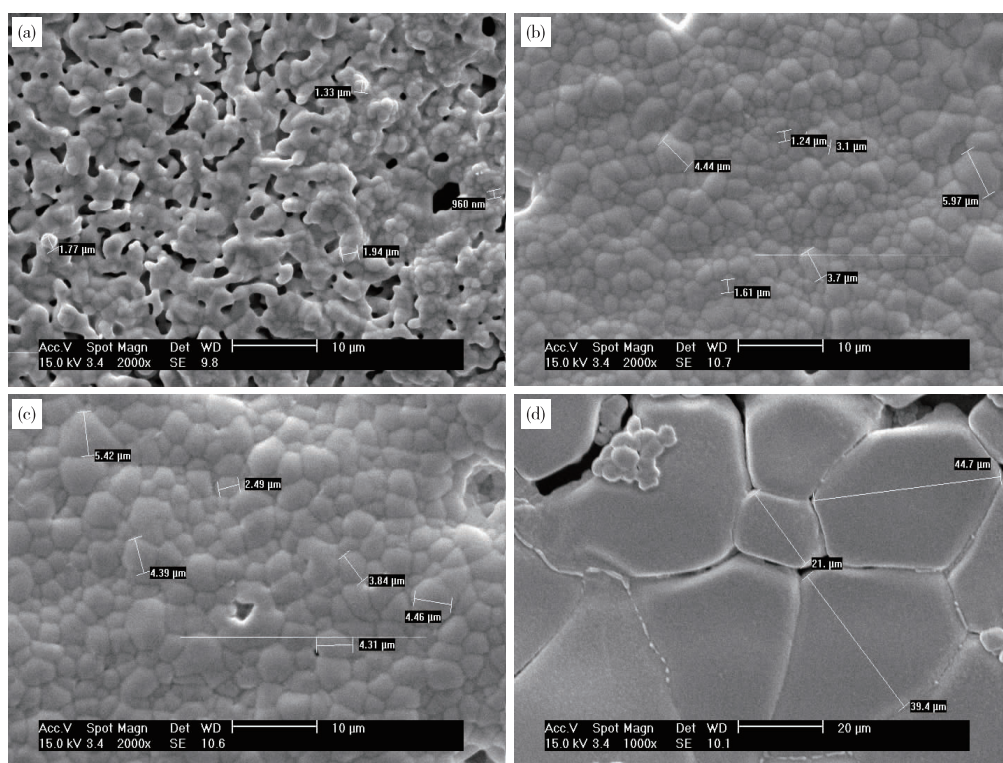
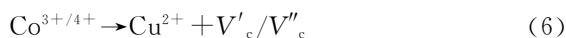


图 4 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶表面的 SEM 图像: (a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$

Fig. 4 The SEM morphology images of $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ polycrystals surfaces at single sinter: (a) $x=0$; (b) $x=0.2$; (c) $x=0.4$; (d) $x=0.6$

2.4 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$) 的输运性能

如图 5 所示, 在 $77\sim300\text{ K}$ 范围内, $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$) 多晶的电阻率随温度的升高而降低, 属于半导体电输运行为。并且随着 Cu 掺杂量的增加电阻率明显降低。插图图为二次烧结 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$) 多晶在高温下的电阻率-温度曲线, 同样为半导体行为。与一次烧结相比较, 300 K 时, 二次烧结多晶的电阻率下降了 32 倍, 这是由于晶格的有序化程度更高。



在 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ 中同时存在 Co^{3+} 和 Co^{4+} 离子, 其中 Co^{3+} 含量占据 97% 以上, 而空穴载流子仅由少数的 Co^{4+} 提供^[21]。 Co^{4+} 的自旋态通常保持高自旋态, 而 Co^{3+} 的自旋态会由于温度、压力等因素发生改变。理论上, 随 Cu 掺杂量的增加, 晶格畸变产生的化学压力增大, 使 Co^{3+} 离子的自旋态降低, 载流子减少, 电阻率增加, 与实际测量相反。说明 Co^{3+} 的自旋态变化不影响导电性, 空穴载流子由 Co^{4+} 提供。对于电阻率随掺杂量的增加而降低, 我们认为: 一方面是由于气孔和晶界数目减少, 使得载流子的散射几率减少, 平均自由程增大, 迁移率增大; 另一方面, 如公式(6)所示, 当 $\text{Co}^{3+/4+}$ 被 Cu^{2+} 取代后, 会提高空穴载流子浓度, 电阻率减小。

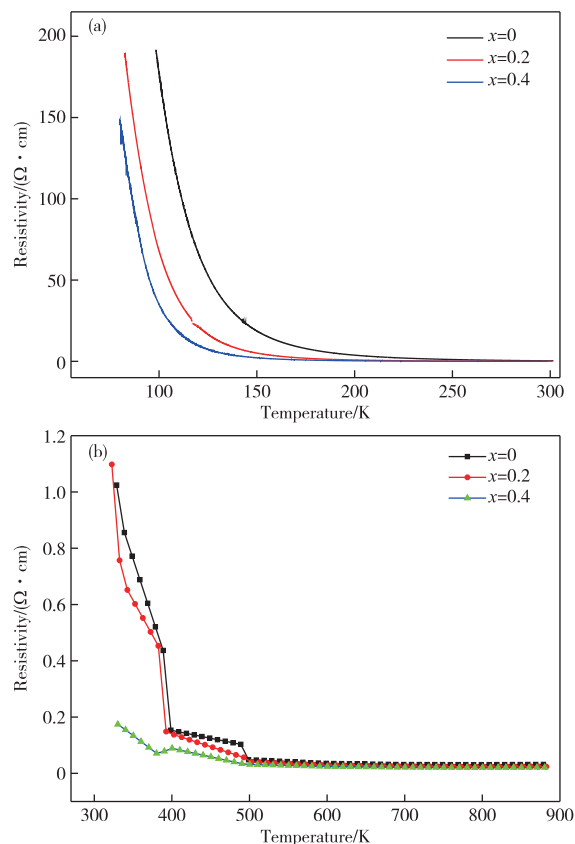


图 5 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$) 多晶的电阻率曲线
Fig. 5 Temperature dependence of resistivity curves of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$) polycrystals

如图6所示,在43~1 000 ℃范围内,随着Cu掺杂量的增加,热电势下降,呈半导体输运行为。当 $x=0$ 时,43 ℃时样品的热电势为71 $\mu\text{V}/\text{K}$;当 $x=0.2$ 时,热电势几乎没变;当 $x=0.4$ 时,43 ℃时的热电势下降至43 $\mu\text{V}/\text{K}$ 。

$$S(T) = \frac{ce}{n} + \frac{\pi^2 k^2 B}{3e} T \left[\frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial (E)} \right] \quad (7)$$

式中: n 为载流子浓度, $\mu(E)$ 为费米能级附近的迁移率。根据(7)式,随Cu掺杂量的增加,空穴载流子浓度提高,热电势下降。而YOSHIDA等^[21]认为Sr位掺Ca系列多晶中部分高自旋态 Co^{3+} 离子转变为低自旋态,自旋熵的提高,导致热电势的增大。因此当部分 $\text{Co}^{3+/4+}$ 被 Cu^{2+} 取代后,晶格扭折产生化学压力,使部分 Co^{3+} 的自旋态降低,产生自旋熵,增大热电势。说明多晶热电势的变化是载流子浓度和自旋熵共同作用的结果。二次烧结多晶的热电势是一次烧结的两倍。分析认为:二次烧结使铁磁有序程度增加,电子-磁振子相互作用,增大热电势,这一行为被称为“磁子曳引”。

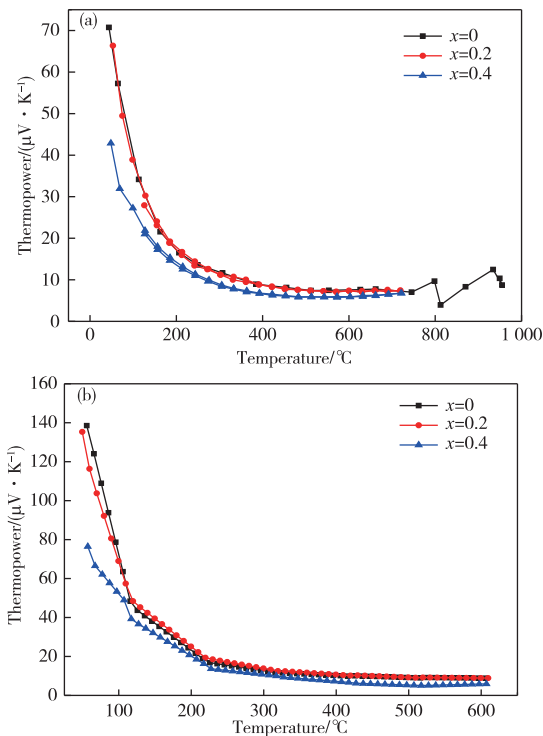


图6 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$)

多晶的热电势-温度曲线:(a)一次烧结;(b)二次烧结

Fig. 6 Temperature dependence of thermopower curves of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$) polycrystals; (a) single sinter; (b) double sinter

2.5 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的磁性能

图7为 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 的磁化强度-温度曲线。当 $x=0\sim0.4$ 时,铁磁转变温度(T_c)分别为

335、312和290 K。在4 K时,FC曲线的磁化强度显著减小,而在ZFC曲线中, $x=0.2$ 多晶的磁化强度最大。这是由于晶格畸变引起的化学应力使自旋态降低,磁化强度降低,并且低自旋态下的磁相互作用导致了较低的铁磁转变温度。当 $x=0$ 时,观察到了Hopkinson峰,这是由于低温时材料各磁畴磁矩被冻结,呈各向异性排列,随温度升高,磁矩转向磁场方向,磁畴畴壁发生位移并长大;磁矩易磁化方向与磁场垂直的磁畴畴壁不再位移,当所有磁矩同向排列时,畴壁消失,335 K时磁化强度达到最大;温度继续升高,热扰动加剧, T_c 时磁矩同向排列被破坏,发生铁磁-顺磁二级相变,磁化强度减小。FC曲线随温度降低,由于无磁畴壁间的阻力,最大磁化强度比ZFC高,在267 K出现最高峰,随着温度继续降低,发生铁磁-反铁磁转变,生成G型反铁磁相^[22]。100 K下,磁化强度基本不变。

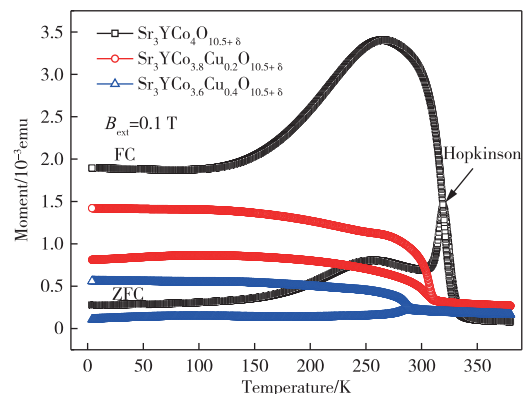


图7 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$) 多晶的磁化强度-温度曲线

Fig. 7 Temperature dependence of magnetizations curves of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ ($x=0\sim0.4$)

另外,根据 $M-T$ 曲线,随着Cu的掺入磁结构由反铁磁转变为铁磁。 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ 的磁结构基态为G型反铁磁。随着Cu掺杂量的增加, Co^{3+} 离子从HS态转变为高/低自旋(HS/LS)混合态,其中 HS-Co^{3+} ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S=2$)离子提供磁矩,而 LS-Co^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S=0$)离子磁矩为零,相当于所有磁矩的排列方向一致,表现为铁磁结构。

3 结论

在固溶度范围内 $x=0\sim0.4$,合成时在1 000 ℃以上,发生吸氧(δ)放热的有序化相变,生成了单相四方超结构的 $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶;当 $x=0.6\sim1.0$ 时,9 778 ℃在晶界处出现的单斜杂相。随着Cu掺杂量的增加,电阻率明显下降; Co^{3+} 离子的自旋态由HS转变为HS/LS混合态,自旋熵增

大,载流子浓度和自旋熵的共同作用使 $x=0\sim 0.2$ 的多晶热电势不变, $x=0.4$ 的多晶热电势降低;同时,磁化强度和铁磁转变温度(T_c)降低,磁结构由 G-型反铁磁转变为铁磁。进行二次烧结后,300 K 时电阻率明显降低,热电势增大。

参考文献:

- [1] GOLOSOVA N O, KOZLENKO D P, DUBROVINSKY L S, et al. Spin state and magnetic transformations in $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ at high pressures[J]. Physical Review B, 2009, 79: 3-7.
- [2] NAKAO H, MURATA T, BIZEN D, et al. Orbital ordering of intermediate-spin state of Co^{3+} in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2011, 80: 2-5.
- [3] ISTOMIN S Y, GRINS J, SVENSSON G, et al. Crystal structure of the novel complex cobalt oxide $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 4012-4020.
- [4] KHALYAVIN D D, CHAPON L C, SUARD E, et al. Complex room-temperature ferrimagnetism induced by zigzag stripes of oxygen vacancies in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10+\delta}$ [J]. Physical Review B, 2011, 83: 8-11.
- [5] WITHERS R L, JAMES M, GOOSSENS D J, et al. Atomic ordering in the doped rare earth cobaltates $\text{Ln}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{and } \text{Dy}^{3+}$) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 174: 198-208.
- [6] KISHIDA T, KAPETANAKIS M D, YAN J Q, et al. The origin of magnetic ordering in $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10+x}$ [J]. Microscopy and Microanalysis, 2016, 22: 1394-1395.
- [7] NAKAO A, NAKAO H, OHYAMA K, et al. Magnetic and crystal structures of the room temperature ferrimagnet $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ [J]. JPS, 2015(8): 340-346.
- [8] FUKUSHIMA S, SATO T, AKAHOSHI D, et al. Order-disorder effect of A-site and oxygen-vacancy on magnetic and transport properties of $\text{Y}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2009, 78: 1-6.
- [9] KOBAYASHI W, ISHIWATA S, TERASAKI I, et al. Room-temperature ferromagnetism in $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.25$) [J]. Physical Review B, 2005, 72: 3-7.
- [10] FUKUSHIMA S, SATO T, AKAHOSHI D, et al. Comparative study of ordered and disordered $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103: 1-4.
- [11] 胡建力, 虞澜, 杜小丽, 等. 室温铁磁 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ 多晶的制备及其性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(2): 51-55.
HU Jianli, YU Lan, DU Xiaoli, et al. Preparation and properties of room-temperature ferromagnet $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ polycrystals [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(2): 51-55.
- [12] LINDBERG F, DROZHZHIN O A, ISTOMIN S Y, et al. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2.625+\delta}$ ($M = \text{Ga}, 0.125 \leq x \leq 0.500$ and $M = \text{Fe}, 0.125 \leq x \leq 0.875$) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179: 1434-1444.
- [13] ISTOMIN S Y, DROZHZHIN O A, NAPOLSKY P S, et al. Thermal expansion behavior and high-temperature transport properties of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10.5+y}$, $x = 0.0, 1.0, 2.0$ and 3.0 [J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1054-1057.
- [14] DU X L, YU L, ZHANG B, et al. Effects of Cu doping on the microstructure and electrical properties of $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ polycrystalline [J]. Advanced Materials Research, 2014, 934: 80-85.
- [15] HSIEH C Y, FUNG K Z. Effect of divalent dopants on defect structure and electrical properties of Bi_2WO_6 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 302-306.
- [16] ZHAO J, CHEN D J, SHAO Z P, et al. Effect of CuO additive on the sintering and performance of niobium-doped strontium cobaltite as oxygen separation membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74: 28-37.
- [17] 刘相果, 彭晓东, 谢卫东, 等. SrCO_3 的热分解动力学及其影响因素 [J]. 材料研究学报, 2005, 19: 287-292.
LIU Xiangguo, PENG Xiaodong, XIE Weidong, et al. Thermal decomposition kinetics of SrCO_3 and its influencing factors [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 19: 287-292.
- [18] RUPASOV D, CHRONEOS A, PARFITT D, et al. Oxygen diffusion in $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$: A molecular dynamics study [J]. Physical Review B, 2009, 79: 6-9.
- [19] 宋晓岚, 黄学辉. 无机材料科学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
SONG Xiaolan, HUANG Xuehui. Fundamentals of inorganic materials science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [20] KINGERY W D, NARASIMHAN M D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase [J]. Journal of Applied Physics, 1959, 30(3): 307-310.
- [21] YOSHIDA S, KOBAYASHI W, NAKANO T, et al. Chemical and physical pressure effects on the magnetic and transport properties of the A-site ordered perovskite $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2009, 78(9): 1-5.
- [22] TROYANCHUK I O, KARPINSKY D V, DOBRYANSKIĬ V M, et al. Magnetic transformations in the $\text{Sr}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$ system with a perovskite structure [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2009, 108(3): 428-434.