

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ $\text{RBaCo}(\text{Cu})\text{FeO}_{5+\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)

А.И. Клындюк, Е.А. Чижова

Белорусский государственный технологический университет
220050, Минск, ул. Свердлова, 13А

В настоящее время для Беларуси актуальной является проблема поиска источников энергии, альтернативных ископаемым нефти и газу. В качестве таких источников сейчас рассматривают энергию атома, ветра, солнца и др. Необходимо, однако, учитывать, что огромным¹ и возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при функционировании ТЭС, заводов, автомобилей и т. д. Прямое преобразование этой теплоты в электроэнергию основано на использовании эффекта Зеебека и проводится в термоэлектродвигателях (ТЭД) с эффективностью, определяемой показателем добротности $ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T$. Чтобы параметр ZT ТЭД был высок², входящие в

его состав материалы должны обладать высокими значениями коэффициента термо-ЭДС (S) и электропроводности (σ) и низкой теплопроводностью (κ). Таким набором свойств обладают теллуриды висмута и сурьмы, а также силициды железа и других металлов, со второй половины XX века используемые в качестве материалов для ТЭД и термоэлектрических охлаждающих батарей (ТОБ) [2].

Применение теллуридов и силицидов для термоэлектродвигателей (ТЭД) при повышенных температурах ограничено низкой устойчивостью данных материалов, в том числе, к окислению атмосферным кислородом. Подобных недостатков лишены оксидные термоэлектрики (ОТЭ), активное исследование которых началось после обнаружения И. Терасаки в 1987 г. высокой термоэлектрической эффективности у монокристаллов Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ и перовскиты RMeO_3 ($\text{R} - \text{PЗЭ}, \text{ЦЗЭ}; \text{Me} - \text{Co}, \text{Pb}$) [4]. Практическое использование перечисленных оксидов для ТЭД при повышенных температурах ограничено различными факторами, вследствие чего исследование электрофизических свойств оксидных материалов с целью поиска ОТЭ с высокими показателями добротности является весьма актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты исследования электропроводности и термо-ЭДС слоистых перовскитоподобных фаз $\text{RBaMeFeO}_{5+\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; \text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}$) на воздухе в интервале температур 300–1050 К, а также оценена возможность их использования в качестве ОТЭ. Образцы были получены керамическим методом из BaCO_3 и оксидов остальных металлов, имеющих квалификацию не ниже «ч» по методике [5]. Полученные материалы были охарактеризованы при помощи РФА, ИК-спектроскопии поглощения и иодометрии. Методики исследования электрофизических свойств описаны в [5, 6].

¹ Количество этой теплоты составляет около 70 % всей используемой человечеством энергии [1].

² Для практического использования показатель добротности таких материалов должен быть больше единицы ($ZT > 1$) [2].

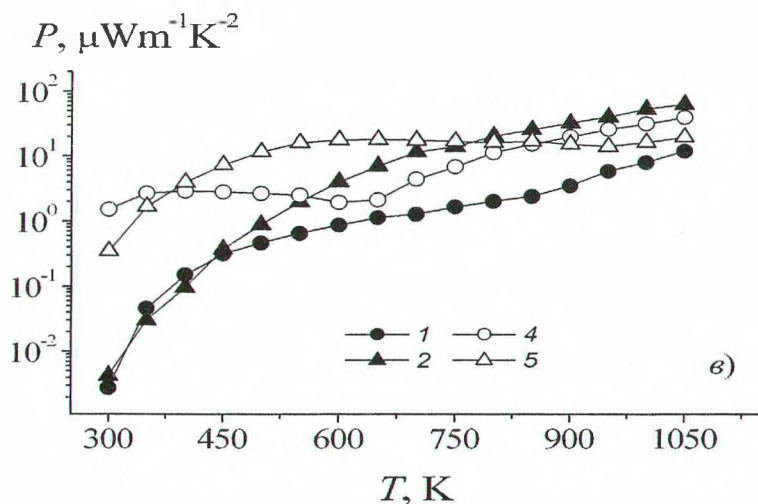
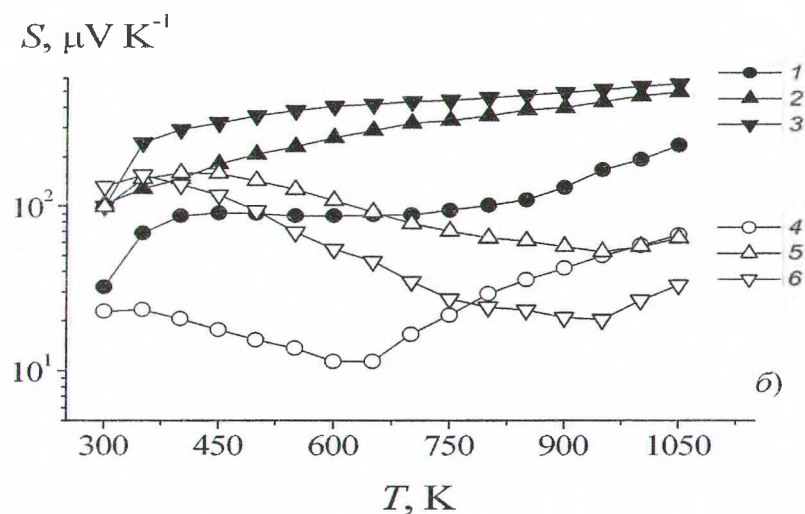
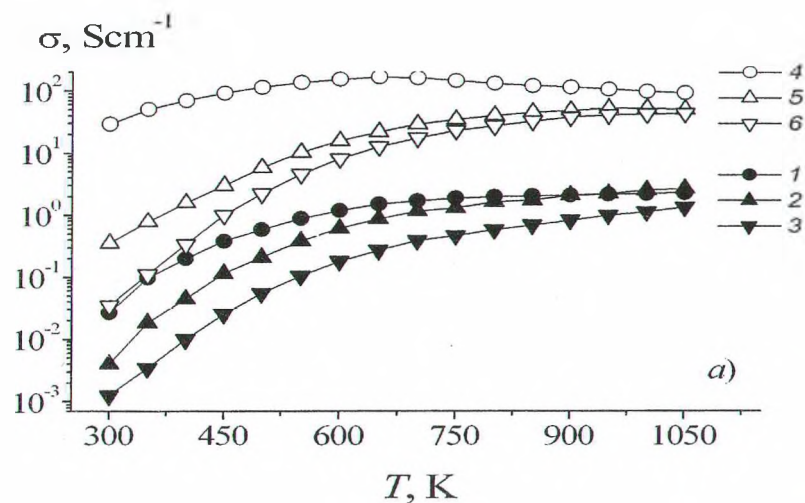


Рисунок. Температурные зависимости электропроводности σ (а), коэффициента термо-ЭДС S (б) и фактора мощности P (в) слоистых фаз $R\text{BaMeFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd}$ (1, 4), Sm (2, 5), Gd (3, 6); $\text{Me} = \text{Cu}$ (1-3), Co (4-6))

Синтезированные оксиды относились к семейству перовскита и имели кубическую структуру в случае $R = \text{La}$ и тетрагональную – в случае $R = \text{Nd, Sm, Gd}$. Параметры элементарной ячейки образцов закономерно уменьшались при уменьшении радиуса РЗЭ, а для феррокупратов в целом были больше, чем для феррокобальтитов, что обусловлено более высоким содержанием слабосвязанного кислорода (δ) в последних. Величина степени тетрагонального искажения перовскитной ячейки исследованных фаз также увеличивалась при уменьшении радиуса РЗЭ.

Все исследованные материалы являлись полупроводниками p -типа (за исключением $\text{LaBaCoFeO}_{5+\delta}$, величина коэффициента Зеебека которого была отрицательной), величина σ которых, в целом, уменьшалась, а величина S – увеличивалась при уменьшении радиуса РЗЭ (рисунок).

Значения электропроводности исследованных слоистых феррокобальтитов были выше ($\sigma_{\text{max}} \approx 160 \text{ Scm}^{-1}$ вблизи 650–700 К для $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$), а термо-ЭДС – ниже, чем феррокупратов ($S_{\text{max}} \approx 500\text{--}550 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ вблизи 1000–1050 К для $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$). При высоких температурах характер электропроводности образцов изменялся от полупроводникового к

металлическому, что для феррокобальтитов сопровождалось резким возрастанием коэффициента термо-ЭДС. Данный эффект обусловлен выделением слабосвязанного кислорода из образцов вследствие частичной потери ими термической стабильности [5].

Для веществ с поляронным характером переноса заряда температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС описываются соотношениями

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{k \cdot T}\right), S = \pm \frac{k}{e} \cdot \left(-\frac{E}{k \cdot T} + B\right),$$

где $E_{\sigma} = (E + W)$ и E – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно [7]. Величина E здесь представляет собой энергию возбуждения носителя заряда (полярона), а параметр W характеризует энергию его переноса (при безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса $W \approx 0$; при $W > 0$ перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса по прыжковому механизму).

Из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ для исследованных оксидов были рассчитаны энергии активации электропроводности (E_{σ}) и термо-ЭДС (E_S), значения которых приведены в таблице. Как видно, значения параметров электропереноса (E и W) в обеих группах оксидов увеличивались при уменьшении радиуса РЗЭ и для феррокупратов были, в целом, несколько выше, чем для слоистых феррокобальтитов.

Для оценки термоэлектрической эффективности исследованных фаз по экспериментально полученным значениям σ и S были рассчитаны величины фактора мощности этих материалов P ($P = S^2 \cdot \sigma$).

Таблица. Значения энергии активации электропроводности (E_{σ}) и термо-ЭДС (E_S), а также параметры электропереноса – энергия возбуждения носителей заряда (E) и энергия их переноса (W) в проводящих $-(\text{MeO}_2)$ -слоях кристаллической структуры слоистых перовскитоподобных фаз $\text{R}(\text{BaMeFeO}_{5+\delta})$

R =	Me = Cu			Me = Co		
	E_{σ} , эВ	$E_S = E$, эВ	W , эВ	E_{σ} , эВ	$E_S = E$, эВ	W , эВ
La	0.06	0.02	0.04	0.09	0.01	0.08
Nd	0.20	0.02	0.18	0.12	0.01	0.11
Sm	0.29	–	–	0.24	0.11	0.13
Gd	0.32	–	–	0.34	0.09	0.25

Как видно (рисунок), значения P исследованных материалов, увеличивались при возрастании температуры и составляли около $6.3 \cdot 10^{-5}$, $3.9 \cdot 10^{-5}$ и $3.9 \cdot 10^{-5}$ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ вблизи 1050 К для $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ и $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$ соответственно. Эти величины значительно ниже значений фактора мощности натрий-кобальтоксидных бронз (для $\text{Na}(\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_2\text{O}_4$, например, при 1073 К $P = 3,08 \cdot 10^{-3}$ $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ [8]), однако близки к величинам P керамик на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (для твердых растворов $(\text{Ca}, \text{Bi})_3(\text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_6$ $P \approx 3-5 \cdot 10^{-5}$ $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ вблизи 1170 К [9, 10]) и LaCoO_3 (для $\text{LaCo}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_{2.86}$ и $\text{LaCo}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{2.95}$ фактор мощности составляет $2,82 \cdot 10^{-5}$ и $9,5 \cdot 10^{-6}$ $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ соответственно при 1240 К [11]), что позволяет рассматривать исследованные в настоящей работе слоистые феррокупраты и феррокобальтиты как основу для разработки новых термоэлектрических материалов.

Таким образом, результаты наших исследований указывают на возможность разработки ОТЭ не только на базе триангулярных кобальтитов (Na_xCoO_2 и др.) или перовскитов (LaCoO_3 , BaPbO_3), но и на основе слоистых дефицитных по кислороду перовскитоподобных оксидов (к таковым относится также ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$, проявляющий заметную термоэлектрическую эффективность вблизи комнатной температуры [12]).

Работа выполнена в рамках ГКПНИ “Кристаллические и молекулярные структуры” (задание 33) и при поддержке БРФФИ (гранты X99M-022, X06M-002).

Список литературы

1. R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, N. Ando. Appl. Phys. Lett., **85**, 1036 (2004).
2. CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. by D. M. Rowe. CRC Press, Boca Raton, FL. (1995) 701 p.
3. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. Phys. Rev. B. **56**, R12685 (1997-II).
4. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Trivandrum, India. (2002) 255 p.
5. А.И. Клындюк, Е.А Чижова. Неорган. материалы. **42**, 611 (2006).
6. Е.А. Чижова, А.И. Клындюк, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Л.В. Махнач, Е.В. Некрашевич. Весці НАНБ. Сер. хім. навук, 40 (2004).
7. Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982).
8. K. Park, K.U. Jang, H.-C. Kwon, J.-G. Kim, W.-S. Cho. J. All. And Comp, **419**, 213 (2006).
9. K. Iwasaki, H. Yamane, J. Takahashi, S. Kubota, T. Nagasaki, Y. Arita, Y. Nishi, T. Matsui, M. Shimada. J. Phys. Chem. Sol. **66**, 303 (2005).
10. M. Mikami, R. Funahashi. J. Solid State Chem. **178**, 1670 (2005).
11. R. Robert, L. Bocher, M. Trottmann, A. Reller, A. Weidenkaff. J. Solid State Chem. **179**, 3893 (2006).
12. J.E. Rodriguez, J. Lopez. Physica B. **387**, 143 (2007).