

тем туннельного эффекта Фаулера-Нордгейма, то ток зависит только от величины электрического поля. Для выявления наличия этого механизма проводимости ВАХ представляют в системе координат $\ln j/E$ от $1/\sqrt{E}$.

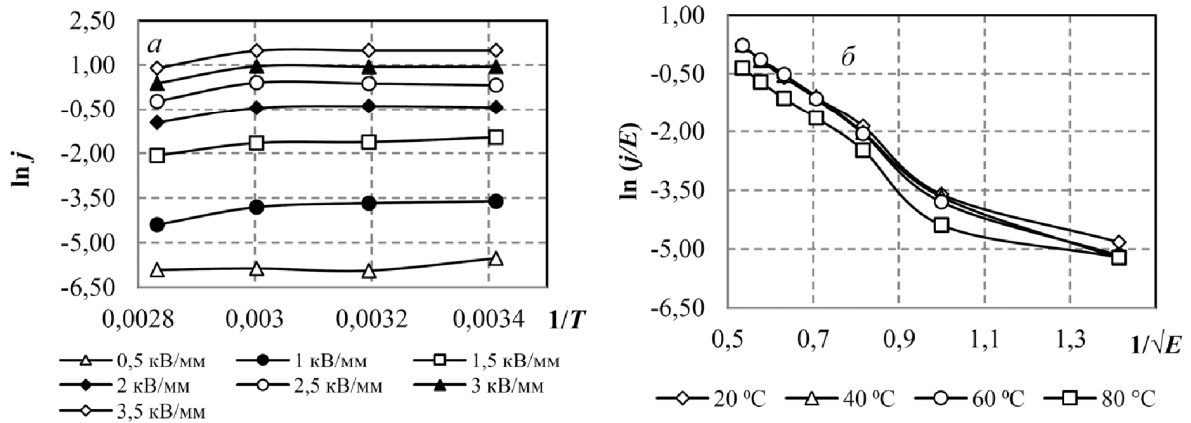


Рисунок 4. ВАХ ЭРМ в координатах Аррейниуса (а) и Фаулера-Нордгейма (б)

В этой системе координат ВАХ образца ЭРМ аппроксимируются линейной зависимостью в электрическом поле напряженностью $E \geq 1,5$ кВ/мм (рис. 4, б), что дает возможность предположить, что проводимость вызвана туннелированием Фаулера-Нордгейма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что токи утечки ЭРМ, содержащего частицы алюмоникелата стронция с перовскитоподобной структурой, возникают при температурном воздействии и напряженности электрического поля от 1,5 кВ/мм. Определено, что возникновению токов утечки способствуют следующие механизмы проводимости: эффект Пула-Френкеля, полевая эмиссия с ловушек, туннелирование Фаулера-Нордгейма, ТОПЗ, эмиссия Шоттки, что характерно для полупроводниковых материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
2. Аскеров, Б. М. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б. М. Аскеров. – М. : Наука, 1985. – 320 с.
3. Sze, S. M. Semiconductor devices, physics and technology / S. M. Sze. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2002. – 574 p.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА НАТРИЯ

Н. С. Красуцкая, А. И. Клындюк

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

Твердофазным методом получены и охарактеризованы оксидные термоэлектрики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$). Показано, что частичное замещение в $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ кобальта другими металлами позволяет значительно улучшить функциональные характеристики этой фазы. Так, показатель термоэлектрической добротности твердого раствора

$\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ по сравнению с базовой фазой возрастает в 5–40 раз и при 1100 К достигает значения 1.2, что позволяет рекомендовать его для практического использования в высокотемпературных термоэлектрогенераторах.

Ключевые слова: слоистый кобальтит натрия; оксидные термоэлектрики; твердые растворы; фактор мощности; показатель термоэлектрической добротности.

THERMOELECTRIC CERAMICS BASED ON THE LAYERED SODIUM COBALTITE

N. S. Krasutskaya, A. I. Klyndyuk

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

Using solid-state reactions method the $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$) oxide thermoelectrics were prepared and characterized. It was shown, that partial substitution in $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ of cobalt by other metals let us to essentially improve thermoelectric characteristics of this phase. So, thermoelectric figure-of-merit of $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ solid solution comparing to the base phase increases 5–40 times and reaches at 1100 K value of 1.2, which allows to recommend it to the practical usage in the high-temperature thermoelectrogenerators.

Key words: layered sodium calcium cobaltite; oxide thermoelectrics; solid solutions; power factor; figure-of-merit.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит натрия (Na_xCoO_2) обладает уникальным комплексом физико-химических свойств (высокие значения электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S), низкая теплопроводность (λ), высокая скорость обратимой интеркаляции–деинтеркаляции натрия и др.), что позволяет рассматривать его как перспективную основу для материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) и др. [1,2]. Характеристики этого двойного оксида сильно зависят от содержания в нем натрия [3,4] и могут быть существенно улучшены при частичном замещении ионов кобальта ионами переходных или тяжелых металлов [5,6].

С целью разработки новых оксидных термоэлектриков с повышенными функциональными характеристиками в настоящей работе было изучено влияние частичного замещения кобальта в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ хромом и вольфрамом на кристаллическую структуру, микроструктуру, теплофизические, электротранспортные и термоэлектрические характеристики образующихся при этом твердых растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керамические образцы состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$) синтезировали методом твердофазных реакций из Na_2CO_3 (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), Cr_2O_3 (ч.д.а.) и WO_3 (ч.) на воздухе при 1133 К в течение 12 ч по методике [4,7]. После этого образцы измельчали в агатовой ступке и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм и таблетки диаметром 9 и 15 мм и высотой 2–3 мм, которые спекали на воздухе при 1173–1203 К в течение 12 ч.

Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики определяли по размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов вычисляли как $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_T) \cdot 100\%$, где ρ_T – рентгенографическая плотность образцов. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CoK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр NEXUS ThermoNicolet). Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM–5610 LV.

Электропроводность, термо-ЭДС и температуропроводность (η) спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [4]. Теплопроводность образцов находили по формуле $\lambda = \eta \cdot \rho_k \cdot C_p$, где C_p – удельная теплоемкость, значения фактора мощности (P) и показателя ее термоэлектрической добротности (ZT) керамики вычисляли как $P = S^2 \cdot \sigma$, $ZT = (P \cdot T)/\lambda$. На основании экспериментальных данных по методикам [8, 9] были рассчитаны значения взвешенной подвижности (μ_p) и концентрации (p) основных носителей заряда («дырок») в $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, а также величины электронного фактора добротности (B_E) и фактора добротности (B) этих фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После завершения синтеза, согласно результатам РФА, образцы были однофазными и имели структуру слоистого кобальтита натрия [10] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.2831\text{--}0.2921$ нм, $c = 1.094\text{--}1.116$ нм, что хорошо согласуется литературными данными [10].

Кажущаяся плотность синтезированной керамики изменялась в пределах 3.48–3.92 г/см³, уменьшаясь при замещении кобальта хромом и возрастая при замещении кобальта вольфрамом, при этом значения пористости замещенных кобальтитов и базовой фазы были близки. Зерна полученной керамики $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ были анизометричными и представляли собой пластинки толщиной 0.5–3 мкм и шириной 5–15 мкм, форма которых была близка к шестиугольной, что характерно для гексагональных кобальтитов натрия.

Согласно данным РФА, размер кристаллитов (определенный по величине областей когерентного рассеяния) слоистых оксидов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ составлял 51–71 нм, что свидетельствует о том, что зерна керамики были поликристаллическими и содержали порядка $10^6\text{--}10^7$ кристаллитов каждое.

Как видно из рис. 1, a , электропроводность $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ и его производных $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{O}_2$ носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), который при повышении температуры изменяется на полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$), что может быть связано с изменением характера распределения ионов натрия между $[\text{CoO}_2]$ -слоями в структуре слоистого кобальтита Na_xCoO_2 . [11]. Значения электропроводности образцов, в целом, увеличивались при замещении кобальта хромом и вольфрамом.

Положительные и достаточно высокие значения коэффициента термо-ЭДС керамики указывают на то, что основными носителями заряда в ней являются «дырки».

Величины S кобальтитов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ возрастали при увеличении температуры (рис. 1, б) и для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{O}_2$ при высоких температурах (800–1100 К) были в 1.8–2.2 раза больше, чем для базового кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{O}_2$, причем наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для вольфрам-замещенного твердого раствора (568 мкВ/К при 1100 К). При комнатной температуре подвижность основных носителей заряда – «дырок» – в твердых растворах $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ была порядка одного $1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что характерно для сильно коррелированных систем, а концентрация носителей заряда имела порядок 10^{20} см^{-3} , что близко к величине 10^{21} см^{-3} , полученной в [12] для тонких пленок Na_xCoO_2 .

Значения фактора мощности спеченной керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_2$ увеличивались с ростом температуры (рис. 1в) и для замещенных кобальтитов были выше, чем для базовой фазы, что обусловлено высокими значениями как их электропроводности, так и коэффициента термо-ЭДС. Максимальные значения фактора мощности для хром- и вольфрам-замещенных образцов составили 917 и 872 мкВт/(м·К²) соответственно при температуре 1100 К, что в 4.3–4.5 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

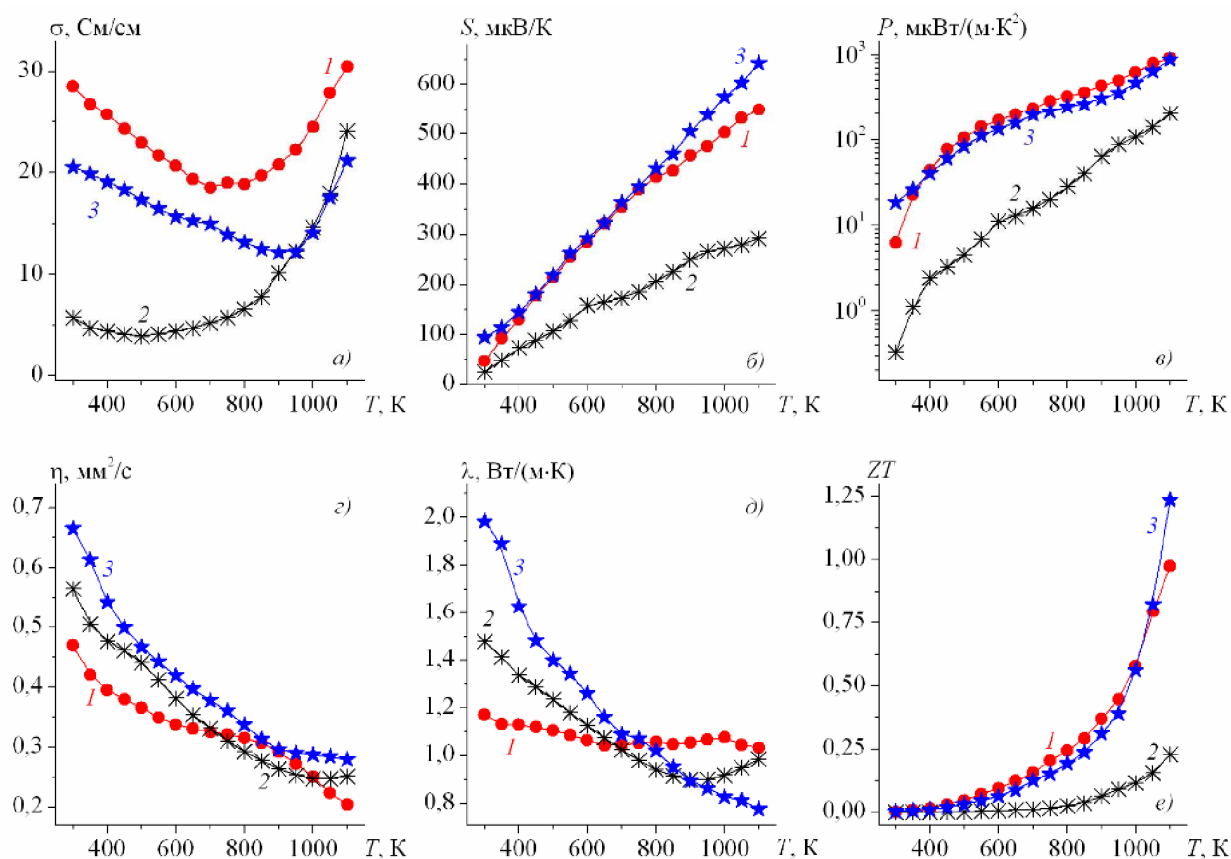


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (σ) (а), коэффициента термо-ЭДС (S) (б), фактора мощности (P) (в), температуропроводности (η) (г), теплопроводности (λ) (д) и показателя термоэлектрической добротности (ZT) (е) керамики состава $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}$ (1), Co (2), W (3))

Как видно из рисунков 1, *з* и 1, *д*, температуро- и теплопроводность керамики $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ закономерно уменьшалась с ростом температуры, при этом частичное замещение кобальта хромом или вольфрамом сильно не влияло на интенсивность теплопереноса в слоистом кобальтите натрия. Согласно расчетам, подавляющая часть тепла в кобальтитах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ переносилась за счет колебаний решетки (фононов) ($\lambda_{\text{ф}} = (0.93-0.98)\lambda$), а электронная составляющая теплопроводности была невелика ($\lambda_{\text{эл}} = (0.02-0.07)$), что характерно для этих материалов [4]. Величина свободного пробега фононов в керамике $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ изменялась в пределах 0.3–0.8 нм, что существенно меньше размеров кристаллитов и позволяет заключить, что рассеяние фононов происходит, в основном, не на межзеренных и межкристаллитных границах, а на различных структурных искажениях, имеющих величину порядка постоянной решетки.

Значения показателя термоэлектрической добротности базового кобальтита Na_xCoO_2 и кобальт-замещенных твердых растворов с ростом температуры увеличивались (рис. 1 *е*) и для твердого раствора $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ были в 5–40 раз выше, чем для базовой фазы, причем при 1100 К величина ZT составила 1.23 (что превышает практический критерий ($ZT = 1$ [13]) и позволяет рекомендовать данный материал для практического использования в *p*-ветвях высокотемпературных термоэлектрогенераторов).

Величины фактора электронной добротности фаз $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ возрастали при частичном замещении кобальта хромом или вольфрамом и увеличивались с ростом температуры (рис. 2, *а*). Для идеального термоэлектрика B_E является температурным инвариантом ($B_E \neq f(T)$) [9]. Ход зависимостей $B_E = f(T)$ для исследованной керамики указывает на то, что рассеивание носителей заряда («дырок») в них происходит не только на акустических фононах (имеют место и другие механизмы рассеивания). Напротив, зависимости $P/B_E = f(S)$ для всех исследованных в работе кобальтитов совпадают и ложатся на универсальную кривую [9] с максимумом вблизи 4 при $S \approx 164$ мкВ/К (рис. 2, *б*).

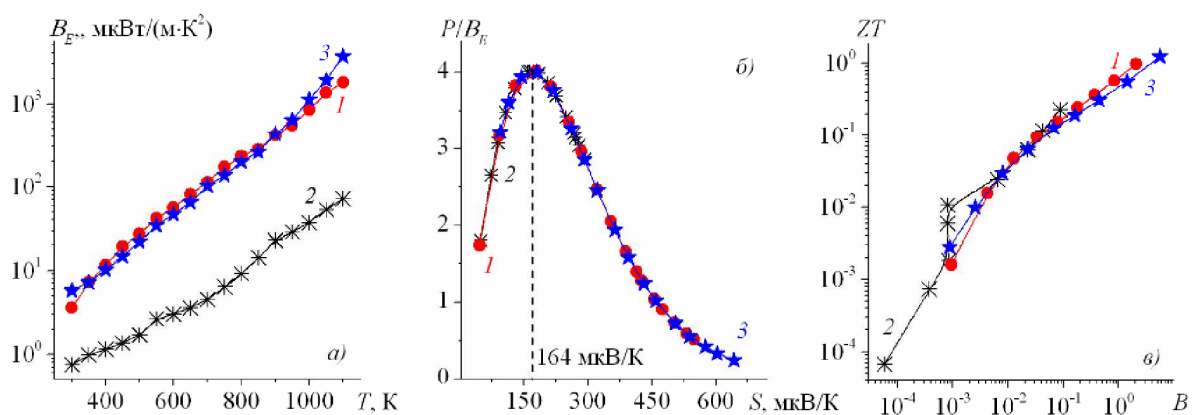


Рисунок 2. Зависимости электронного фактора добротности (B_E) от температуры (*а*), масштабированного фактора мощности (P/B_E) от коэффициента термо-ЭДС (*б*) и показателя термоэлектрической добротности (ZT) от фактора добротности (B) (*в*) для кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}$ (1), Co (2), W (3))

Взаимосвязи ZT и B для всех фаз $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ также были подобны (рис. 2, в) и ложились на общую зависимость (в логарифмических координатах близкую к линейной и выпуклую к оси ординат), характерную, согласно [9], для типичных термоэлектриков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезированы керамические материалы состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{W}$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС), теплофизические (температуро- и теплопроводность) и термоэлектрические свойства (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности, фактор электрической добротности и фактор добротности).

Показано, что частичное замещение в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ кобальта хромом или вольфрамом позволяет значительно улучшить термоэлектрические характеристики этой фазы – так, значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности твердого раствора $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ при температуре 1100 К достигают 872 мВт/(м·К²) и 1.23 соответственно, что позволяет рекомендовать этот материал на практике для высокотемпературной термоэлектронной конверсии.

Рассчитаны значения подвижности и концентрации основных носителей заряда («дырок») и длины свободного пробега фононов в керамике $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, проанализирована взаимосвязь между различными термоэлектрическими характеристиками синтезированных и исследованных в работе материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Koumoto, K. Complex oxide materials for potential thermoelectric applications / K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi // MRS BULLETIN. – 2006. – V. 31. – P. 206–210.
2. Ellis, B.L. Sodium and sodium-ion energy storage batteries / Brian L. Ellis, Linda F. Nazar // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2012. – V. 16. – P. 168–177
3. Lin, C.T. Sodium cobaltates: Crystal growth, structure, thermoelectricity, and superconductivity / C.T. Lin [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2006. – V. 292. – P. 422–428..
4. Красуцкая, Н.С. Оксидные термоэлектрики Na_xCoO_2 ($x = 0,55, 0,89$): синтез и свойства / Н.С. Красуцкая [и др.] // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. - № 4. – С. 438 – 444.
5. Park, K. Influence of Partial Substitution of Cu for Co on the Thermoelectric Properties of NaCo_2O_4 / K. Park [et al.] // J. Alloys Compd. – 2006. – V.419. – P. 213–219.
6. Klyndyuk, A. Effect of the cobalt substitution on the structure and properties of the layered sodium cobaltate derivatives / A. Klyndyuk [et al.] // Univ. J. of Mat.Sci. – 2015. – Vol. 3. – № 2. – P.
7. Клындюк, А.И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, Е.М. Дятлова // Труды БГТУ Сер. III. Химия и технология неорг. материалов и веществ. – 2010. – С. 99–102.
8. Jeffrey Snyder, G. Weighted mobility / G. Jeffrey Snyder [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 5. – P. 2001537
9. Zang, X. Electronic quality factor for thermoelectric / X. Zang [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – V. 6. – P. 1 – 5.
10. Fouassier, C. Structural classification and properties of the layered oxides / C. Fouassier [et al.] // J. Solid State Chem. – 1985 – V. 6. – P. 532–537.
11. Viciu, L. Crystal structure and elementary properties of Na_xCoO_2 ($x = 0,32; 0,51; 0,60; 0,75$ and $0,92$) in the three-layered NaCoO_2 family. / L. Viciu [et al.] // Phys. Chem. B. – 2006. – P. 174104.
12. Wang, Sh. Laser-induced voltage effects in c-axis inclined Na_xCoO_2 thin films / Sh. Wang [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – V. 258. – P. 7330–7333.
13. Rowe, D.M. (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics. / CRC Press, Boca Raton, FL. – 1995. – 701 p.