

А. И. Клындюк, доц., канд. хим. наук;
Е. А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
С. В. Шевченко, ассист., канд. хим. наук
А. В. Крищук, студ. (БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА БАРИЯ

Перспективной основой для новых высокотемпературных термоэлектриков являются слоистые кобальтиты натрия Na_xCoO_2 и кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а также недавно полученный и охарактеризованный слоистый кобальтит бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, являющийся представителем серии $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$ ($n = 1, 2$).

В настоящей работе методом твердофазных реакций была получена керамика состава $\text{Ba}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{La}, \text{Pr}$), изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S). На основании полученных данных рассчитаны значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α), энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S), а также фактора мощности (P) образцов.

Согласно результатам РФА, образцы $\text{Ba}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ были однофазными и имели структуру слоистого кобальтита бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ с параметрами $a = 5.692\text{--}5.703 \text{ \AA}$, $c = 28.73\text{--}29.03 \text{ \AA}$.

Полученные материалы являлись полупроводниками p -типа, причем в интервале температур 460–680 К наблюдался резкий (более чем на два порядка) рост электропроводности образцов, сопровождающийся значительным (в три-пять раз) уменьшением коэффициента их термо-ЭДС, что обусловлено изменением спинового состояния ионов кобальта в их структуре ($\text{Co}^{3+}(\text{LS}) \rightarrow \text{Co}^{3+}(\text{HS})$, переход диэлектрик \rightarrow диэлектрик). Вблизи комнатной температуры электропроводность твердых растворов $\text{Ba}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Na}, \text{La}, \text{Pr}$) была ниже, а кобальтитов $\text{Ba}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$) – выше, чем для базовой фазы $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, тогда как при высоких температурах электропроводность всех твердых растворов (за исключением $\text{Ba}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{La}, \text{Pr}$)) была выше, чем для $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$. Значения энергии активации электропроводности керамики были максимальны в области средних температур (в области перехода диэлектрик \rightarrow диэлектрик) (0.470–0.884 эВ), и при высоких температурах были выше (0.128–0.389 эВ), чем при низких (0.119–0.166 эВ).

Значения коэффициента термо-ЭДС твердых растворов

$\text{Ba}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ были ниже, чем для незамещенного кобальтита бария, что сильнее проявлялось вблизи комнатной температуры; в области высоких температур значения коэффициента термо-ЭДС кобальтитов $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ и $\text{Ba}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ практически совпадали. Величина энергии активации термо-ЭДС керамики была невелика и изменялась в пределах 0.010–0.099 эВ.

Характер зависимостей $\sigma = f(T)$, $S = f(T)$ для исследованных материалов, а также тот факт, что $E_A > E_S$, позволяет заключить, что носителями заряда в них являются поляроны малого радиуса.

Значения ТКЛР керамики в области перехода диэлектрик \rightarrow диэлектрик скачкообразно возрастали, и при температурах ниже, в области и выше температуры перехода для керамики состава $\text{Ba}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) изменялись в пределах $(10.9\text{--}17.3)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $(28.1\text{--}43.9)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $(19.7\text{--}21.7)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Частичное замещение бария стронцием или кальцием в слоистом кобальтите бария привело к возрастанию температуры перехода диэлектрик \rightarrow диэлектрик, значение которой, определенное из температурных зависимостей истинных ТКЛР и E_A , составило 560 К, 570 К и 600 К для кобальтитов состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ и $\text{Ba}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$.

Наибольшие значения фактора мощности в интервале температур 300–650 К наблюдались для $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, а при $T > 650$ К значения P всех образцов, кроме $\text{Ba}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$, были выше, чем для $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, причем наибольшее значение фактора мощности показал твердый раствор $\text{Ba}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ – 3.8 мкВт/(м·К²) при 1000 К, что обусловлено высокими значениями его электропроводности и коэффициента термо-ЭДС.

Повышение температуры спекания керамики состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ и $\text{Ba}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ привело к уменьшению ее пористости и, как следствие, сильному возрастанию электропроводности; так, электропроводность керамики состава $\text{Ba}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$, спеченной при 1293 К, при комнатной температуре была в 30 раз, а при 1050 К – в 3 раза выше, чем для керамики, спеченной при температуре 1273 К. В результате возрастания электропроводности керамики значительно увеличились значения ее фактора мощности, причем наибольшее значение фактора мощности в области перехода диэлектрик \rightarrow диэлектрик наблюдалось для образца состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, спеченного при 1293 К – 12.4 мкВт/(м·К²), а при высоких температурах – для твердого раствора $\text{Ba}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$, спеченного при той же температуре, – 5.50 мкВт/(м·К²) при 850 К.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26.