

УДК 549.5:54-165:536.21:536.413:537.31/.32:666.654

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er)

© 2012 г. А. И. Клындюк, И. В. Мацукевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 27.02.2012 г.

Цитратным методом синтезированы твердые растворы $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er). Определены параметры их кристаллической структуры. При температурах выше комнатной исследованы их тепловое расширение, термо-ЭДС, тепло- и электропроводность. Найдено, что все полученные соединения являются полупроводниками *p*-типа, размеры элементарной ячейки которых уменьшаются при уменьшении радиуса замещающего катиона кальция катиона Ln^{3+} , а значения термо-ЭДС возрастают с ростом числа *f*-электронов катиона Ln^{3+} . Выделены электронный и фононный вклады в теплопроводность образцов. Рассчитаны значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности оксидной керамики. Установлено, что наибольшие значения фактора мощности демонстрируют твердые растворы $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 0.27 и 0.29 мВт/(м К²) соответственно при температуре 1100 К.

ВВЕДЕНИЕ

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта теплота может быть преобразована в электрическую энергию в термоэлектрических генераторах, функционирующих при высоких температурах. Для создания высокотемпературных термоэлектрических генераторов необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводности (σ) и термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а также устойчивостью на воздухе при повышенных температурах. Перспективной основой для разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков является удовлетворяющий этим условиям слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [1].

Соединение $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является полупроводником *p*-типа. На воздухе оно устойчиво до температуры 1199 К, при которой оно распадается на фазу $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и твердый раствор (Co, Ca)O, содержащий ~5 мол. % CaO [2]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, а его структура образована чередующимися слоями $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ (структурный тип NaCl) и $[\text{CoO}_2]$ (структурный тип CdI_2). Параметры *a*, *c* и β обоих слоев одинаковы, а параметр *b* отличается ($b_1 : b_2 \approx 1.62$, где b_1 и b_2 – значения параметров периодичности в направлении оси *b* слоев $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ и $[\text{CoO}_2]$ соответственно). Таким образом, это соединение является несоизмеримой фазой, формулу которой можно записать как $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]^{RS}[\text{CoO}_2]_{1.62}$ или, упрощенно, как $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [3]. Согласно [3], параметры кристаллической решетки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

составляют: $a = 0.48376(7)$ нм, $b_1 = 0.45565(6)$, $b_2 = 0.28189(4)$ нм, $c = 1.0833(1)$ нм, $\beta = 98.06(1)^\circ$.

В [4–13] рассмотрена возможность улучшения термоэлектрических свойств кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ путем частичного замещения входящих в его состав катионов кальция катионами РЗЭ. Растворимость РЗЭ в подрешетке кальция невелика и составляет ~10 мол. %. Так, однофазные твердые растворы $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образуются при $x \leq 0.2$ для Ln – Lu [10], $x \leq 0.3$ для Ln – Eu [7], Gd [9] и $x \leq 0.4$ для Ln – Yb [11], хотя в ряде работ сообщается о получении твердых растворов с более высокой степенью замещения кальция РЗЭ: $\text{Ca}_{2.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ln – Nd, Eu, Dy, Yb) [5], $\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [12].

Гетеровалентное замещение катионов Ca^{2+} катионами Ln^{3+} в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда – “дырок” – в твердых растворах $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Поэтому величина их σ уменьшается [4–11, 13], а S возрастает по сравнению с незамещенной фазой [4–13]. Иновалентные тяжелые катионы Ln^{3+} в слоях $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ выступают в качестве дополнительных центров рассеяния фононов, вследствие чего λ твердых растворов уменьшается по сравнению с фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [4–10, 13]. В результате фактор мощности P ($P = S^2\sigma$) и показатель термоэлектрической добротности ZT ($ZT = PT/\lambda$) керамики $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ возрастают по сравнению с базовой фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

К сожалению, использование авторами [4–13] различных методик синтеза керамики $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а также близость полученных ими результатов (так, например, параметр ZT

Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2), коэффициента линейного теплового расширения (α) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_a) слоистых кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Ln	a , нм	b_1 , нм	b_2 , нм	c , нм	β , град	V , нм ³	b_1/b_2	$\alpha \times 10^5$, К ⁻¹	E_a , эВ
Ca	0.4830(7)	0.4562(8)	0.2812(6)	1.085(1)	98.28(8)	0.2365(10)	1.622	1.28	0.065
La	0.4879(6)	0.4562(7)	0.2817(9)	1.093(1)	99.44(7)	0.2400(9)	1.619	1.23	0.075
Nd	0.4860(6)	0.4574(7)	0.2823(10)	1.092(1)	99.03(7)	0.2400(9)	1.620	1.16	0.081
Sm	0.4873(5)	0.4549(6)	0.2812(9)	1.090(1)	99.56(6)	0.2383(8)	1.618	1.17	0.095
Tb	0.4856(5)	0.4546(6)	0.2835(9)	1.083(1)	98.63(6)	0.2360(8)	1.604	1.27	0.082
Dy	0.4855(7)	0.4561(7)	0.2827(10)	1.084(1)	98.75(7)	0.2373(9)	1.613	1.29	0.094
Ho	0.4859(5)	0.4555(6)	0.2821(8)	1.084(1)	98.77(6)	0.2372(8)	1.615	1.22	0.112
Er	0.4843(5)	0.4569(6)	0.2834(7)	1.083(1)	98.36(6)	0.2371(8)	1.612	1.20	0.078

твердых растворов $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при 973 К составляет 0.22 для Ln – Y, $x = 0.3$ [4] и 0.24 для Ln – Pr, $x = 0.2$ [6] и Ln = Gd, $x = 0.3$ [8]) не позволяют выявить влияние природы (а не только заряда) катиона РЗЭ на структуру и свойства фаз $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. В связи с этим необходимо продолжение исследований в данном направлении.

Цель данной работы – изучение влияния природы РЗЭ на кристаллическую структуру, тепло-, электрофизические и термоэлектрические свойства керамических образцов твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er), полученных цитратным методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза образцов готовили растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) ($C_1 = 0.6$ М), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”) (растворы нитратов остальных РЗЭ получали растворением оксидов Ln_2O_3 (Ln – Nd, Sm, Tb, Er) (“х.ч.”), Dy_2O_3 (ДиО-3), Ho_2O_3 (ГоО-1) в концентрированной азотной кислоте) ($C_2 = 0.6$ М), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) ($C_3 = 0.8$ М) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (“ч.”) ($C_4 = 0.5$ М), которые смешивали в объемном соотношении 2.8 : 0.2 : 3 : 15. Далее полученный раствор длительное время упаривали при 343 К до образования вязкого фиолетового геля. Полученный гель высушивали при 383–393 К на электроплитке до образования карамелеобразной массы, которую измельчали и дополнительно высушивали в муфельной печи в течение 2 ч при 423 К с последующим перетиранием. Образовавшийся грязно-розовый порошок отжигали в течение 4 ч при 873 К. Полученный черный порошок тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые далее отжигали в течение 5 ч при 1123 К с последующим спеканием в течение 8 ч при 1183 К.

РФА порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение).

ИК-спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (“х.ч.”) на

фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500 cm^{-1} ($\Delta\nu \leq 2 \text{ cm}^{-1}$).

Тепловое расширение ($\Delta l/l_0$), электропроводность и термо-ЭДС керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [14, 15]. Экспериментальные значения σ керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [14, 16]. Теплопроводность образцов изучали на воздухе в интервале температур 298–423 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ- λ -400. Решеточную ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронную ($\lambda_{\text{эл}}$) составляющие теплопроводности находили по формуле

$$\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}, \quad \lambda_{\text{эл}} = \sigma LT,$$

где L – число Лоренца ($L = 2.45 \times 10^{-8}$ Вт Ом/К²).

Величины энергии активации электропроводности (E_a) и коэффициента линейного теплового расширения (α) керамики определяли из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $\Delta l/l_0 = f(T)$ (коэффициент корреляции $R \geq 0.999$, $\delta(E_a, \alpha) \leq \pm 5\%$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После заключительной стадии синтеза образцы кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er) были однофазными в пределах погрешности РФА и имели структуру слоистого кобальтита кальция [3] (рис. 1, кривые 1–5).

Значения параметров кристаллической структуры фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ приведены в таблице и на рис. 2. Отметим, что найденные нами параметры элементарной ячейки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в пределах заявляемой погрешности совпадают с результатами [3].

Как видно из рис. 2, уменьшение ионного радиуса замещающего катионы Ca^{2+} катиона Ln³⁺ приводит к сжатию элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в направлениях a

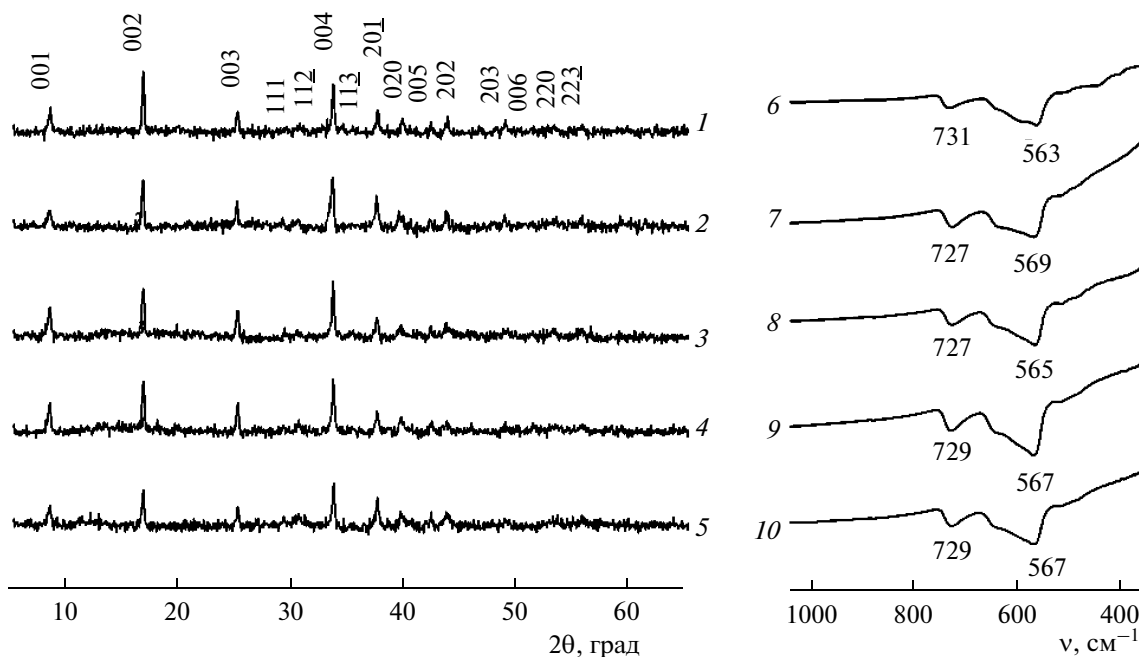


Рис. 1. Дифрактограммы (1–5) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектры поглощения (6–10) кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1, 6) и твердых растворов на его основе $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, где Ln–La (2, 7), Sm (3, 8), Dy (4, 9), Er (5, 10).

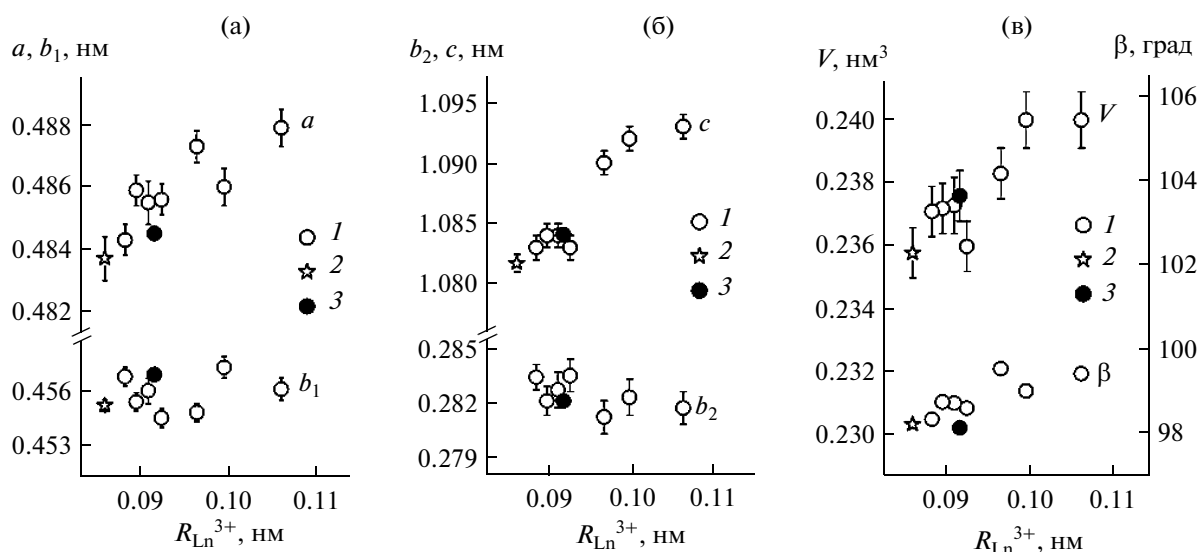


Рис. 2. Зависимости параметров (a , b_1 , b_2 , c , β) и объема (V) элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ от ионного радиуса лантаноида ($R_{\text{Ln}^{3+}}$) [17]: 1 – наши результаты, 2 – данные для $\text{Ca}_{2.7}\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ [11], 3 – для $\text{Ca}_{2.85}\text{Gd}_{0.075}\text{Y}_{0.075}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [13].

и c , а также к уменьшению угла β ; параметр b_1 при этом уменьшается незначительно, а b_2 – слабо возрастает. В результате уменьшение ионного радиуса Ln^{3+} ($R_{\text{Ln}^{3+}}$) приводит к уменьшению объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и незначительному сокращению параметра несоизмерности их кристаллической

структуры (b_1/b_2) (таблица). Последний результат хорошо согласуется с данными работы [5], авторы которой установили, что отношение b_1/b_2 твердых растворов $\text{Ca}_{2.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ сокращается при уменьшении $R_{\text{Ln}^{3+}}$.

ИК-спектры поглощения порошков $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ содержали две выраженные по-

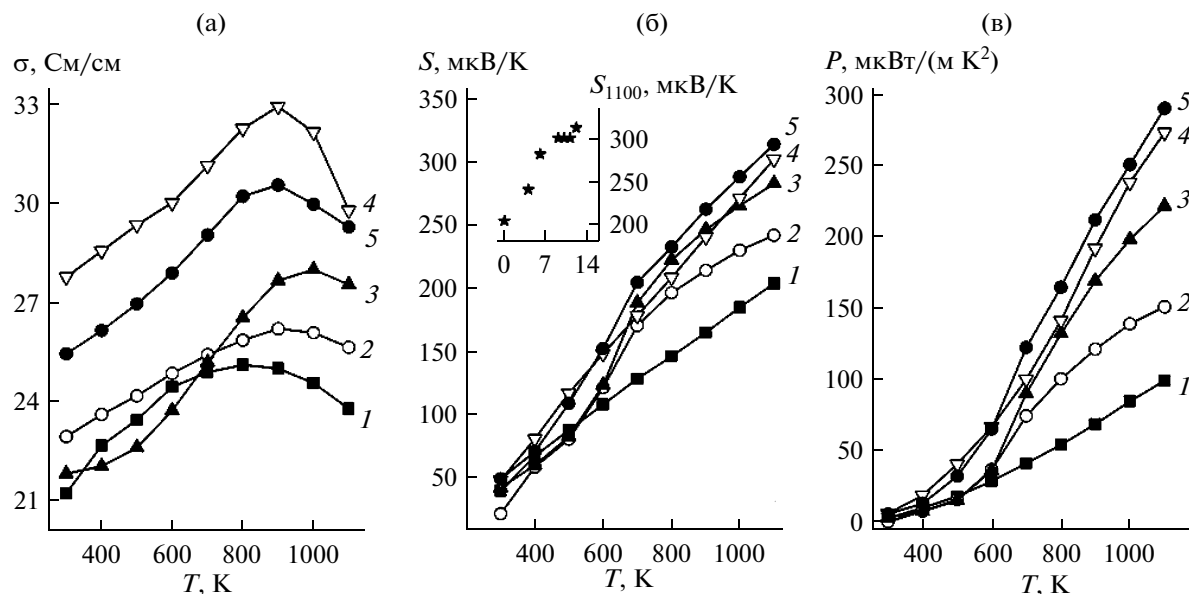


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (а), термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, где Ln – Nd (2), Sm (3), Tb (4), Er (5). На вставке (б) дана зависимость термо-ЭДС (S_{1100}) твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ от числа 4f-электронов катиона Ln^{3+} .

лосы поглощения с экстремумами при $\nu_1 = 563\text{--}571\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 727\text{--}731\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривые 6–10), соответствующие, согласно [11, 18], валентным колебаниям связей Co–O (ν_1) и Ca(Ln)–O (ν_2) в структуре этих оксидов. Положение полосы ν_2 кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в пределах погрешности эксперимента не изменялось при частичном замещении кальция РЗЭ и изменении природы РЗЭ, полоса же ν_1 смещалась в сторону больших частот при переходе от Ln – La к Ln – Er (рис. 1, кривые 6–10). Таким образом, энергия взаимодействия между катионами Ca^{2+} (Ln^{3+}) и анионами O^{2-} в слоях $[\text{Ca}(\text{Ln})_2\text{CoO}_3]$ структуры фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ практически не зависит от ионного радиуса Ln^{3+} , а энергия кобальт-кислородных взаимодействий в их структуре возрастает при уменьшении $R_{\text{Ln}^{3+}}$, что, очевидно, обусловлено сжатием элементарной ячейки образцов.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ исследованных образцов в интервале температур 300–1100 К были линейными, из чего следует, что в этом интервале температур слоистые кобальтиты $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ не претерпевают структурных фазовых переходов. Как видно из данных, представленных в таблице, коэффициент линейного теплового расширения твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в целом несколько снижается по сравнению с незамещенной фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, что обусловлено увеличением энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре этих фаз при частичном замещении катионов Ca^{2+} катионами Ln^{3+} .

Как видно из рис. 3, кобальтиты $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ являются полупроводниками p -типа, характер проводимости которых в интервале температур 800–1000 К изменялся от полупроводникового к металлическому (рис. 3а), что обусловлено частичным восстановлением образцов вследствие выделения части кислорода из их объема в окружающую среду. Величина кажущейся энергии активации электропроводности керамики фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ составляла 0.065 эВ, а для твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ несколько возрастала по сравнению с незамещенной фазой и изменялась в пределах 0.075–0.112 эВ (таблица), что близко к значению $E_a = 0.114$ эВ, полученному авторами [9] для твердых растворов $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Термо-ЭДС кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ увеличивалась с ростом температуры (рис. 3б) при частичном замещении кальция РЗЭ и при увеличении числа f -электронов на внешней электронной оболочке катиона Ln^{3+} (вставка на рис. 3б).

Таким образом, полученные нами результаты указывают на то, что электротранспортные свойства сложных оксидов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ зависят не только от зарядового состояния замещающего катиона кальция катиона РЗЭ, но и от электронного строения последнего.

Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при $T > 700$ К были в 1.5–3 раза выше, чем для незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. При этом наибольшие

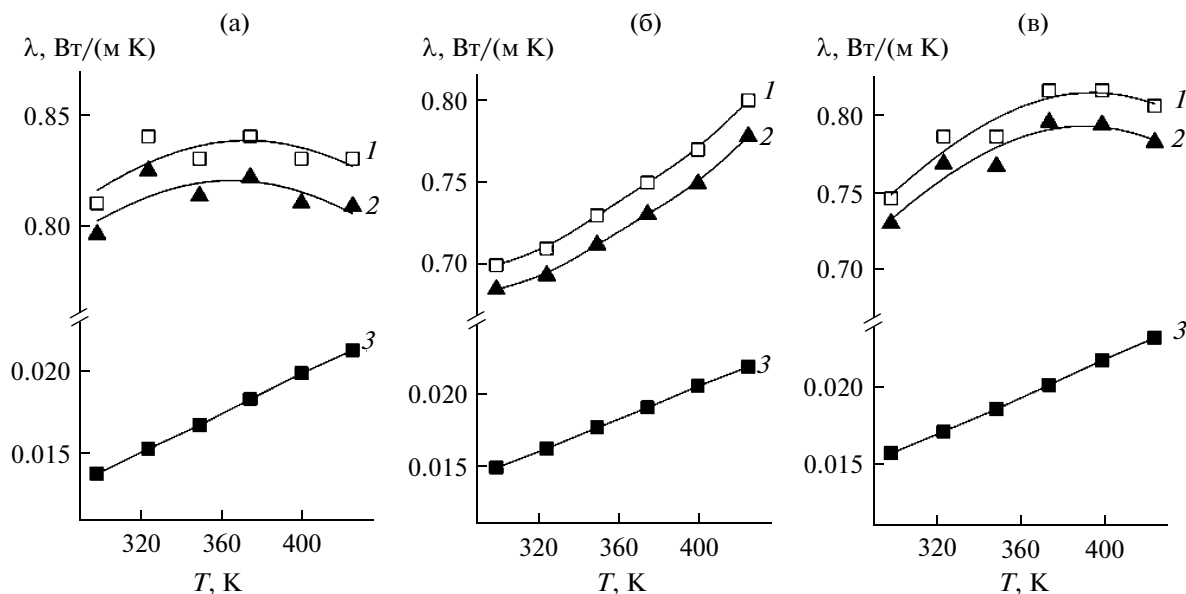


Рис. 4. Температурные зависимости общей теплопроводности (λ) (1), а также решеточного ($\lambda_{\text{реш}}$) (2) и электронного вклада в нее ($\lambda_{\text{эл}}$) (3) для слоистых кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (а), $\text{Ca}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (б), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (в).

значения P демонстрировали твердые растворы $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 0.29 и 0.27 мВт/(м К²) соответственно при $T = 1150$ К.

Теплопроводность керамики $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ изменялась в пределах 0.70–0.85 Вт/(м К), заметно уменьшаясь при частичном замещении кальция неодимом или эрбием (рис. 4). С ростом температуры λ кобальтита $\text{Ca}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ увеличивалась, а фаз $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ немонотонно изменялась, проходя через размытый максимум в области 360–380 К. Электронная составляющая теплопроводности исследованной керамики была невелика ($\lambda_{\text{эл}}/\lambda \approx 0.02$ –0.03) и возрастала при увеличении температуры. Как следует из результатов эксперимента, решеточная составляющая теплопроводности для керамики на основе слоистого кобальтита кальция является преобладающей ($\lambda_{\text{реш}}/\lambda \approx 0.97$ –0.98) и заметно (на 5–15%) уменьшается при гетеровалентном замещении катионов Ca^{2+} катионами Nd^{3+} , Er^{3+} (рис. 4).

Экстраполяция зависимостей $\lambda = f(T)$ для оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в область высоких температур и подстановка полученных результатов в выражение для расчета ZT дают оценочные значения показателя термоэлектрической добротности для этих фаз: 0.093 и 0.400 при 1100 К. Таким образом, частичное замещение кальция эрбием в слоистом кобальтите кальция позволяет более чем в 4 раза улучшить термоэлектрические свойства образующейся при этом керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цитратным методом получены твердые растворы $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er). Изучены их кристаллическая структура, физико-химические и термоэлектрические свойства.

Кобальтиты $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ являются полупроводниками p -типа, размеры элементарной ячейки которых уменьшаются, а величина термо-ЭДС и фактора мощности возрастают при уменьшении радиуса замещающего катионы Ca^{2+} катиона Ln^{3+} .

Показано, что решеточная (и общая) теплопроводность керамики уменьшаются при гетеровалентном замещении кальция РЗЭ.

Рассчитаны значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности оксидной керамики. Установлено, что максимальными значениями фактора мощности характеризуются твердые растворы $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 0.27 и 0.29 мВт/(м К²) соответственно при $T = 1100$ К.

Авторы выражают благодарность Л.Е. Евсевой за измерение теплопроводности керамических образцов.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ “Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы” (подпрограмма “Кристаллические и молекулярные структуры”, задание 1.02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. et al. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. 255 p.
2. Woermann E., Muan A. Phase Equilibria in the System CaO–Cobalt Oxide in Air // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1455–1459.
3. Masset A.C., Michel C., Maignan A. et al. Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // Phys. Rev. B. 2000–I. V. 62. № 1. P. 166–175.
4. Liu H.Q., Song Y., Zhang S.N. et al. Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ Ceramics // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. P. 600–603.
5. Prevel M., Perez O., Noudem J.G. Bulk Textured $\text{Ca}_{2.5}(\text{RE})_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (RE: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) Thermoelectric Oxides by Sinter-Forging // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 231–235.
6. Zhang F.P., Zhang X., Lu Q.M. et al. Effects of Pr Doping on Thermoelectric Transport Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ // Solid State Sci. 2011. V. 13. P. 1443–1447.
7. Wang D., Chen L., Yao Q., Li J. High-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ with Eu Substitution // Solid State Commun. 2004. V. 129. P. 615–618.
8. Liu H.Q., Zhao X.B., Liu F. et al. Effect of Gd-Doping on Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ Ceramics // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 6933–6937.
9. Wang D., Chen L., Wang Q., Li J. Fabrication and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ System // J. Alloys Compd. 2004. V. 376. P. 58–61.
10. Nong N.V., Liu C.-J., Ohtaki M. High-Temperature Thermoelectric Properties of Late Rare Earth-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 977–981.
11. Xu J., Wei C., Jia K. Thermoelectric Performance of Textured $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ Ceramics // J. Alloys Compd. 2010. V. 500. P. 227–230.
12. Tang G., Tang C., Xu X. et al. Lu-Induced Spin Entropy Enhancement in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ System // Solid State Commun. 2010. V. 150. P. 1706–1709.
13. Liu H.Q., Zhao X.B., Zhu T.J. et al. Thermoelectric Properties of Gd, Y co-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ // Curr. Appl. Phys. 2009. V. 9. P. 409–413.
14. Клындюк А.И., Чиждова Е.А. Свойства фаз $\text{R}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) // Неорг. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622.
15. Клындюк А.И., Чиждова Е.А., Сазанович Н.В., Красуцкая Н.С. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76–84.
16. Tripathi A.K., Lal H.B. Electrical Transport in Rare-Earth Orthochromites // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 2. P. 233–242.
17. Shannon R.D., Prewitt C.T., Revised Values of Effective Ionic Radii // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. Pt. 5. P. 946–960.
18. Zhang Y., Zhang J. Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 208. P. 70–74.