

образцов и их термо-ЭДС уменьшаются, а электропроводность увеличивается при замещении кобальта медью. Наибольшим значением фактора мощности характеризуется твердый раствор  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$  – 615 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) при 1100 К.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

### Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India. 2002.
2. Liu P., Chen G., Cui Y. et al. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 2308–2312.
3. Красуцкая Н. С., Клындюк А. И., Евсеева Л. Е., Танаева С. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук 2012. № 1. С. 11–15.
4. Terasaki I., Tsukada I., Iguchi Y. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 195106 (7 pages).
5. Park K., Jang K. U., Kwon J.-G. et al. // J. Alloys & Comp. 2006. Vol. 419. P. 213–219.
6. Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Дятлова Е. М. // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 99–102.
7. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76–84.
8. Fouassier C., Matejka G., Reau J.-M. et al. // J. of Solid State Chem. 1973. Vol. 6. P. 532–537.
9. Premila M., Bharathi A., Gayathri N. et al. // Pramana – J. of Physics. 2006. Vol. 67. N 1. P. 153–162.

N. S. KRASUTSKAYA, N. S. DUDKO

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$ ( $x = 0,55; 0,89; 0,00 \leq y \leq 0,20$ ) SOLID SOLUTIONS

#### Summary

The  $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_2$  ( $x = 0,55; 0,89; 0,00 \leq y \leq 0,20$ ) ceramics by means of solid-state reactions method had been synthesized and their crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF had been investigated. The oxides prepared have structure of hexagonal  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  and are *p*-type conductors with metallic conductivity character. Substitution of cobalt by copper leads to the samples unit cell decreasing, electrical conductivity increasing and thermo-EMF decreasing. Maximal value of the power factor the  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$  solid solution demonstrates – 615  $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  at 1100 K.

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

И. В. МАЦУКЕВИЧ

### СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Разработка новых термоэлектрических материалов, способных заменить дорогостоящие и малоустойчивые на воздухе при высоких температурах классические термоэлектрики на основе халькогенидов сурьмы, свинца и висмута, является одной из актуальных задач современной науки и техники. В качестве перспективной основы для получения эффективных высокотемпературных термоэлектриков рассматривается слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , характеризующийся высокими значениями фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности, относительно низкой стоимостью и устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода [1]. Термоэлектрические свойства этого оксида могут быть улучшены при частичном замещении катионов кальция катионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [2–4], а катионов кобальта катионами других переходных металлов, в том числе железа [5]. Известно, что использование альтернативных твердофазному «мягких» методов синтеза позволяет получать оксидную керамику с улучшенными характеристиками, в связи с чем разработка методов химической модификации  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  при помощи таких методов синтеза представляет значительный научный и практический интерес.

В данной работе цитратным методом синтезированы твердые растворы  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,05, 0,15$ ), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС.

Для синтеза керамических образцов состава  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  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  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Yb}$ ) (х. ч.),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (ДиО-3) 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),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (х. ч.) ( $C_4 = 0,67$  М) и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (ч.) ( $C_5 = 0,5$  М), которые смешивали в объемных отношениях  $V_1 : V_2 : V_3 : V_5 = 2,8 : 0,2 : 3 : 15$  и  $V_1 : V_3 : V_4 : V_5 = 3 : (4-x) : x : 15$  соответственно. Полученные растворы упаривали при температуре 343 К до образования вязкого фиолетового геля, который высушивали при 383–393 К на электроплитке до образования карамелеобразной массы. Массу 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.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}\alpha$  – излучение) и ИК спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{эксп}}$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Пористость ( $\Pi$ ) спеченной керамики определяли по формуле  $\Pi = (1 - \rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$ , где  $\rho_{\text{рент}}$  – рентгенографическая плотность образцов. Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) спеченных керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в работах [6, 7]. Экспериментальные значения  $\sigma$  керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [6, 8]. Фактор мощности ( $P$ ) керамики находили по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ . Значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР,  $\alpha$ ) и кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) образцов находили из линейных участков зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$  и  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  соответственно.

После завершения синтеза образцы кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердых растворов  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,05, 0,15$ ) были однофазными в пределах погрешности РФА и имели структуру слоистого кобальтита кальция [9] (рис. 1, кривые 1–5). Параметры элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  заметно увеличиваются при замещении кальция РЗЭ подгруппы лантана ( $\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ) и незначительно возрастают при замещении кальция РЗЭ подгруппы иттрия ( $\text{Dy}, \text{Yb}$ ); замещение кобальта железом приводит к увеличению размеров элементарной ячейки фаз  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ , что согласуется с размерами замещаемого и замещающего катионов (согласно [10] для катионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при к. ч. = 6 в высокоспиновом состоянии ионные радиусы составляют 0,063 и 0,064 нм соответственно) (таблица). ИК спектры поглощения порошков  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  содержали две выраженные полосы поглощения с экстремумами при  $\nu_1 = 563\text{--}569 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 727\text{--}729 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кривые 6–10), соответствующие валентным колебаниям связей  $\text{Co-O}$  ( $\nu_1$ ) и  $\text{Ca-O}$  ( $\nu_2$ ) в структуре этих оксидов [11]. Положение полосы  $\nu_2$  кобальтитов  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ , в пределах погрешности эксперимента, не изменялось при частичном замещении кальция РЗЭ и кобальта железом, полоса же  $\nu_1$  смещалась в сторону больших частот. Таким образом, изовалентное замещение катионов  $\text{Co}^{3+}$  катионами

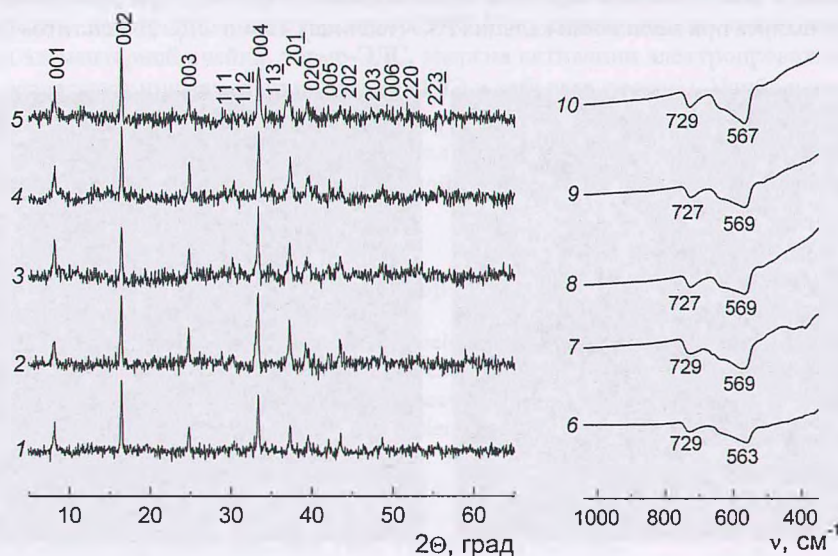


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (1–5) и ИК-спектры поглощения (6–10) порошков состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1, 6),  $\text{Ca}_{2,8}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (2, 7),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (3, 8),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Yb}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (4, 9),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  (5, 10)

$\text{Fe}^{3+}$ , как и гетеровалентное замещение катиона  $\text{Ca}^{2+}$  катионами РЗЭ  $\text{Ln}^{3+}$  приводит к увеличению энергии кобальт-кислородных взаимодействий в структуре образующихся при этом сложных оксидов.

Кристаллиты керамики имели форму пластин со средними размерами  $2,5 \times 1,7 \times 0,5$  мкм для кобальтита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 2, а) и  $1,9 \times 1,2 \times 0,25$  мкм для твердого раствора  $\text{Ca}_{2,8}\text{Yb}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 2, б), при этом пластины широкой стороной были ориентированы, главным образом, перпендикулярно оси прессования. Как видно из рис. 2, частичное замещение кальция иттербием приводит к уменьшению размеров кристаллитов.

**Значения параметров кристаллической структуры ( $a, b_1, b_2, c, \beta, V, b_1/b_2$ ), коэффициента линейного термического расширения ( $\alpha$ ), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) и кажущейся плотности ( $\rho$ ) керамики на основе слоистого кобальтита кальция**

Состав	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$					$\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$	
		$\text{Ln} = \text{La}$	$\text{Ln} = \text{Pr}$	$\text{Ln} = \text{Sm}$	$\text{Ln} = \text{Dy}$	$\text{Ln} = \text{Yb}$	$x = 0,05$	$x = 0,15$
$a$ , нм	0,4830(7)	0,4879(6)	0,4836(7)	0,4873(5)	0,4855(7)	0,4828(7)	0,4857(7)	0,4868(5)
$b_1$ , нм	0,4562(8)	0,4562(7)	0,4577(8)	0,4549(6)	0,4561(7)	0,4559(9)	0,4560(5)	0,4557(5)
$b_2$ , нм	0,2812(6)	0,2817(9)	0,2835(9)	0,2812(9)	0,283(1)	0,281(1)	0,2843(6)	0,2843(6)
$c$ , нм	1,085(1)	1,093(1)	1,090(1)	1,090(1)	1,084(1)	1,094(1)	1,088(1)	1,089(1)
$\beta$ , °	98,28(8)	99,44(7)	98,22(8)	99,56(6)	98,75(7)	98,49(9)	99,97(8)	100,28(4)
$V$ , нм <sup>3</sup>	0,2365(10)	0,2400(9)	0,2370(9)	0,2383(8)	0,2373(9)	0,2380(9)	0,2373(5)	0,2378(6)
$b_1/b_2$	1,622	1,619	1,614	1,618	1,612	1,622	1,604	1,603
$\alpha \times 10^5$ , К <sup>-1</sup>	1,28	1,23	1,22	1,17	1,29	1,25	1,21	1,20
$E_A$ , эВ	0,065	0,075	0,086	0,095	0,094	0,073	0,067	0,068
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3,18	2,94	2,96	3,07	3,09	2,93	2,81	3,09

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  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  не претерпевают структурных фазовых переходов. КЛТР твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (за исключением  $\text{Ln} = \text{Dy}$ ) немного снижается по сравнению с незамещенной фазой  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (таблица), что обусловлено увеличением энергии металлокислородных взаимодействий в структуре этих фаз при частичном замещении катионов  $\text{Ca}^{2+}$  катионами  $\text{Ln}^{3+}$  или катионов  $\text{Co}^{3+}$  катионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Кобальтиты  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  являются полупроводниками  $p$ -типа ( $\partial\sigma/\partial T > 0, S > 0$ , рис. 3, а, б, г, д), характер проводимости которых в интервале температур 800–1000 К изменялся от полупроводникового к металлическому (рис. 3, а, г), что обусловлено частичным восстановлением образцов за счет выделения кислорода из их объема в окружающую среду. Электропроводность твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  была ниже, чем для незамещенной фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Значения кажущейся энергии активации электропроводности исследованной керамики незначительно возрастали при замещении кобальта железом и сильно увеличивались при замещении кальция РЗЭ (таблица). Термо-ЭДС кобальтитов  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

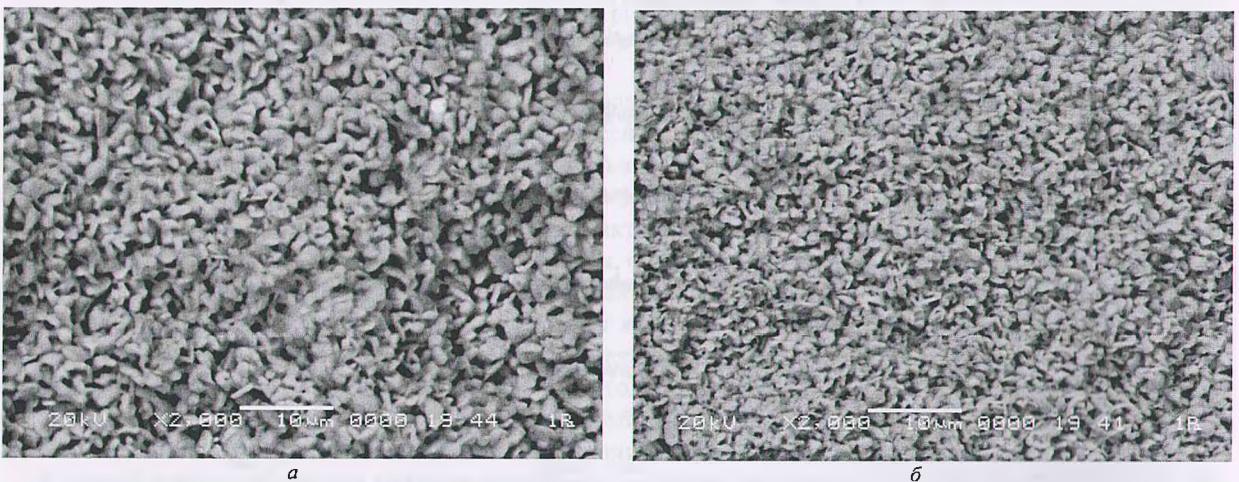


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов (перпендикулярно оси прессования) слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (а) и твердого раствора на его основе  $\text{Ca}_{2,8}\text{Yb}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (б)

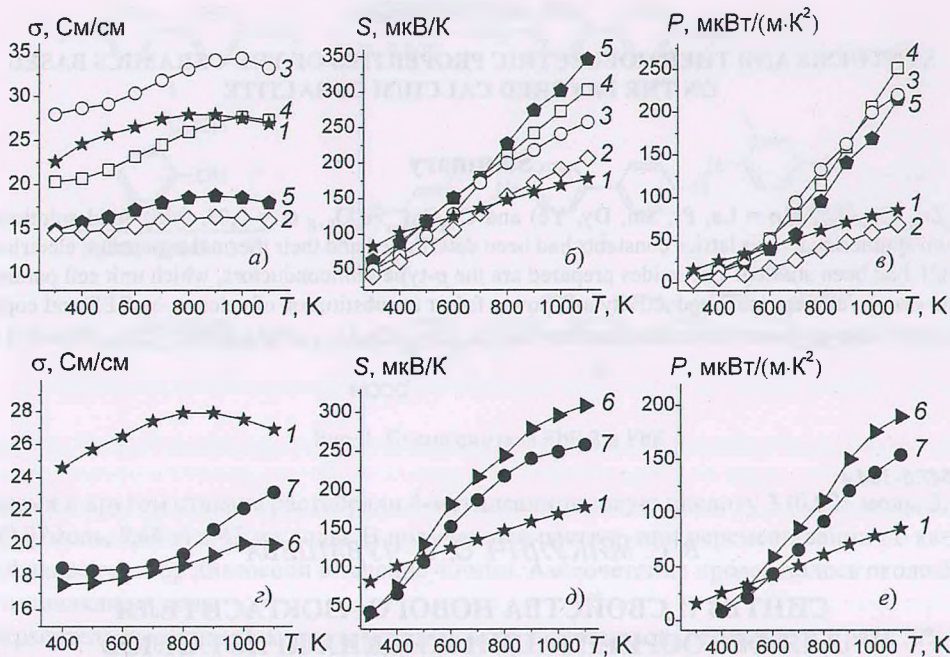


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) (а, з), термо-ЭДС ( $S$ ) (б, д) и фактора мощности ( $P$ ) (в, е) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1),  $\text{Ca}_{2,8}\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (2),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (3),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (4),  $\text{Ca}_{2,8}\text{Yb}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (5),  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{9+\delta}$  (6) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  (7)

и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  увеличивалась с ростом температуры и для всех исследованных твердых растворов была выше, чем для незамещенной фазы (рис. 3, б, д); из последнего можно заключить, что как изовалентное замещение катионов  $\text{Co}^{3+}$  катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , так и гетеровалентное замещение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  катионами  $\text{Ln}^{3+}$  приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда – «дырок» – в этих фазах. Сделанное заключение согласуется с антибатным характером концентрационных зависимостей электрофизических свойств твердых растворов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$ , для которых  $\partial S/\partial x_{\text{Fe}} < 0$ , а  $\partial \sigma/\partial x_{\text{Fe}} > 0$ . Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и при  $T > 700\text{K}$  были в 1,5–3 раза выше, чем для незамещенной фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (рис. 3, в, е), при этом наибольшее значение  $P$  демонстрировал твердый раствор  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – 251 мВт/(м·К<sup>2</sup>) при  $T = 1100\text{K}$ , что, главным образом, обусловлено высокими значениями его термо-ЭДС.

Таким образом, в работе цитратным методом получена керамика составов  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,15$ ), изучены ее кристаллическая структура и микроструктура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Полученные оксиды являются полупроводниками  $p$ -типа, размеры элементарной ячейки, термо-ЭДС, энергия активации электропроводности и фактор мощности которых возрастают при замещении кальция РЗЭ и кобальта железом. Наибольшее значение фактора мощности демонстрирует керамика состава  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – 251 мВт/(м·К<sup>2</sup>) при температуре 1100 К.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02).

## Литература

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost // Trivandrum. India. 2002.
2. Liu H. Q., Song Y., Zhang S. N. et al. // J. of Phys. and Chem. of Solids. 2009. Vol. 70. P. 600–603.
3. Prevel M., Perez O., Noudem J. G. // Solid State Sciences. 2007. Vol. 9. P. 231–235.
4. Zhang F. P., Zhang X., Lu Q. M. et al. // Solid State Sciences. 2011. Vol. 13. P. 1443–1447.
5. Wang Y., Sui Y., Ren P. et al. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1155–1163.
6. Клындюк А. И., Чиждова Е. А. // Неорган. матер. 2006. Т. 42. N 5. С. 611–622.
7. Клындюк А. И., Чиждова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. // Термoelectricчество. 2009. № 3. С. 76–84.
8. Tripathi A. K., Lal H. B. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. N 2. P. 233–242.
9. Masett A. C., Michel C., Maignan A. et al. // Phys. Rev. B. 2000–I. Vol. 62. N. 1. P. 166–175.
10. Shannon R. D., Prewitt R. D. // Acta Crystallogr. 1969. Vol. 25B. Pt. 5. P. 946–960.
11. Xu J., Wei C., Jia K. // J. of Alloys and Comp. 2010. Vol. 500. P. 227–230.

## SYNTHESIS AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE CERAMICS BASED ON THE LAYERED CALCIUM COBALTITE

## Summary

The  $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) and  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0,05, 0,15$ ) solid solutions using citrate method had been synthesized, their lattice constants had been determined and their thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF had been studied. The oxides prepared are the  $p$ -type semiconductors, which unit cell parameters, thermo-EMF, activation energy of electrical conductivity and power factor at substitution of calcium by REE and copper by iron are increased. Maximal value of power factor demonstrates the  $\text{Ca}_{2.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  solid solution –  $251 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  at 1100 K.

УДК 532.783:547.6-304.4

В. С. МИКУЛИЧ, О. О. ЧУВАШЕВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО АЗОКРАСИТЕЛЯ  
ДЛЯ ФОТООРИЕНТАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

**Введение.** Известно, что одним из ключевых элементов многокомпонентной тонкопленочной структуры ЖК-дисплея является анизотропная тонкая пленка – ориентант, поверхность которой находится в контакте с жидким кристаллом (ЖК) и ориентирует его директор. Ранее такие анизотропные материалы получали механическим натиранием тонкого слоя полимера на подложке, но такая технология создания ориентирующих поверхностей сопровождается рядом недостатков: образование механических деформаций в пленке, пыли, накапливания статического электричества на поверхности. Все это ухудшает качество получаемых устройств: снижается угол обзора, контрастность, качество изображения [1]. Перечисленные недостатки являются атрибутом применяемой контактной технологии ориентации ЖК и могут быть полностью исключены при применении альтернативного способа – технологии фотоориентации.

Фотоориентация – это бесконтактный процесс создания анизотропной структуры в пленке под действием поляризованного света. Особый интерес представляют фотоориентируемые азокрасители, так как они обладают обратимыми свойствами фотоориентации, что делает возможным использовать их в различных устройствах [2].

Нами были синтезированы и исследованы новые азокрасители, которые могут быть использованы для технологии фотоориентации.

## Экспериментальная часть

**Материалы и оборудование.** Бензидин (х. ч.), 4-метилсалициловая кислота (Sigma-Aldrich), а также остальные реактивы и растворители использованы без дополнительной очистки.

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР синтезированных соединений записаны в  $\text{dms}_o d_6$  на приборе Bruker Advance 500 с рабочей частотой 500 МГц. Химические сдвиги измеряли по шкале дельта относительно сигнала остаточных протонов в дейтерированном ДМСО ( $\delta = 2,50$  м. д.). ИК-спектры были записаны на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27, Германия. Спектры поглощения измеряли на приборе Ocean Optics HR400CG-UV-NIR, США.

**Синтез красителей.** Рис. 1 показывает синтетическую схему красителей и их структуры. Азокрасители были получены по стандартной методике, как описано в литературе [3].

**Получение 4,4'-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат-6-метил)финилазо]-дифенила калия (FbF-2).** При интенсивном перемешивании в воду объемом 4 мл приливали концентрированную соляную кислоту (0,06 моль, 4,8 мл), вносили бензидин 1 (0,01 моль, 1,84 г) и данную смесь перемешивали до образования однородной суспензии, к которой приливали кипящую воду до полного растворения бензидина. Охладив полученный раствор до  $-5^\circ\text{C}$ , при интенсивном перемешивании вносили в течение 10 с под поверхность реакционной смеси 4 мл раствора  $\text{KNO}_2$  (0,02 моль, 1,7 г) и раствор перемешивали еще 1,5 ч при температуре не выше  $+5^\circ\text{C}$ .