

10. Кашин А.С. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и исследование методом сканирующей электронной микроскопии / А.С. Кашин, В.П. Анаников // Изв. АН сер хим. – 2011. – № 12. – С. 2551–2556.
11. Analysis of heat transfer processes for sapphire growth by horizontal directed crystallization method / Yu.V. Klunnikova [et al.] // J. of Advanced Dielectrics – 2020. – V. 10, № 2. – P. 2060001.
12. Клуникова, Ю.В. Исследование термоупругих напряжений в пленках поликристаллического кремния на подложке сапфира, полученных плазохимическим осаждением / Ю.В. Клуникова, Е.Ю. Гусев // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2018. – № 2. – С. 16–25.
13. Malyukov S.P., Klunnikova Y.V. Complex investigations of sapphire crystals production /S.P. Malyukov, Yu.V. Klunnikova // Springer Proceedings in Physics. – 2014. – V. 152. – P. 55–69.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ НА БАЗЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Р. С. Латыпов, С. В. Шевченко

*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь, e-mail: klyndyuk@belstu.by*

Охарактеризованы композиционные термоэлектрики, полученные в системах $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-\text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ при помощи двухстадийного спекания. Показано, что двухстадийное спекание позволяет получить более плотную керамику с повышенной удельной электропроводностью, а создание в ней фазовой неоднородности приводит к возрастанию ее коэффициента термо-ЭДС, вследствие чего фактор мощности керамики увеличивается более чем в два раза по сравнению с материалами, получаемыми обычным твердофазным методом.

Ключевые слова: слоистый кобальтит кальция; оксидные термоэлектрики; фазовая неоднородность; двухстадийное спекание; фактор мощности.

COMPOSITE THERMOELECTRICS BASED ON THE LAYERED CALCIUM COBALTITE

A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova, R. S. Latypov, S. V. Shevchenko

*Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. I. Klyndyuk (klyndyuk@belstu.by)*

By means of two-step sintering the composite thermoelectrics in the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-\text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ systems were prepared and characterized. It is shown, that two-step sintering makes it possible to obtain more dense ceramics possessing larger values of electrical conductivity, and creation of phase inhomogeneity in it leads to an increase in its thermo-EMF coefficient, as a result of which the power factor of ceramics increases more than two times compared to the materials obtained by conventional solid-state reactions method.

Key words: layered calcium cobaltite; oxide thermoelectrics; phase inhomogeneity; two-step sintering; power factor.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит кальция является перспективным оксидным термоэлектриком p -типа для высокотемпературных приложений, поскольку характеризуется высокими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью, устойчив на воздухе и не содержит высокотоксичных и дорогостоящих компонентов [1]. Получаемая традиционным методом твердофазных реакций керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ имеет довольно высокую пористость, обуславливающую низкую механическую прочность и удельную электропроводность, что значительно ограничивает ее использование на практике.

Низкопористую керамику $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получают горячим прессованием [2, 3] или искровым плазменным спеканием [4, 5]. Эти методы требуют редкого и дорогостоящего оборудования. В качестве альтернативы в ряде работ [6, 7] предложены различные варианты двухстадийного метода спекания, на первой стадии которого при высоких (1373–1473 К) температурах происходит эффективное спекание продуктов перитектоидного распада $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (смеси твердых растворов $(\text{Ca},\text{Co})\text{O} + (\text{Co},\text{Ca})\text{O}$), на второй в результате длительного низкотемпературного ($T = 973$ К) отжига фазовый состав керамики восстанавливается – вновь образуется фаза $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Перспективным способом улучшения термоэлектрических (функциональных) свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция является создание в ней фазовой неоднородности за счет введения в шихту второй фазы [8, 9] либо самодопирования керамики выведением состава исходной шихты за пределы области гомогенности целевого продукта [3, 5, 10, 11].

С целью разработки новых оксидных термоэлектриков на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с улучшенными характеристиками нами твердофазным методом с последующим двухстадийным спеканием получены композиционные термоэлектрики в системе $\text{CaO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ и исследованы их микроструктура, электрофизические и термоэлектрические свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керамические образцы состава $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta}$ получали твердофазным методом из CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.), на воздухе при 1173 К в течение 12 ч по методике [3, 10]. Далее образцы измельчали в агатовой ступке, после подвергали повторному помолу и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые спекали на воздухе при 1473 К в течение 11 ч. Для восстановления фазового состава керамики, соответствующего диаграмме состояния [12], ее потом отжигали на воздухе при 973 К в течение 8 ч, а затем при 1173 К в течение 64 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером $4 \times 4 \times 2$ мм.

Плотность образцов (ρ_T) рассчитывали из уравнения $\rho_T = \sum \omega_i \rho_i$, где ω_i и ρ_i – массовые доли компонентов керамики и их рентгенографические плотности, которые для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и Co_3O_4 составляли 4,68 г/см³ [13], 4,498 г/см³ (PDF2 00–051–0311) и 6,056 г/см³ (PDF2 00–042–1467) соответственно. Кажущуюся плотность (ρ_K) керамики определяли по размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов вычисляли как $P = (1 - \rho_K/\rho_T) \cdot 100\%$.

Идентификацию образцов и определение параметров кристаллической структуры основной фазы – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – проводили при помощи рентгенофазового анализа

(РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CoK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Tensor 27). Микроструктуру и элементный состав образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), используя сканирующий электронный микроскоп Fei Company Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX. Электропроводность и термо-ЭДС спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [14] в направлении, перпендикулярном оси прессования. Кажущуюся энергию активации электропроводности образцов (E_A) рассчитывали из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, а величину фактора мощности (P) керамики находили при помощи соотношения $P = S^2 \cdot \sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам МРСА, состав образцов после термообработки, с учетом погрешности метода, соответствовал заданному номинальному составу шихты. Полученная керамика стехиометрического состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ была однофазной в пределах погрешности РФА. На дифрактограммах образцов (рис. 1а) с избытком оксида кобальта ($\text{Ca} : \text{Co} < 3 : 4$) либо оксида кальция ($\text{Ca} : \text{Co} > 3 : 4$), помимо выраженных рефлексов основной фазы – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, присутствовали рефлексы примесных фаз – Co_3O_4 и $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, соответственно. Параметры кристаллической структуры фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в образцах различного состава были близки и изменялись в пределах $a = 0,4829\text{--}0,4835$ нм, $b_1 = 0,4557\text{--}0,4566$ нм, $b_2 = 0,2829\text{--}0,2838$ нм, $c = 1,083\text{--}1,085$ нм, $\beta = 98,09\text{--}98,15^\circ$, что находится в хорошем согласии с литературными данными, согласно которым для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ $a = 0,48376(7)$ нм, $b_1 = 0,45565(6)$ нм, $b_2 = 0,28189(4)$ нм, $c = 1,0833(1)$ нм, $\beta = 98,06(1)^\circ$ [13].

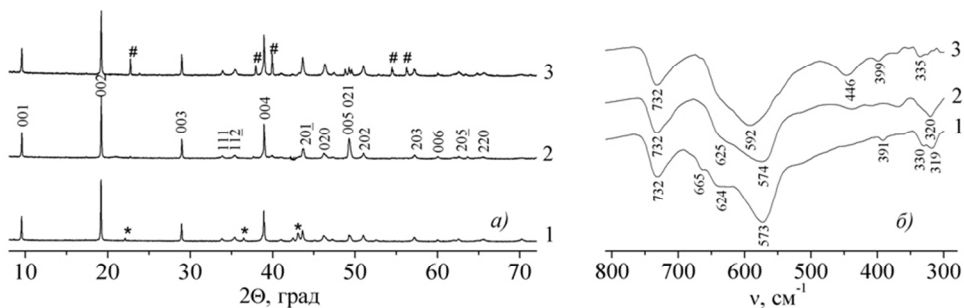


Рисунок 1. – Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков состава $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9,8}$ (1), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9,8}$ (2) и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9,8}$ (3).

На дифрактограмме 2 отмечены индексы Миллера фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9,8}$. Индексами * и # отмечены рефлексы фаз Co_3O_4 и $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Спектры ИК-поглощения порошков (рис. 1, б) содержали полосы поглощения с экстремумами при $320\text{--}335$ cm^{-1} (ν_1), $573\text{--}592$ cm^{-1} (ν_2), $624\text{--}638$ cm^{-1} (ν_3) и 732 cm^{-1} (ν_4), связанные с валентными ($\nu_2\text{--}\nu_4$) и деформационным (ν_1) колебаниям связей $\text{Co}\text{--}\text{O}$ ($\nu_1\text{--}\nu_3$) и $\text{Ca}\text{--}\text{O}$ (ν_4) в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [4]. Спектры ИК-поглощения образцов с избытком оксида кобальта ($\text{Ca} : \text{Co} < 3 : 4$) содержали дополнительные полосы поглощения с экстремумами при $307\text{--}319$ cm^{-1} (ν_5) и 391 cm^{-1} (ν_6), отвечающие валентным (ν_5) и де-

формационным колебаниям связей Co–O (ν_6) в оксиде кобальта Co_3O_4 [15], а с недостатком оксида кобальта ($\text{Ca} : \text{Co} > 3 : 4$) – полосу с экстремумом при $446\text{--}451\text{ см}^{-1}$ (ν_7), отвечающие валентным колебаниям связей Ca–O в фазе $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [16].

Полученная в работе керамика имела характерную для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ микроструктуру и состояла из пластин размером $5\text{--}10\text{ мкм}$ и толщиной около 200 нм , частично собранных в стопки. Результаты СЭМ и МРСА находятся в хорошем согласии с данными РФА и ИК-спектроскопии поглощения и подтверждают ожидаемый (таблица) фазовый состав керамики.

Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах $3,98\text{--}4,43\text{ г/см}^3$, что соответствует пористости $6,0\text{--}14,6\%$ (таблица). Пористость полученной путем двухстадийного спекания керамики и керамики, получаемой методами горячего прессования или искрового плазменного спекания [2–5], близки, что подтверждает эффективность метода. Однофазная керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ имела наименьшую пористость, которая возрастала в случае композиционных термоэлектриков. Согласно результатам настоящей работы, спекаемость керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ухудшается при создании в ней фазовой неоднородности, что согласуется с данными [3, 8].

Таблица

Значения кажущейся плотности (ρ_k), пористости (Π) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) композиционных термоэлектриков в системах $(1-x)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}\text{--}x\text{Co}_3\text{O}_4$ и $(1-y)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}\text{--}y\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Образец	x	y	$\rho_k, \text{ г/см}^3$	$\Pi, \%$	$E_A, \text{ эВ}$	
					$T < T^*$	$T^* < T$
$\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	0,25	–	4,37	10,3	0,045	0,136
$\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	0,17	–	4,43	7,7	0,039	0,123
$\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	0,09	–	4,05	14,6	0,038	0,115
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	0,00	0,00	4,40	6,0	0,039	0,104
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$	–	0,10	3,98	14,6	0,038	0,086
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$	–	0,20	4,17	10,3	0,041	0,103
$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta}$	–	0,30	4,27	8,0	0,040	0,106

При температурах, близких к комнатной, электропроводность керамики носила слабо выраженный металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), который вблизи $450\text{--}500\text{ К}$ (T^*) изменялся на полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$) (рис. 2а) ввиду фазового перехода металл–полупроводник [17]. Значения кажущейся энергии активации электропроводности керамики ниже и выше T^* изменялись в пределах $0,038\text{--}0,045\text{ эВ}$ и $0,086\text{--}0,136\text{ эВ}$ соответственно (таблица) и были близки к значениям $0,031\text{--}0,042\text{ эВ}$ ($T < T^*$) и $0,083\text{--}0,091\text{ эВ}$ ($T^* < T$), найденным авторами [17] для керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, что указывает на общий механизм электропроводности, определяющейся переносом заряда в пределах основной фазы – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Значения σ композитов системы $(1-y)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}\text{--}y\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и однофазной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ были близки, а для композитов системы $(1-x)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}\text{--}x\text{Co}_3\text{O}_4$ величина σ значительно уменьшалась с ростом содержания в них Co_3O_4 (рис. 2з), причем удельная электропроводность керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной двухстадийным спеканием ($\sigma \sim 50\text{--}65\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (рис. 2, а)), была

значительно выше, чем для керамики, получаемой обычным твердофазным методом ($\sigma \sim 25\text{--}30 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [10]), что обусловлено ее более низкой пористостью.

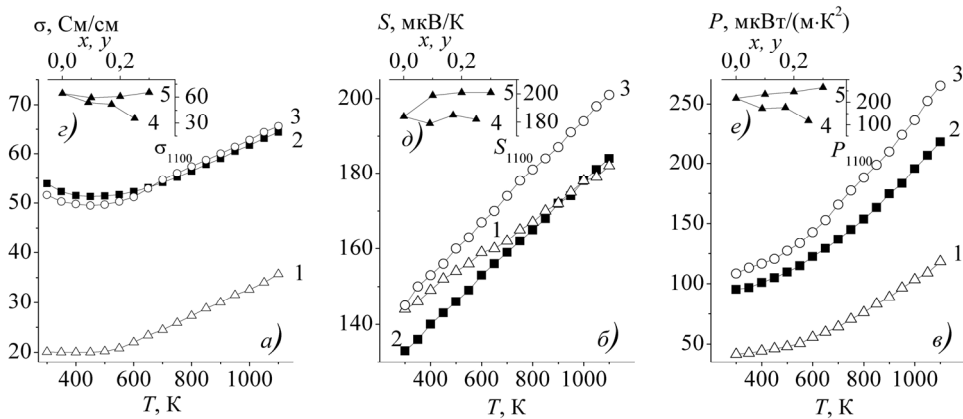


Рисунок 2. – Температурные (а–в) и концентрационные (г–е) зависимости удельной электропроводности (σ) (а, г), коэффициента термо-ЭДС (S) (б, д) и фактора мощности (P) (в, е) керамики состава $\text{Ca}_{2,4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2) $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta}$ (3) и в системах $(1-x)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{Co}_3\text{O}_4$ (4), $(1-y)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-y\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (5)

Знак коэффициента термо-ЭДС изученных материалов был положительным ($S > 0$), из чего можно заключить, что основными носителями заряда в них являются «дырки», а сами они представляют собой проводники p -типа (рис. 2, б). Величина S керамики увеличивалась с ростом температуры и для композиционных термоэлектриков, в целом, была выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 2б,д), из чего следует, что создание в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности при введении в нее менее проводящих фаз – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ или Co_3O_4 – позволяет увеличить ее коэффициент термо-ЭДС.

Фактор мощности исследованных термоэлектриков возрастал при увеличении температуры и при возрастании в них соотношения $\text{Ca} : \text{Co}$ (рис. 2в, е), что обусловлено повышенными значениями удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС композиционной керамики системы $(1-y)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-y\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Максимальное значение фактора мощности ($P_{1100} = 265 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) наблюдали для гетерогенной керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta}$ ($0,7\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 0,3\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$), что на 20% больше, чем для гомогенной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($P_{1100} = 218 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$), полученной тем же способом и в 2,65 раза больше, чем фактор мощности высокопористой керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной традиционным твердофазным методом ($P_{1100} = 100 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при $\Pi = 47\%$ [10]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом с помощью двухстадийного спекания получены композиционные термоэлектрики на базе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, содержащие в качестве примесных фаз $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ либо Co_3O_4 , изучены их микроструктура, электротранспортные и термоэлектрические свойства. Найдено, что этот метод позволяет получить плотную керамику ($\Pi = 6\text{--}15\%$) на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, спекаемость которой несколько ухудшается при создании в ней фазовой неоднородности. Удельная электропроводность, коэффициент термо-ЭДС и фактор мощности керамики системы $(1-y)\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-y\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ увеличиваются с ростом y . Максимальный фактор мощности демонстрирует композиционный термоэлектрик $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,4}\text{O}_{9+\delta} - 265 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при $T = 1100 \text{ К}$, что на 20 % выше, чем для однофазного слоистого кобальтита кальция, полученного двухстадийным спеканием ($P_{1100} = 218 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) и более, чем в два с половиной раза превышает фактор мощности высокопористой керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\Pi = 47\%$), полученной обычным твердофазным способом ($P_{1100} = 100 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$).

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.55 «Разработка и исследование композиционных термоэлектриков на основе слоистого кобальтита кальция»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. by K. Koumoto K., I. Terasaki, N. Murayama N. – Trivandrum: India, 2002. – 255 p.
2. Katsuyama, S. Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties / S. Katsuyama, Y. Takiguchi, M. Ito // J. Mater. Sci. – 2008. – V. 43. – P. 3553–3559.
3. Термоэлектрические свойства фазово-неоднородной керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом горячего прессования / А.И. Клындюк [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2020. – Т. 93, № 8. – С. 1091–1097.
4. Zhang, Y. Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics by Spark Plasma Sintering / Y. Zhang, J. Zhang // J. Mater. Process. Technol. – 2008. – V. 208. – P. 70–74.
5. Influence of processing on stability, microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ / N. Kanas [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2018. – V. 38, № 4. – P. 1592–1599.
6. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – V. 33. – P. 1747–1754.
7. High thermoelectric performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics with duplex structure fabricated via two-step pressureless sintering / Z. Shi [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2020. – V. 31. – P. 2938–2948.
8. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{--Co}_3\text{O}_4$ composites / F. Delorme [et al.] // Ceram. Int. – 2015. – V. 41, № 8. – P. 10038–10043.
9. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2020. – V. 13. – P. 1060 (21 pp.).
10. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И.В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т. 88, Вып. 8. – С. 1117–1123.
11. Thermoelectric Properties of Inhomogeneous Ceramics Based on the Layered Calcium Cobaltate / A. Klyndyuk [et al.] // Univ. J. Mater. Sci. – 2019. – V. 7, № 4. – P. 43–53.

12. Woermann, E. Phase Equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32. – P. 1455–1459.
13. Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / A.C. Masset [et al.] // Phys. Rev. – B. 2000–I. – V. 62, № 1. – P. 166–175.
14. Клындюк, А.И. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы $\text{BiFeO}_3\text{--NdMnO}_3$ / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 322–327.
15. Клындюк, А.И. Синтез и термоэлектрические свойства керамики на основе оксида $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ / А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, Е.А. Чижова // Физ. хим. стекла. – 2018. – Т. 44, № 2. – С. 128–137.
16. Effect of erbium substitution on thermoelectric properties of complex oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ at high temperatures / D Lu [et al.] // J. Rare Earths. – 2008. – V. 26, № 2. – P. 168–172.
17. High-temperature electrical transport behaviors in textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based polycrystalline ceramics / Y.–H. Lin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – P. 072107 (4 pp.).

СТРУКТУРА И ТЕРМОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК АНТИМОНИДА ИНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

**Е. А. Колесникова¹, В. В. Углов¹, А. П. Драпезо²,
А. К. Кулешов¹, Д. П. Русальский¹**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь, e-mail: kolesnikova.ar@gmail.com*

²⁾ *ООО «Научно-технический центр Вист групп сенсор», ул. Новаторская, 2Б,
220053, Минск, Беларусь, e-mail: vgs-05@mail.ru*

В работе рассматриваются структурные изменения и терморезистивные свойства плёнок антимонида индия на монокристаллических подложках арсенида галлия, полученных методом взрывного термического испарения, в зависимости от температуры осаждения. Было установлено, что тонкая плёнка антимонида индия, температура осаждения которой составляет 430–440 °С, имеет наибольшее значение температурного коэффициента сопротивления. Из плёнок, полученных в установленном интервале температур, были изготовлены опытные образцы тонкоплёночных терморезисторов со следующими характеристиками: номинальное сопротивление $R_{25} = (804 \pm 0,12)$ Ом; температурный коэффициент сопротивления $\alpha = (-1,23 \pm 0,02) \%K^{-1}$; коэффициент температурной чувствительности $B = (1090 \pm 20) K$.

Ключевые слова: антимонид индия; тонкие плёнки; взрывное испарение; терморезистор.

STRUCTURE AND THERMALRESISTANT PROPERTIES OF INDIA ANTIMONIDE FILMS OBTAINED BY EXPLOSIVE THERMAL EVAPORATION

E. A. Kolesnikova¹, V. V. Uglov¹, A. P. Drapezo², A. K. Kuleshov¹, D. P. Rusalsky¹

¹⁾ *Belarusian State University, Independence Ave., 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *ООО "Scientific and technical center Vist group sensor", st. Novatorskaya, 2B, 220053, Minsk, Belarus
Corresponding author: E. A. Kolesnikova (kolesnikova.ar@gmail.com)*