

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований зависимости силы трения от времени обработки установлено, что основной эффект от обработки достигается за 3–4 минуты. Это показывает, что обработка имеет большую эффективность при малых затратах энергии.

Так же проведены исследования зависимости сил трения поверхности кремния при обработке в разных частях факела. Результаты показали, что максимальный эффект достигается на расстоянии 20–25 мм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Методическое пособие по выполнению лабораторной работы «Определение коэффициента трения различных поверхностей МЭМС-акселерометра производства НИИ радиоматериалов» / Минск: БНТУ, 2017. –12 с.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА БАРИЯ $Ba_2Co_9O_{14}$ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. И. Клындюк, Е. А. Чижова

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

Твердофазным методом синтезирована керамика состава $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Ba, Sr, Ca, Na, La$), изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Найдено, что полученные материалы являются проводниками p -типа, в которых в интервале температур 450–700 К имеет место переход диэлектрик–диэлектрик, вызванный изменением спинового состояния ионов кобальта в их структуре и сопровождающийся резким возрастанием их электропроводности и уменьшением коэффициента термо-ЭДС. Рассчитаны значения фактора мощности керамики.

Ключевые слова: слоистый кобальтит бария; оксидные термоэлектрики; фактор мощности; переход диэлектрик–диэлектрик.

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF LAYERED BARIUM COBALTITE $Ba_2Co_9O_{14}$ AND ITS DERIVATIVES

A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova

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

By means of solid-state reactions method the ceramics with composition of $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Ba, Sr, Ca, Na, La$) had been synthesized, its crystal structure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF had been studied. It was found that the materials obtained are p -type conductors, in which the insulator–insulator transition

occurs in the temperature range 450–700 K, which caused by a change in the spin state of cobalt ions in their structure and accompanied by a sharp increase in their electrical conductivity and a decrease in the thermo-EMF coefficient. The values of the ceramic power factor had been calculated.

Key words: layered barium cobaltite; oxide thermoelectrics; power factor; insulator–insulator transition.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые кобальтиты натрия (Na_xCoO_2) и кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) характеризуются высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (κ), а также устойчивы на воздухе в широком интервале температур, в связи с чем материалы на их основе являются перспективными высокотемпературными термоэлектриками [1].

В качестве потенциального оксидного термоэлектрика рассматривается также слоистый кобальтит бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ [2], являющийся представителем серии $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$ ($n = 1, 2$) [3, 4]. Структура $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ состоит из чередующихся слоев $\text{CoO}_{6/3}$ (тип CdI_2) и октаэдрических тримеров Co_3O_{12} , соединенных вершинами с тетраэдрами CoO_4 [3]. Соединение кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. симм. $R\bar{3}m$, $Z = 3$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5,6958(4) \text{ \AA}$, $c = 28,909(4) \text{ \AA}$ [3], $a = 5,6963(8) \text{ \AA}$, $c = 28,924(6) \text{ \AA}$ [4], $a = 5,69464(3) \text{ \AA}$, $c = 28,9017(2) \text{ \AA}$ [5]. При комнатной температуре $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ является парамагнитным ($T_N = 39 \text{ K}$ [4], $\approx 40 \text{ K}$ [5]) диэлектриком ($\rho_{300} > 2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [4], $20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [5, 6]) и дырочным проводником [2, 5]. В интервале температур 473–673 K электропроводность слоистого кобальтита бария резко возрастает [4], что, согласно результатам [5, 7], вызвано переходом ионов Co^{3+} в блоках Co_3O_{12} из низко- (LS) в высоко-спиновое состояние (HS) при температуре 570 K (переход диэлектрик–диэлектрик). В работе [6] на основании результатов изучения магнитных и термоэлектрических свойств материалов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{La}, \text{Na}$) ниже комнатной температуры был сделан вывод о том, что они являются поляронными проводниками p -типа, а значения их параметра Иоффе очень низки ($ZT = S^2 \cdot \sigma / \kappa \ll 1$) что не позволяет рассматривать их в качестве потенциальных термоэлектриков при $T < 300 \text{ K}$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Керамические материалы состава $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{La}$) получали методом твердофазных реакций из BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , Co_3O_4 и La_2O_3 на воздухе в интервале температур 1173–1273 K в течение 40 ч по методике [8]. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ –излучение)). Тепловое расширение, электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1000 K по методикам [8, 9]. Величины среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α), энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$, $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно, а значения их фактора мощности (P) вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, после завершения синтеза образцы были, в пределах точности метода, однофазными, их структура отвечала структуре базового кобальтита бария, а параметры их кристаллической структуры изменялись в пределах $a = 5,692\text{--}5,703 \text{ \AA}$, $c = 28,73\text{--}29,03 \text{ \AA}$ (табл. 1) и, с учетом погрешности их определения, находились в хорошем согласии с литературными данными [3–6]. Величина кажущейся плотности базового кобальтита бария составила $4,79 \text{ г/см}^3$ (75% от теоретической [2, 4]), а для фаз $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Sr, Ca, Na, La}$) она была существенно ниже ($3,60\text{--}4,30 \text{ г/см}^3$), из чего следует, что частичное изо- и гетеровалентное замещение бария в $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ заметно ухудшает спекаемость образующихся при этом твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры кобальтитов
 $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba, Sr, Ca, Na, La}$)

Образец	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,697 \pm 0,006$	$28,97 \pm 0,09$	$5,09 \pm 0,02$	$814,4 \pm 4,1$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,696 \pm 0,007$	$28,98 \pm 0,11$	$5,09 \pm 0,02$	$814,4 \pm 4,9$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,703 \pm 0,005$	$29,03 \pm 0,07$	$5,09 \pm 0,02$	$817,7 \pm 3,2$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,698 \pm 0,007$	$29,01 \pm 0,11$	$5,09 \pm 0,02$	$815,5 \pm 4,8$
$\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,692 \pm 0,006$	$28,73 \pm 0,09$	$5,09 \pm 0,02$	$806,0 \pm 4,1$

На температурных зависимостях относительного удлинения исследованных материалов наблюдалось три выраженных участка (рис. 1, табл. 2), средний из которых (с наибольшим значением ТКЛР) соответствовал размытому по температуре спиновому переходу ионов кобальта $\text{Co}^{3+}(\text{LS}) \rightarrow \text{Co}^{3+}(\text{HS})$ в блоках Co_3O_{12} их кристаллической структуры [5, 7]. Частичное замещение бария в $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ стронцием или кальцием приводит к возрастанию ТКЛР образцов, что обусловлено увеличением степени ангармонизма металл–кислородных колебаний в их структуре, а также к смещению спинового перехода ионов кобальта в область более высоких температур (табл. 2). Значения ТКЛР керамики в третьей области ($T > T_2$) значительно выше, чем в первой ($T < T_1$), что связано с разрушением зарядово-упорядоченного состояния ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в слоях $\text{CoO}_{6/3}$ кристаллической структуры фаз

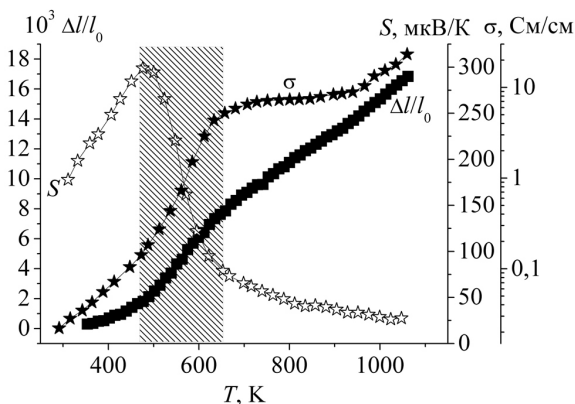


Рисунок 1. – Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$), коэффициента термо-ЭДС (S) и удельной электропроводности (σ) $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_9$. Штриховкой выделена область перехода диэлектрик–диэлектрик

$\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) при $T > 570 \text{ K}$ [5].

Следует отметить, что аналогичный вид зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ наблюдался нами ранее для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, в которых в интервале температур 375–840 K и 370–790 K протекал фазовый переход полупроводник–металл, обусловленный переходом ионов Co^{3+} из низкоспинового состояния (LS) в промежуточно-спиновое (IS) [10, 11].

Таблица 2

Значения ТКЛР керамики $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)

	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$			T_1, K	T_2, K
	$300-T_1$	T_1-T_2	T_2-1000		
$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$10,9 \pm 0,7$	$36,6 \pm 0,5$	$21,3 \pm 0,2$	475	650
$\text{Ba}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$13,9 \pm 0,6$	$43,9 \pm 1,1$	$19,7 \pm 0,2$	500	640
$\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$17,3 \pm 0,5$	$28,1 \pm 0,2$	$21,7 \pm 0,1$	498	698

Исследованные материалы являлись проводниками p -типа ($S > 0$), электропроводность которых носила полупроводниковый характер ($d\sigma/dT > 0$) (рис. 1, рис. 2, *а, б*), причем в интервале температур 460–680 K (табл. 3) наблюдался наиболее резкий (более чем на два порядка) рост электропроводности, сопровождающийся резким (в три–пять раз) уменьшением коэффициента термо-ЭДС, что вызвано изменением спинового состояния ионов кобальта Co^{3+} в блоках Co_3O_{12} кристаллической структуры исследованных материалов [5, 7]. Вблизи комнатной температуры электропроводность твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Na}, \text{La}$) ниже, а кобальтитов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$) – выше, чем для базового кобальтита бария, тогда как при высоких температурах электропроводность всех твердых растворов, за исключением $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$, выше, чем для $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (рис. 2, *а*).

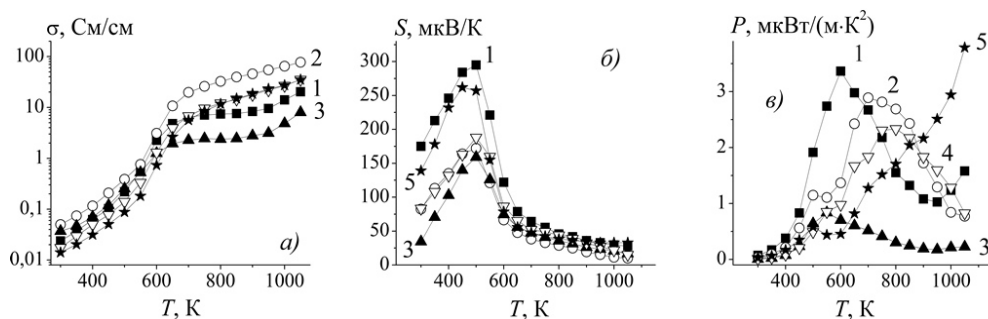


Рисунок 2. – Температурные зависимости удельной электропроводности (*а*), коэффициента термо-ЭДС (*б*) и фактора мощности (*в*) керамики состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_9$ (1), $\text{Ba}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_9$ (2), $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_9$ (3), $\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_9$ (4) и $\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_9$ (5)

Значения коэффициента термо-ЭДС всех твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{La}$) были ниже, чем для незамещенного кобальтита бария, что сильнее проявлялось вблизи комнатной температуры, в области высоких температур значе-

ния коэффициента термо-ЭДС кобальтитов $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ и $\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ практически совпадали (рис. 2, б).

Температурные зависимости фактора мощности исследованных материалов, за исключением твердого раствора $\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$, были симбатны зависимостям $S=f(T)$, при этом максимум на зависимостях $P=f(T)$ для твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}M_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Sr}, \text{Na}$) смещался в сторону более высоких, а для твердого раствора $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ – в сторону более низких, чем для $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, температур (рис. 2в). В интервале температур 300–650 К наибольшие значения фактора мощности наблюдались для базового кобальтита бария, тогда как при $T > 650$ К, значения P всех твердых растворов, за исключением $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$, были выше, чем для $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, причем наибольшее значение фактора мощности демонстрировал твердый раствор $\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ – $3,8 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$ при температуре 1000 К, что обусловлено высокими значениями его электропроводности и коэффициента термо-ЭДС (рис. 2). Следует отметить, что величина фактора мощности изученных в настоящей работе материалов на основе слоистого кобальтита бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ значительно ниже, чем для твердых растворов и композиционной керамики на основе слоистых кобальтитов натрия (Na_xCoO_2) и кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$), однако она может быть существенно повышена при использовании специальных методов спекания (плазменно-искровое спекание, спекание под давлением и т.д.), позволяющих получить высокоплотную (в том числе текстурированную) керамику, обладающую более высокой электропроводностью, чем материалы, получаемые традиционным керамическим методом.

Таблица 3

Значения энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S) твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}M_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{La}$)

	E_A , эВ			T_1 , К	T_2 , К	E_S , эВ
	300– T_1	T_1 – T_2	T_2 –1000			
$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$0,166 \pm 0,011$	$0,711 \pm 0,035$	$0,143 \pm 0,006$	495	650	$0,083 \pm 0,003$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$0,164 \pm 0,012$	$0,884 \pm 0,032$	$0,311 \pm 0,003$	525	665	$0,065 \pm 0,001$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$0,119 \pm 0,012$	$0,470 \pm 0,020$	$0,128 \pm 0,008$	460	640	$0,058 \pm 0,001$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$0,141 \pm 0,009$	$0,847 \pm 0,042$	$0,389 \pm 0,005$	515	665	$0,079 \pm 0,002$
$\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$0,141 \pm 0,009$	$0,847 \pm 0,042$	$0,389 \pm 0,005$	520	680	$0,010 \pm 0,001$

Значения энергии активации электропроводности керамики были максимальны в области средних температур (в области перехода диэлектрик–диэлектрик, T_1 – T_2), и при высоких температурах (T_2 –1000 К) были выше, чем при низких (300 К– T_1) (табл. 3), что хорошо согласуется с результатами, полученными авторами работ [4, 5]. Характер зависимостей $\sigma=f(T)$, $S=f(T)$ для исследованных материалов, а также тот факт, что $E_A > E_S$, позволяет заключить, что носителями заряда в них являются поляроны малого радиуса [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние частичного изо- и гетеровалентного замещения ионов бария в $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ионами других металлов на кристаллическую структуру, тепловое расширение, электротранспортные и термоэлектрические свойства образующихся при этом

твердых растворов. Показано, что данный способ модификации слоистого кобальтита бария позволяет повысить величину его фактора мощности и может быть использован при разработке новых оксидных термоэлектриков на его основе.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. by K. Koumoto K., I. Terasaki, N. Murayama N. Trivandrum: India, 2002. 255 p.
2. Promising high temperature thermoelectric properties of dense $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ceramics / F. Delorme [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2017. – V. 37. – P. 2615–2620.
3. New Barium Cobaltite Series $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$: Intergrowth Structure Containing Perovskite and CdI_2 -Type Layers / J. Sun [et al.] // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – P. 9151–9153.
4. $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$: New Inorganic Building Blocks with Magnetic Ordering through Super-Super Exchanges Only / G. Ehora [et al.] // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – P. 2180–2188.
5. Spin-state transition in $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ / J.-G. Cheng [et al.] // Phys. Rev. B. 2012. – V. 85. – P. 094424 (6 pp.).
6. Magnetic and Transport Properties of $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ and $\text{Ba}_{1.9}\text{A}_{0.1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (A = La or Na) / T. Takami [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 2010. – V. 79. – No. 11. – P. 114713 (5 pp.).
7. Raman study of high temperature insulator-insulator transition in $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ // M. Zaghrioui [et al.] // Solid State Sci. – 2018. – V. 79. – P. 1–5.
8. Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция / А.И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. 2011. – № 4. – С. 49–55.
9. Klyndyuk A.I. Thermoelectric properties of the layered oxides $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) / A.I. Klyndyuk, Ye.A. Chizhova // Funct. Mater. – 2009. – V. 16, No. 1. – P. 17–22.
10. Физикохимические свойства твердых растворов кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ / С.В. Курган [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 1. – С. 34–38.
11. Свойства твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ / С.В. Курган [и др.] // Неорган. матер. – 2004. – Т. 40, № 11. – С. 1389–1394.
12. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 368 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ОКСИД ЦИНКА–КРЕМНИЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ СВЕТОМ

А. А. Курапцова, А. Л. Данилюк

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: anku21qwerty@gmail.com*

В данной работе приводятся результаты моделирования влияния солнечного света на вольт-амперную характеристику гетероструктуры оксид цинка–кремний. Моделирование проводилось с использованием программы PC1D 5.9. Исследовалось влияние длины волны солнечного излучения на выходной фототок и скорость генерации носителей заряда в гетероструктуре оксид цинка–кремний.