

Термоэлектрические свойства висмутсодержащих кобальтита кальция

И.В. Матукевич¹, А.И. Клындюк¹, Е.А. Тугова², Н.С. Красуца¹

¹ БГТУ, Минск, 220050, Свердлова, 13а

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: matsukevich515@rambler.ru

Слоистые кобальтиты обладают достаточно редким сочетанием свойств – одновременно высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S), а также низкой теплопроводностью. Это факт позволяет рассматривать данные материалы как перспективную основу для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков.

В данной работе синтезирована керамика состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.0 \leq x \leq 1.5$), изучены ее фазовый состав, микроструктура, а также в интервале температур 300-1100 К тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что однофазные твердые растворы $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ образуются при замещении до 10 мол. % кальция висмутом ($x \leq 0.3$). Образцы номинального состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.4 \leq x \leq 1.5$) являются не однофазными и состоят из твердого раствора $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$, слоистого кобальтита висмута-кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_9$, и оксида кобальта Co_3O_4 .

Микроструктура керамики на основе фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_9$ характеризуется гораздо более высокой степенью текстурирования по сравнению с однофазной (при $x \leq 0.3$) и фазово неоднородной (при $0.4 \leq x \leq 0.9$) керамикой на базе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Зависимости $\Delta I/I_0 = f(T)$ были линейными, следовательно, полученные кобальтиты кальция не претерпевают структурных фазовых переходов в исследуемом интервале температур. Коэффициент линейного теплового расширения керамики состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ составил $(1.1-1.3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Все исследованные в работе материалы являются полупроводниками p -типа ($\partial\sigma/\partial T > 0$, $S > 0$). Электропроводность твердых растворов $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) уменьшается с ростом содержания в них оксида висмута, а для неоднородной керамики ($0.4 \leq x \leq 1.0$) возрастает с ростом x , затем снова уменьшается при $1.0 < x \leq 1.5$. Такой сложный ход зависимости $\sigma = f(x)$ висмутсодержащих кобальтитов обусловлен различным фазовым и химическим составом этих материалов. Так, для твердых растворов замещение катионов Ca^{2+} катионами Bi^{3+} приводит к уменьшению концентрации носителей заряда, и, как следствие, к уменьшению электропроводности; увеличение σ при $0.4 \leq x \leq 1.0$ связано, вероятно, с улучшением спекасности керамики при образовании в ней второй фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_9$; увеличение содержания фазы Co_3O_4 обуславливает уменьшение электропроводности для $x > 1.0$.

Величина коэффициента термо-ЭДС всех исследованных образцов возрастает при увеличении температуры и с ростом x , причем наиболее заметный рост наблюдается при переходе от твердых растворов к композитам. Наибольшим значением фактора мощности характеризуется фазово неоднородная керамика состава номинального $\text{Ca}_{2.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{Ca}_2\text{BiCo}_4\text{O}_9$ ($P_{\max} \approx 243 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$ при температуре 1100 К).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-33-50134 мол. нр).