



Ba/Fe 双掺 LaCoO₃ 热敏陶瓷材料 低温离子传输机制研究

丁宇宁^{1,2}, 张惠敏^{2,3}, 潘叶⁴, 谢俊涛^{2,3}, 荣景豪^{1,2}

(1. 新疆大学, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中科传感(佛山)科技有限公司, 广东 佛山 528200)

摘要: 为了开发电学性能优异的深低温材料, 采用传统高温固态法制备了 Ba/Fe 双掺杂的 LaCoO₃ 负温度系数热敏陶瓷材料, 结合 XRD、SEM、XPS 等测试手段, 研究了材料的物相结构、微观形貌、离子价态分布等, 并在 22—80 K 和 80—290 K 范围内进行了低温电学性能测试。结果表明: 双掺杂改性降低了 LaCoO₃ 材料的应用温区, $\rho(22\text{ K})$ 在 $1.85 \times 10^5 \sim 6.94 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内变化, 材料常数 $B(22 \sim 100\text{ K})$ 在 146.09—162.75 K 范围内变化; 在深低温环境下, 材料的导电机理由 80 K 以上时的小极化子跳跃导电转变为 80 K 以下时的双交换导电, 导致了材料常数 B 发生突变。由此证明, 该双掺杂热敏陶瓷材料在极低温测试中具有可开发的应用潜力。

关键词: 低温热敏电阻; NTC 陶瓷; 电学性能; La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃; 传输机制; 高温固态法; 导电机理; 低温离子
中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9981(2024)01-0017-07

引文格式: 丁宇宁, 张惠敏, 潘叶, 等. Ba/Fe 双掺 LaCoO₃ 热敏陶瓷材料低温离子传输机制研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(1): 17-23.

DING Yuning, ZHANG Huimin, PAN Ye, et al. Research on the Low-Temperature Ion Transport Mechanism of Ba/Fe Co-doped LaCoO₃ Thermosensitive Ceramic Materials[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(1): 17-23.

0 引言

随着能源、交通、医疗保健、电子和空间技术在低温环境中的应用和发展, 对低温进行实时、准确的测量变得非常迫切。负温度系数(NTC)热敏陶瓷具有响应速度快、灵敏度高的优势, 广泛应用于温度测量、控制、补偿和抑制浪涌电流等领域中^[1-2]。NTC 热敏陶瓷是一种半导体元件, 其电阻值随着温度的升高而降低^[3-5]。热敏材料根据晶体结构可分为尖晶石型、钙钛矿型等, 近年来过渡金属氧化物热敏陶瓷在低温测量中得到了大量地应用^[6-9]。与尖晶石结构的 Mn-Ni-Cu-Co-La-O、Mn-Ni-Cu-La-O 和 Fe-Cu-Ni-Mn-O-YSZ^[10-12] 相比, 钙钛矿结构的 BaCoO_{3- δ} 、La_xBa_{1-x}CoO_{3- δ} ^[13-14] 等材料具有 ABO₃ 的晶格结构^[15-16], 稳定性更加优异^[17]。同时, 在钙钛矿型结构中, 随着 A 位离子半径的增加, 结构的容忍因子和对称性增加, 因而钙钛矿结构热敏陶瓷相较于尖晶石结构热敏陶瓷的应用温区更低^[10-14]。随着空间技术等发展的需求, 对低温测量($\leq 10\text{ K}$)提出了更高的要求, 亟待研究开发极低温 NTC 热敏陶瓷

材料体系。由于 Ba、La 基等钙钛矿型氧化物陶瓷经烧结后倾向于形成立方或菱形相^[18], 这有利于电子传导^[19]、降低电阻率及低材料常数 B 值, 可作为极低温的备选材料体系。

近年来, LaCoO₃ 钙钛矿结构氧化物材料受到越来越多的关注。由于 LaCoO₃ 具有较低的活化能, 其基氧化物结构陶瓷在低温下具有较低的电阻率^[17], 同时 La³⁺ 没有会导致材料的电阻率上升的 4f 电子而更有利于电子传导^[19], 说明 LaCoO₃ 基氧化物结构陶瓷在低温下具有优异的 NTC 性能。但是, 纯相 LaCoO₃ 材料存在致密性较差、可用温度范围(150—300 K)难以向更低温区应用等问题^[20]。Hisashi Kozuka 等^[19] 通过向 LaCoO₃ 中掺杂 Sr 元素发现, Sr 掺杂可降低材料的电阻率; A. Loziński 等^[21] 研究也发现, 向 LaCoO₃ 中掺杂 Sr 元素可以显著改善导电性能; C. Setevich 等^[22] 人通过 LaCoO₃ 掺杂 Fe 元素发现, Fe 取代 Co 可以稳定 LaCoO₃ 中的立方钙钛矿相; 赵捷等^[23] 发现, 向 LaCoO₃ 中同时掺杂 Ca、Fe 元素, 有利于提高钙钛矿晶格的热稳定性, 但对电性能及导电机理未见相关研究报道。由于钙钛

收稿日期: 2023-06-05

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发计划(2021B01001-2)

作者简介: 丁宇宁, 硕士研究生, 研究方向为热敏材料。E-mail: 408455063@qq.com。

矿型氧化物中B位金属元素与氧(B—O)之间的结合能随过渡金属离子半径的减小而降低^[24],且 Fe^{3+} 半径大于 Co^{3+} 半径,用 Fe^{3+} 部分替代 Co^{3+} 可以使晶格更加稳定,但Fe元素掺杂会导致材料的电阻率上升,因此考虑引入可以降低材料电阻率的Ba元素^[25]。同时,由于A位受主掺杂为 Ba^{2+} ,需引入氧空位以维持电价平衡,氧空位的存在有利于 Co^{3+} 的变价,也利于掺杂的 Fe^{3+} 发生小极化子跳跃导电,从而实现B值与电阻率的调控。

本文通过研究Ba/Fe双掺对 LaCoO_3 热敏陶瓷材料的相结构、微观形貌及极低温电学性能的影响,探讨了极低温离子传输机制及 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料低温导电机制,为Ba/Fe双掺 LaCoO_3 热敏陶瓷在低温下的应用提供了适合的测温材料体系。

1 实验方法

1.1 陶瓷的制备

首先,按照化学计量比称量 La_2O_3 (99%)、 Co_3O_4 (99%)、 BaCO_3 (99%)和 Fe_2O_3 (99%),无水乙醇作为分散介质,采用球磨法球磨8 h。然后,将球磨后的浆料在80℃烘箱内烘干8 h,烘干后的前驱体粉末经4 h研磨,在1050℃下预烧2 h,即得 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 粉体。将预烧得到的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 粉体再研磨2 h,于10 MPa压力下将粉体制成直径5 mm的生坯,将生坯于1225℃烧结4 h后即得陶瓷体。最后,将银浆均匀涂覆于陶瓷体的两面,并在850℃下烧银10 min,将得到的陶瓷片体于不同低温(20—290 K)环境中进行测试。

1.2 表征与测试方法

采用X射线衍射仪(XRD,型号BRUKERD8-

ADVANCE, Cu K α radiation)对样品进行物相分析,其中扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 、扫描范围 $2\theta=20\text{--}80^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(FE-SEM,型号Zeiss SUPRA 55 VP, Germany),对样品的形貌进行分析。采用X射线光电子能谱系统(K-Alpha+),对样品的价态和离子浓度进行分析。采用制冷机(22型, Janis 研究公司, 美国),形成测量电阻值时所使用的低温环境(20—300 K)。采用系统源表(Keithley 2612A, 美国),对制备的热敏电阻阻值进行测量。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图1为不同Ba/Fe掺杂比的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的XRD谱图,图中a代表 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 、b代表 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 、c代表 $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 、d代表 $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 。从图1可见:当Ba/Fe掺杂比为1:9时, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 的衍射峰强度较弱,说明该掺杂量的烧结产物的结晶性较差,谱图显示为单相且衍射峰无杂峰,标准JCPD卡片(JCPDS No. 37-1493)的衍射峰吻合,说明 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 为与 LaFeO_3 结构一致的正交钙钛矿结构氧化物;随着Ba/Fe掺杂比的增加, $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 的衍射峰强度有小幅度增强,同时衍射峰向小角度偏移,说明提高Ba掺杂量有利于改善 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的结晶性,但会引起晶格膨胀;当Ba/Fe掺杂比为9:1时, $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 的衍射峰发生了明显的变化,与标准JCPDS卡片(JCPDS#04-013-6817^[26])吻合,其中112峰出现劈峰,110、002等峰也明显向大角度偏移,这是由于大量的Ba离子掺杂使得La离子在材料中不再占据主导地位, $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

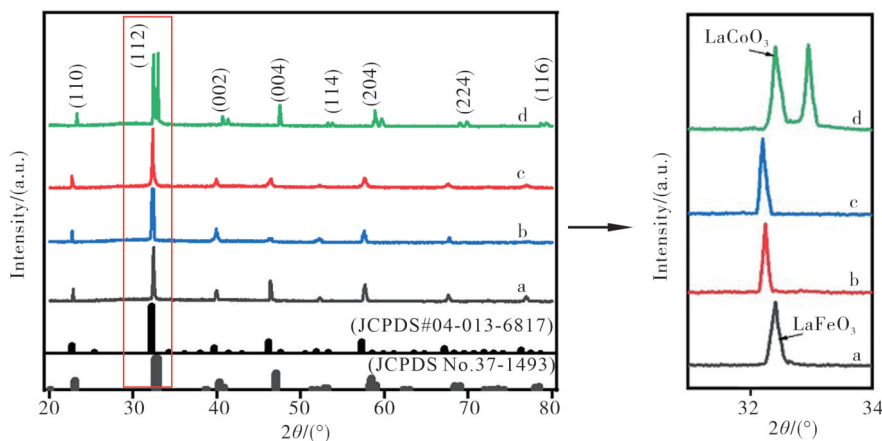


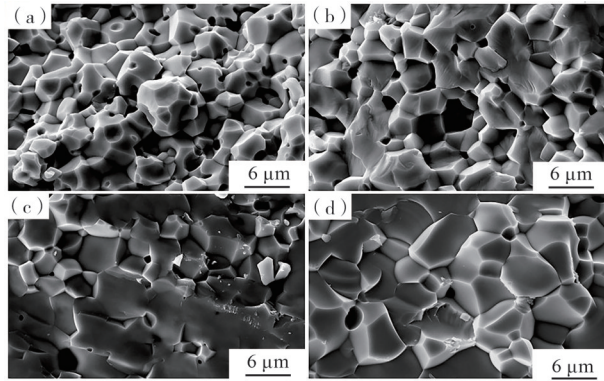
图1 不同Ba/Fe掺杂比 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料的XRD谱图

Figure 1 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramic materials with different Ba/Fe doping contents

陶瓷发生相变,转变为菱方钙钛矿结构氧化物^[27]。

2.2 微观形貌分析

图2为不同Ba/Fe掺杂比的La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃陶瓷断面形貌的SEM图,使用Nano Measurer统计得到不同Ba/Fe掺杂比陶瓷晶粒和孔隙的尺寸列于表1。从图2和表1可见:从不同Ba/Fe掺杂比的La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃陶瓷断面,可以观察到数量较多且不规则的孔隙;La_{0.9}Ba_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.9}O₃陶瓷的晶粒尺寸范围为1.21—5.93 μm、孔隙直径范围约为0.14—5.03 μm,La_{0.7}Ba_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O₃陶瓷的晶粒尺寸范围约为1.82—7.08 μm、孔隙直径范围约为0.20—2.72 μm,La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.7}Fe_{0.3}O₃陶瓷的晶粒尺寸范围约为1.77—8.11 μm、孔隙直径范围约为0.09—2.04 μm,La_{0.1}Ba_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O₃晶粒尺寸约为1.92—8.66 μm、孔隙直径范围约为0.82—1.51 μm,这说明随着Fe离子掺杂量的下降晶粒尺寸明显增大、孔隙数量和尺寸明显减小、材料的致密性增强,这是由于Ba/Fe离子的引入导致晶界处形成杂质,从而阻碍烧结过程中晶粒的生长,而当Ba/Fe掺杂



(a)—La_{0.9}Ba_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.9}O₃; (b)—La_{0.7}Ba_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O₃; (c)—La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.7}Fe_{0.3}O₃; (d)—La_{0.1}Ba_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O₃。

图2 不同Ba/Fe掺杂比的La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃陶瓷经1 225 °C烧结后的SEM图

Figure 2 SEM images of La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃ ceramic materials with different Ba/Fe doping contents sintered at 1 225 °C

表1 La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃陶瓷的晶粒和孔隙尺寸

Table 1 Grain and pore sizes of La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃ ceramics

掺杂量	颗粒尺寸/μm	孔径/μm
La _{0.9} Ba _{0.1} Co _{0.1} Fe _{0.9} O ₃	1.21—5.93	0.14—5.03
La _{0.7} Ba _{0.3} Co _{0.3} Fe _{0.7} O ₃	1.82—7.08	0.20—2.72
La _{0.3} Ba _{0.7} Co _{0.7} Fe _{0.3} O ₃	1.77—8.11	0.09—2.04
La _{0.1} Ba _{0.9} Co _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	1.92—8.66	0.82—1.51

比较小时Fe离子在晶界处拖曳效应^[28]更明显,导致陶瓷材料的晶粒尺寸较小、致密性较差。

2.3 电学性能和导电机理分析

图3为不同Ba/Fe掺杂样品的lnρ与1/T的关系图。从图3可见:在22—80 K(范围I)和80—290 K(范围II)两个温度测量段内,样品的电阻率ρ随着温度的升高呈指数级下降,并且范围I和范围II中的lnρ与1/T均呈线性关系,表明样品具有典型的NTC特性;随着Ba/Fe掺杂比由1:9上升至7:3时,样品的电阻率ρ呈现出下降趋势;当Ba/Fe掺杂比上升至9:1时,由于样品的相结构由正交相转变为菱形相,导致样品的电阻率ρ发生了反常的上升。在范围I和范围II温度测量段内,电阻率随着温度的升高均呈指数式下降,但出现了分段的现象,这主要是由于80 K是La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃材料的阻隔温度^[14],在80 K以下时电子自旋倾向于在某些区域自发排列,而在高于80 K时电子自旋在更剧烈的热波动下随机改变方向^[29-30]。另一方面,在高于80 K的温度下,La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃陶瓷热敏电阻的导电机理可以用小极化子跳跃导电模型来解释^[14],其导电性是由于相邻位点上的Co²⁺和Co³⁺、Fe²⁺和Fe³⁺之间的电子跳跃。在80 K以下,电传导可以用双交换模型来描述^[31],其导电性是一个电子从一个Co²⁺阳离子跨过中间的O²⁻阴离子跳到一个相邻的Co³⁺阳离子,这个过程可以用Co³⁺+O²⁻→Co²⁺+O⁻和O⁻+Co²⁺→O²⁻+Co³⁺描述。根据双重交换模型预测,如果电子在被接受的位置上不改变自旋方向,则

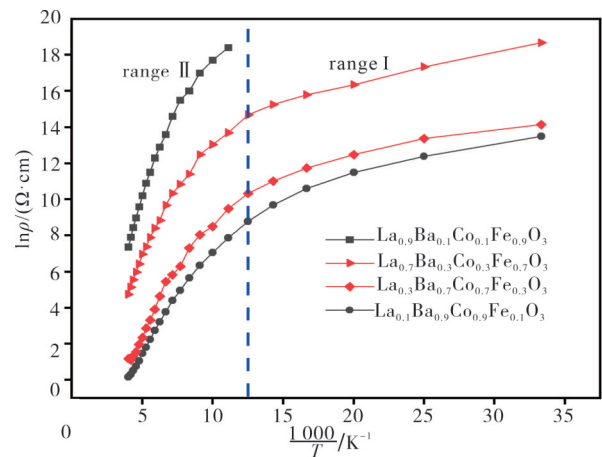


图3 不同Ba/Fe掺杂比La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃陶瓷材料的lnρ-1 000/T关系

Figure 3 Plots of lnρ versus 1 000/T for the La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃ ceramic materials with different Ba/Fe doping contents

符合洪德规则,那么这种电子从一个位置向另一个位置的移动将更容易进行,进而导致电阻率及与材料常数相关的激活能降低。

表2为不同的Ba/Fe共掺 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

陶瓷材料低温下的电性能参数。由表2可知,随着Ba/Fe掺杂比的增加,陶瓷材料的电阻率和材料常数 B 值逐渐降低,当Ba/Fe掺杂比最大时 $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷材料具有最小的电阻率 ρ 和 B 值。

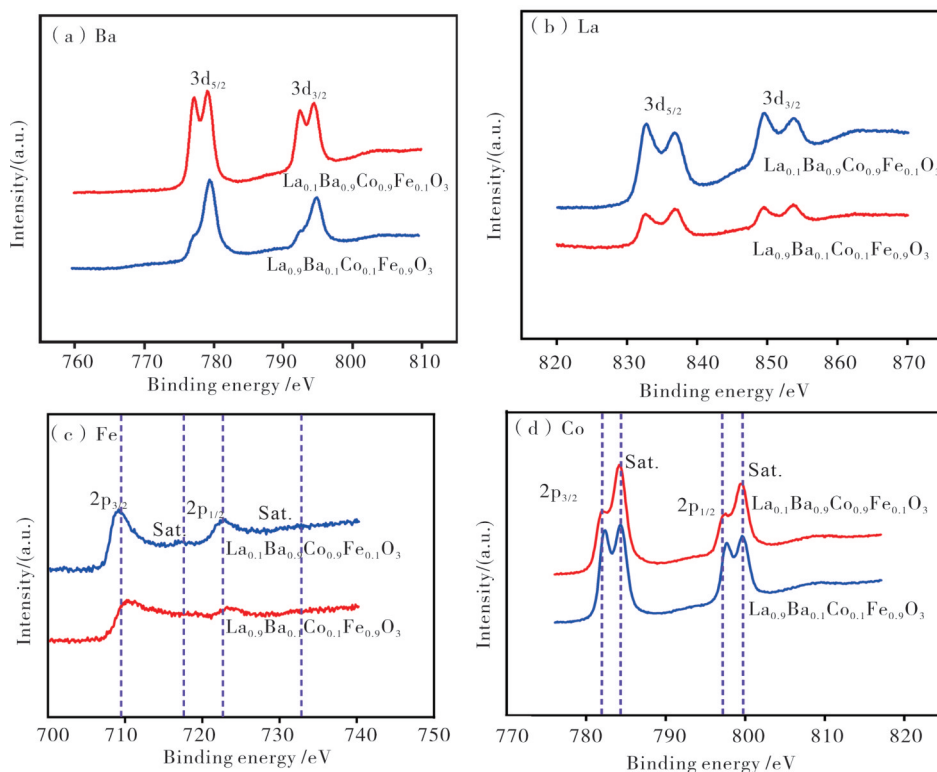
表2 不同Ba/Fe掺杂比 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料的 ρ

Table 2 ρ and B values for $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramic materials with different Ba/Fe doping contents

Ba/Fe=X/Y	掺杂量	$\rho(22\text{ K})/(\Omega\cdot\text{cm})$	$\rho(80\text{ K})/(\Omega\cdot\text{cm})$	$B_{(22-80\text{ K})}/\text{K}$	$B_{(80-290\text{ K})}/\text{K}$
1:9	$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$	—	3.71×10^7	—	1 845.92
3:7	$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	6.94×10^6	3.63×10^4	195.41	1 362.08
7:3	$\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	9.26×10^5	9.07×10^2	146.09	1 063.84
9:1	$\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	1.85×10^5	5.77×10^2	162.75	1 349.61

采用XPS研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷中阳离子(即Ba、La、Fe和Co)的价态分布情况(见图4)。从图4可见:在结合能794.3和779.1 eV处出现Ba 3d_{3/2}、Ba 3d_{5/2}的衍射峰,这说明 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷中的Ba离子只有Ba²⁺一种价态^[32];而在结合能835.8和852.7 eV处出现La 3d_{3/2}、La 3d_{5/2}的衍射峰,表明 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷中的La离子以La³⁺的形式存在^[33];Fe 2p的衍射峰由两个主要的峰Fe 2p_{1/2}和Fe 2p_{3/2}组成,分别出现在结合能723和

709 eV处,同时还可以看到Fe 2p_{1/2}和Fe 2p_{3/2}相应的卫星峰。根据不同的Ba/Fe掺杂比计算出Fe 2p的半高宽(FWHM)分别为1.83 eV($\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$)和3.37 eV($\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$)。掺杂后 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料的半高宽值均高于FeO的半高宽1.6 eV和Fe₂O₃的半高宽1.3 eV,这说明 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷中的Fe离子存在多个价态,同时若Fe 2p_{3/2}的结合能高于710 eV则Fe在材料中为单价态的Fe³⁺^[34],而Fe 2p_{3/2}的结合能为



(a)—Ba 3d;(b)—La 3d;(c)—Fe 2p;(d)—Co 2p。

图4 不同Ba/Fe掺杂比 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料的XPS谱图

Figure 4 XPS patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramic materials with different Ba/Fe doping contents

709.1 eV 说明 Fe 离子以多价态的形式存在于 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料中;在 782 和 786 eV 处分别出现 Co 2p_{3/2} 的主峰和卫星峰,而 Co 2p_{1/2} 的主峰和卫星峰分别在 795 和 803 eV 处。2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 之间的自旋或轨道分裂产生了约 15.5 eV 的能量。对于不同 Ba/Fe 掺杂比,得到 Co 2p 的半高宽 (FWHM) 分别为 3.57 eV ($\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$) 和 2.47 eV ($\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$), 半高宽值均高于 CoO 的半高宽 2.24 eV, 这表明 Co 离子以多价态存

在,通过 Co 2p_{3/2} 的卫星峰也可以确认 Co 离子的价态^[34-36],一般来说 Co²⁺ 离子及 Co³⁺ 离子的卫星峰通常分别位于 786 和 790 eV 处左右,而 Co 2p_{3/2} 的卫星峰位于 788 eV 左右,表明 Co²⁺ 和 Co³⁺ 共存于 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷中。

表 3 为 Fe 和 Co 离子相对浓度结果。由表 3 可知,随着 Ba/Fe 掺杂比的增加,Co²⁺/Co³⁺ 的相对浓度由 0.28 提高至 0.81,而 Fe²⁺/Fe³⁺ 的相对浓度由 0.50 提高至 0.89。

表 3 Fe、Co 离子在不同 Ba/Fe 掺杂比下制备离子的相对浓度

Table 3 Relative concentrations of Fe and Co ions in ceramics prepared at different doping levels

掺杂量	相对浓度/%					
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺ /Co ³⁺
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$	33.18	66.82	0.50	21.75	78.25	0.28
$\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	47.05	52.95	0.89	44.81	55.19	0.81

图 5 为 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷的 Fe 2p_{3/2} 和 Co 2p_{3/2} 的 XPS 拟合结果。从图 5 可见:在 80 K 以上时,由于 La³⁺ 被 Ba²⁺ 替代后为了维持电价平衡而形成氧空位,氧空位的存在有利于 Co³⁺ 的变价,同时由于掺杂的 Fe³⁺ 也是易变价的元素,易于发生小极化子跳跃导电而降低激活能,进而导致材料电阻率

和 B 值下降;在 80 K 以下时,材料中的电子由 Co²⁺ 离子越过中间的 O²⁻ 离子进入一个相邻的 Co³⁺ 离子,该过程可以描述为 $\text{Co}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{O}^-$ 和 $\text{O}^- + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{Co}^{3+}$;随着 Ba/Fe 掺杂比的增加,Co 离子浓度升高,双交换导电更加容易,激活能降低,进而导致材料电阻率和 B 值减小。

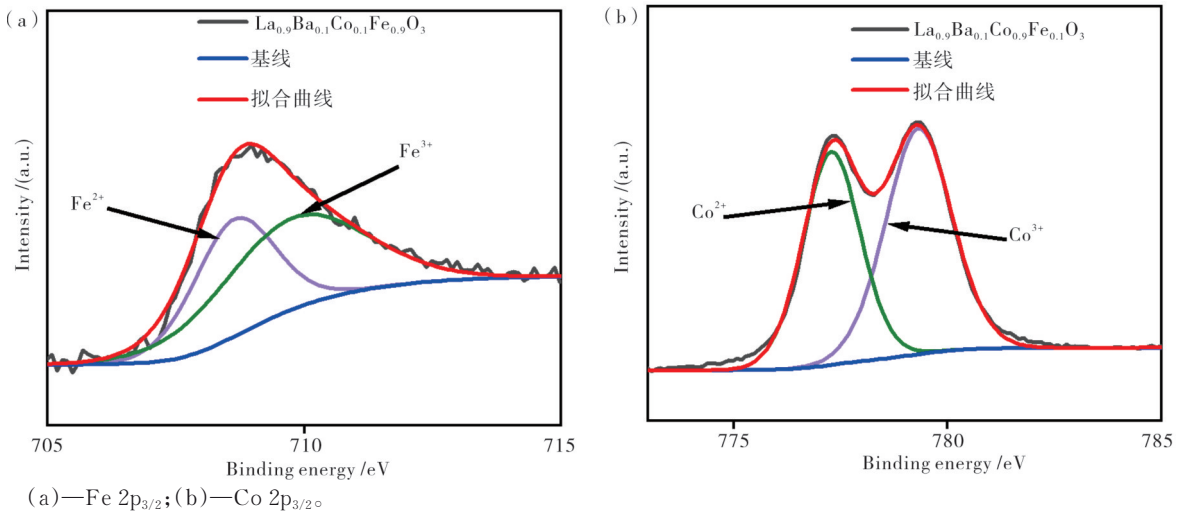


图 5 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 陶瓷材料的 XPS 分峰拟合曲线

Figure 5 XPS fitting signals of $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics

3 结论

采用高温固相法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 材料,其具有优异的极低温电性能,随着 Ba/Fe 掺杂比的增加陶瓷材料电阻率 ρ 及 B 值逐渐降低, ρ (22 K) 在 $1.85 \times 10^5 - 6.94 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内,材料常数 $B_{(22-80 \text{ K})}$ 在 146.09—162.75 K 范围内。XPS 分析表明,电阻率变化的主导因素是 Co²⁺/Co³⁺ 和 Fe²⁺/Fe³⁺ 中电子转移的影响,在低温下导电机理发生改

变,材料 B 值发生突变。Ba/Fe 双掺可有效降低 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料的应用温区,与尖晶石结构低温热敏陶瓷相比, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷材料微观结构更加致密,以及具有更低的应用温区,在极低温测试领域中具有应用的潜力。通过在钙钛矿结构中进行 A、B 位双掺,为钙钛矿结构低温热敏陶瓷材料在极低温的设计与制备提供了新的思路。

参考文献:

- [1] HE L, LING Z Y. Electrical conduction of intrinsic grain and grain boundary in Mn-Co-Ni-O thin film thermistors: grain size influence [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(9): 093708.
- [2] HOUIVET D, BERNARD J, HAUSSONNE J M. High temperature NTC ceramic resistors (ambient 1 000 °C) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 1237-1241.
- [3] FETEIRA A. Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industrial perspective [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(5): 967-983.
- [4] PARK K. Fabrication and electrical properties of Mn-Ni-Co-Cu-Si oxides negative temperature coefficient thermistors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(4): 862-868.
- [5] RYU J, KIM K Y, CHOI J J, et al. Highly dense and nanograined NiMn_2O_4 negative temperature coefficient thermistor thick films fabricated by aerosol-deposition [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(12): 3084-3087.
- [6] 兰玉岐, 妥万禄, 常爱民, 等. $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 陶瓷材料的导电机理和低温热敏特性[J]. 电子元件与材料, 2006, 10(25): 44-46.
- [7] MUTHUKUMARAN K, UM S. Structural and low temperature electrical transport properties of Mo-doped vanadium oxide NTC ceramic thin films. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1770-1777.
- [8] KOHLI P S, DEVI P, REDDY P, et al. Synthesis and electrical behavior study of Mn_3O_4 nanoceramic powder for low temperature NTC thermistor [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23: 1891-1897.
- [9] TIMMY R, TÖPFER J, BARTH S, et al. Low-temperature sintered NTC thermistor ceramics for thick-film temperature sensors [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013, 10(3): 428-434.
- [10] LAN Y Q, YU L H, CHEN G M, et al. Construction and characterization of NTC thermistors at low temperature [J]. International Journal of Thermophysics, 2010, 31: 1456-1465.
- [11] YAO J C, WANG J H, ZHAO Q, et al. Effect of La_2O_3 addition on copper-nickel manganese thermistors for low-temperature applications [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013, 10: 106-112.
- [12] LUO W, YAO H M, YANG P H, et al. Negative temperature coefficient material with low thermal constant and high resistivity for low-temperature thermistor applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(11): 2682-2686.
- [13] HU Z H, WANG J H, XIE X X, et al. Effects of La^{3+} doping on the crystal structures, densities, microstructures and thermosensitive characteristics of the $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ceramics for low temperature NTC resistances [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28: 17606-17610.
- [14] HU Z H, ZHANG H M, WANG J H, et al. Fabrication and thermosensitive characteristics of $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ ceramics for low temperature negative temperature coefficient thermistor [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28: 6239-6244.
- [15] 王茹, 龚志明, 姜月, 等. 钙钛矿太阳能电池及其空穴传输研究综述[J]. 材料研究与应用, 2022(5): 703-717.
- [16] 吴润锋, 陆冠桦, 郑华, 等. 蓝光钙钛矿发光二极管的性质及性能优化方法[J]. 材料研究与应用, 2022(5): 685-702.
- [17] FELTZ A. Perovskite forming ceramics of the system $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_{x+y}^{\text{IV}}\text{Co}_y^{\text{II}}\text{Co}_{1-x-2y}^{\text{III}}\text{O}_3$ for NTC thermistor applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(14-15): 2367-2376.
- [18] 戴红亮, 邓畅光, 牛少鹏, 等. 超音速等离子喷涂 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜的制备与致密性研究[J]. 材料研究与应用, 2017(2): 72-78.
- [19] KOZUKA H, OHBAYASHI K, KOUMOTO K. Electronic conduction in La-based perovskite-type oxides [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2015, 16: 26001.
- [20] KUMAR A, KUMAR R, KUMAR V, et al. 200 MeV Ag^{+15} ion irradiation-induced modification in structural, magnetic and electrical properties of LaCoO_3 thin film [J]. Applied Physics A, 2020, 126: 499.
- [21] LOZIŃSKI A. Thin perovskite-type ferromagnetic film (La, Sr) CoO_3 [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, 104: 12018.
- [22] SETEVICH C, PRADO F, FLORIO D Z, et al. Stabilization of the cubic perovskite in the system $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq x \leq 0.9$) and its electrochemical performance as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 264-272.
- [23] 赵捷, 李晨, 马永昌, 等. 中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的合成与导电性能[J]. 机械工程材料, 2010, 11: 68-72.

- [24] 张民之, 谢飞, 周正华, 等. 粉末法铝硅共掺提高耐热钢抗渗碳性能[J]. 热加工工艺, 2007, 36(6): 44-46.
- [25] SUN L H, QIN H W, WANG K Y, et al. Structure and electrical properties of nanocrystalline La_{1-x}Ba_xFeO₃ for gas sensing application [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 125: 305-308.
- [26] HARON W, WISITSORAAT A, WONGNAWA S. Nanostructured perovskite oxides-LaMO₃ (M=Al, Co, Fe) prepared by co-precipitation method and their ethanol sensing characteristics [J]. Ceramics International, 2017, 43: 5032-5040.
- [27] ALHOKBANY N, ALMOTAIRI S, AHMED J, et al. Investigation of structural and electrical properties of synthesized Sr-doped lanthanum cobaltite (La_{1-x}Sr_xCoO₃) perovskite oxide [J]. Journal of King Saud University Science, 2021, 33: 101419.
- [28] GUO J, ZHANG H, HE Z L, et al. Electrical properties and temperature sensitivity of Mo-modified MnFe₂O₄ ceramics for application of NTC thermistors [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29: 2491-2499.
- [29] MARTIN C, MAIGNAN A, PELLOQUIN D, et al. Magnetoresistance in the oxygen deficient LnBaCo₂O_{5.4} (Ln=Eu, Gd) phases [J]. Applied Physics Letters, 1997, 71: 1421.
- [30] YAMAURA K, CAVA R J. Magnetic, electric and thermoelectric properties of the quasi-1D cobalt oxides Ba_{1-x}La_xCoO₃ (x=0, 0.2) [J]. Solid State Communications, 2000, 115: 301-305.
- [31] ZENER C. Interaction between the d shells in the transition metals [J]. Physical Review, 1951, 81: 440.
- [32] VAN D H, VERHOEVEN J A T. XPS spectra of Ca, Sr, Ba and their oxides [J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 1980, 21: 265-273.
- [33] BERTHOUS H, JØRGENSEN C K, BONNELLE C. Influence of the ligands on 3d photoelectron spectra of the first four lanthanides [J]. Chemical Physics Letters, 1976, 38: 199-206.
- [34] HAN H S, MHIN S, PARK K R, et al. Fe doped Ni-Mn-Co-O ceramics with varying Fe content as negative temperature coefficient sensors [J]. Ceramics International, 2017, 43: 10528-10532.
- [35] PATHROSE B, VPN N, RADHAKRISHNAN P, et al. Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by femtosecond laser ablation [J]. Journal of Nanomaterials & Molecular, 2016(5): 10-80.
- [36] KIM K J, HEO J W. Electronic structure and optical properties of inverse-spinel MnCo₂O₄ thin films [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 60: 1376-1380.

Research on the Low-Temperature Ion Transport Mechanism of Ba/Fe Co-doped LaCoO₃ Thermosensitive Ceramic Materials

DING Yuning^{1,2}, ZHANG Huimin^{2,3}, PAN Ye⁴, XIE Juntao^{2,3}, RONG Jinghao^{1,2}

(1. Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Xinjiang Technical Institute of Physical and Chemical, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Zhongke Sensor (Foshan) Technology Co., Ltd., Foshan 528200, China)

Abstract: The development of deep and low-temperature materials with excellent electrical properties is of great significance to deep space exploration and other fields. In this study, Ba/Fe co-doped LaCoO₃ thermal sensitive ceramic material with negative temperature coefficient was prepared by traditional high temperature solid-state reaction method. The phase structure, microscopic morphology and ion valence distribution of the material were investigated by XRD, SEM, and XPS. The low-temperature electrical properties of LaCoO₃ were tested in the range of 22—80 K and 80—290 K. The results show that the temperature range of the LaCoO₃ material is reduced by co-doping modification. The $\rho(22\text{ K})$ is in the range of 1.85×10^5 — $6.94 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$, and the material constant $B(22\text{—}100\text{ K})$ is in the range of 146.09—162.75 K. In the deep and low-temperature environment, the conductive mechanism of the material changes from small polaron jump conduction above 80 K to double exchange conduction below 80 K, resulting in the abrupt change of the material constant B. The material system has potential application in the field of extreme low-temperature testing.

Keywords: low temperature thermistor; NTC ceramics; electrical properties; La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO₃; transport mechanism; high temperature solid-state reaction method; conductive mechanism; low-temperature ion

(学术编辑: 褚欣)