

ний, с которыми рассчитанные толщины окислов d , поверхностные сопротивления R_s областей p - и n -типа, глубины залегания p - n -переходов X_j исследуемого прибора соответствуют требованиям КД, можно считать удовлетворительными. Отсюда следует вывод о том, что разработанный в рамках данной работы маршрут изготовления, применяемый при формировании высоковольтного n - p - n -транзистора средней мощности, позволяет получать приборы с требуемыми конструктивно-технологическими параметрами, которые в дальнейшем могут быть использованы для вычислений электрофизических характеристик и параметров исследуемой транзисторной структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов / под общ. ред. П. Антонетти. – М.: Радио и связь, 1988. – 490 с.
2. Абрамов, И.И. Лекции по моделированию элементов интегральных схем / И.И. Абрамов – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 152 с.
3. Приборно-технологическое проектирование элементной базы мощной СВЧ-электроники: Учебно-методическое пособие / Р. П. Алексеев [и др.]; под ред. И. Г. Валинкина. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2016. – 70 с.
4. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах / С. Зи. – Кн. 1. Пер. с англ. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
5. Маллер, Р. Элементы интегральных схем / Р. Маллер, Т. Кейминс. – М.: Мир, 1989. – 630 с.
6. Петухов В.М. Биполярные транзисторы средней и большой мощности, сверхвысокочастотные и их зарубежные аналоги. Справочник / В. М. Петухов. – Т. 4 – М.: КУБК-а, 1997. – 544 с.
7. URL: <http://www.synopsys.com> (дата обращения: 29.07.2024).
8. Мазель, Е.З. Мощные транзисторы / Е.З. Мазель – М.: «ЭНЕРГИЯ», 1969. – 280 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ МАРГАНЦА

Р. С. Латыпов, А. И. Клындюк

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

Керамическим методом синтезированы композиционные оксидные термоэлектрические материалы состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Mn}$. Изучено влияние введения частиц марганца на электротранспортные (удельная электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные характеристики (фактор мощности) полученных композиционных материалов. Проанализирована эффективность модификации слоистого кобальтита кальция частицами Mn по сравнению с частицами Fe, Co, Ni и Cu.

Ключевые слова: слоистый кобальтит кальция; композиционные термоэлектрики; фазовая неоднородность; двухстадийное спекание.

COMPOSITE THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON LAYERED CALCIUM COBALTITE MODIFIED WITH MANGANESE PARTICLES

R. S. Latypov, A. I. Klyndyuk

Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, 220006 Minsk, Belarus

Corresponding author: R. S. Latypov (latypov@belstu.by)

Composite oxide thermoelectric materials of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}+3 \text{ wt.}\% \text{ Mn}$ composition were synthesized using ceramic method. Effect of introduction of manganese particles on the electrotransport (electrical conductivity, thermo-EMF coefficient) and functional characteristics (power factor) of obtained composite materials was studied. The efficiency of modification of layered calcium cobaltite by Mn particles comparing to the Fe, Co, Ni and Cu particles was analyzed.

Key words: layered calcium cobaltite; composite thermoelectrics; phase inhomogeneity; two-stage sintering.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ представляет особый интерес как перспективный термоэлектрический материал. Он обладает высокими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) [1, 2], однако значения этих параметров для керамики уступают таковым для монокристаллов, что обусловлено высокой пористостью керамики, получаемой по классической твердофазной методике.

Улучшения характеристик керамических материалов можно добиться как путём снижения её пористости с помощью специальных методик спекания (горячего прессования [3], плазменно-искрового спекания [4], двухстадийного спекания [5]), так и созданием в керамике фазовой неоднородности, что возможно либо путём выхода за область гомогенности слоистого кобальтита кальция [3,6], либо введением в него частиц другой фазы, например, Fe, Co, Ni или Cu [5, 7, 8].

Данная работа посвящена исследованию влияния модификации слоистого кобальтита кальция частицами марганца на свойства новых термоэлектрических материалов на его основе, полученных с помощью методики двухстадийного спекания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходный порошок слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 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]. Далее порошок делили на 4 части, к каждой из которых добавляли порошок Mn в количестве 3 мас. %, после чего смеси подвергали помолу и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм. Образцы получали по одно- и двухстадийной методикам спекания. Одну часть образцов спекали по одностадийной методике при 1173 К в течение 24 ч., остальные части – по двухстадийной методике: первая стадия – 1273 К / 1373 К / 1473 К в течение 6 ч, вторая стадия – 1173 К в течение 72 ч.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение).

Кажущуюся плотность (ρ_k) определяли по геометрическим размерам и массе образцов, теоретическую плотность (ρ_T) рассчитывали из уравнения:

$$\rho_T = \sum \omega_i \rho_i, \quad (1)$$

где ω_i и ρ_i – массовые доли компонентов керамики и их рентгенографические плотности, которые для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и Mn составляли $4,68 \text{ г/см}^3$ и $7,21 \text{ г/см}^3$ соответственно. Общую пористость вычисляли как:

$$\Pi = (1 - \rho_K / \rho_T) \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Открытую пористость ($\Pi_{от}$) определяли по водопоглощению, закрытую ($\Pi_{зак}$) – как разницу общей и открытой.

Удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС определяли на воздухе по методике [3]. По полученным значениям рассчитывали значения фактора мощности P из уравнения:

$$P = \sigma \cdot S^2 \quad (3)$$

Значения подвижности носителей заряда μ рассчитывали по формуле [9]:

$$\mu = \frac{331}{\rho} \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^{-3/2} \left[\frac{\exp \left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2 \right]}{1 + \exp \left[-5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \cdot \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp \left[5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} \right], \quad (4)$$

где ρ – удельное электросопротивление, $\text{мОм} \cdot \text{см}$, T – температура, К, k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона. Значения концентрации носителей заряда p вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{\sigma}{e\mu}. \quad (5)$$

Значения кажущейся энергии активации проводимости E_A находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 1, показали наличие основной фазы слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ во всех образцах.

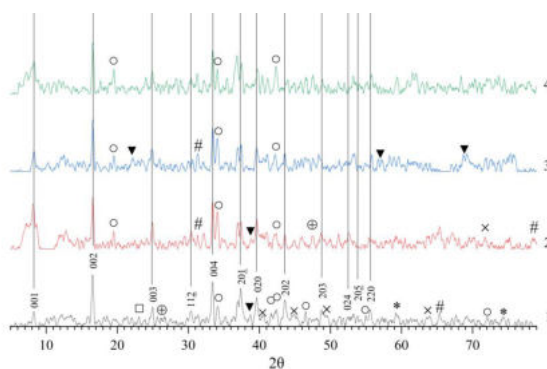


Рис. 1. Рентгенограммы образцов композиционной керамики состава – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + 3 мас. % Mn, спеченных по одно- (1) и двухстадийной методикам (2–4): 1273 (2), 1373 (3), 1473 (4) hkl – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, ○ – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, # – Co_3O_4 , – MnO, □ – Mn_2O_3 , ▼ – MnO_2 , × – Mn_3O_4 , ⊕ – Mn_2O_7

Помимо этого, было установлено присутствие фаз $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и Co_3O_4 , что может быть связано с частичным распадом слоистого кобальтита кальция в присутствии марганца. Также были обнаружены пики примесных фаз, которые можно отнести к различным оксидам марганца, образующихся в результате окисления марганца кислородом воздуха.

Теоретическая плотность образцов составила $4,76 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся плотность образцов изменялась в интервале $2,46\text{--}3,65 \text{ г/см}^3$, а пористость варьировалась в пределах 23–51 %. Наибольшей плотностью и наименьшей пористостью характеризовался образец 4. Результаты определения значений плотности и пористости образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Плотность и пористость полученных композиционных образцов

№ образца	Условия получения	$\rho_{\text{т}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{к}}, \text{ г/см}^3$	$P_{\text{общ}}, \%$	$P_{\text{от.}}, \%$	$P_{\text{зак.}}, \%$
1	1173 К – 24 ч.	4,76	2,46	48	41	7
2	1) 1273 К – 6 ч., 2) 1173 К – 72 ч.		2,32	51	40	11
3	1) 1373 К – 6 ч., 2) 1173 К – 72 ч.		3,12	34	26	8
4	1) 1473 К – 6 ч., 2) 1173 К – 72 ч.		3,65	23	13	10

Из температурных зависимостей электротранспортных характеристик образцов, представленных на рисунке 2, *а*, видно, что введение добавки марганца в сочетании с двухстадийной методикой спекания при температуре первой стадии 1473 К позволило увеличить значения удельной электропроводности в 2,6 раза, а коэффициента термо-ЭДС – в 1,05 раза (рисунок 2, *б*). В результате значения фактора мощности образцов композиционной керамики оказались выше таковых для базового слоистого кобальтита кальция в ~ 3 раза (рисунок 2, *в*).

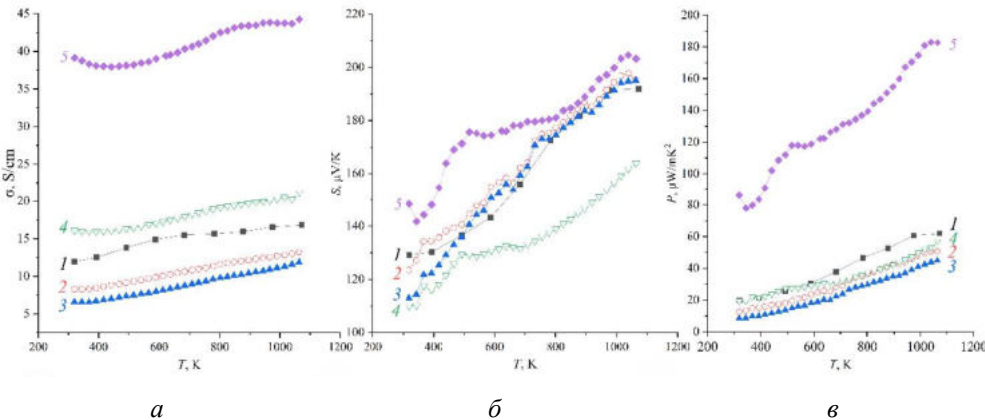


Рис. 2. Температурные зависимости: *а* – α ; *б* – S ; *в* – P керамики базового состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) [5] и образцов композиционной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Mn}$, спеченных по одно- (2) и двухстадийной методикам (3–5): 1273 (3), 1373 (4), 1473 (5)

Из результатов расчета подвижности носителей заряда в образцах композиционной керамики, представленных на рисунке 3, *а*, видно, что увеличение удельной электропроводности образца, спеченного по двухстадийной методике при температуре первой стадии 1473 К, связано со значительным увеличением подвижности носителей заряда. Увеличение же значений удельной электропроводности образца, спеченного по двухстадийной методике при температуре первой стадии 1373 К, связано с увеличением концентрации носителей заряда, что также объясняет и снижение значений его коэффициента термо-ЭДС.

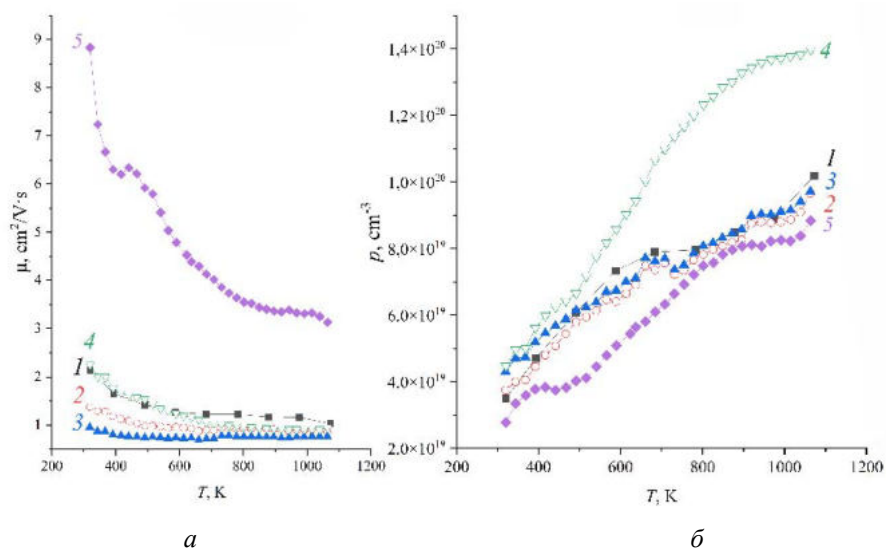


Рис. 3. Температурные зависимости: *а* – μ ; *б* – ρ керамики базового состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и образцов композиционной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас. \% Mn}$, спеченных по одно- (2) и двухстадийной методикам (3–5): 1273 (3), 1373 (4), 1473 (5)

Значения кажущейся энергии активации образцов композиционной керамики в области высоких температур (600–1000 К) находились в интервале 0,087–0,125 эВ, а в области низких температур (300–600 К) – 0,032–0,059 эВ. Полученные значения близки к таковым для базового состава, которые составляли 0,099 эВ и 0,036 эВ для областей высоких и низких температур соответственно. Из образцов композиционной керамики наименьшими значениями кажущейся энергии активации проводимости в области высоких температур обладал образец, спеченный по двухстадийной методике при 1473 К, а в области низких температур – образец, спеченный по двухстадийной методике при 1373 К.

Сравнительный анализ с литературными данными, представленный в таблице 2, показывает, что модификация слоистого кобальтита кальция марганцем в сочетании с методикой двухстадийного спекания при температуре первой стадии 1473 К позволяет получить композиционный материал с функциональными характеристиками, уступающими образцам, модифицированным медью и никелем, но превосходящие образцы, модифицированные кобальтом или железом.

Сравнительный анализ результатов

Модификатор ($T_{\text{спекания}} = 473 \text{ K}$)	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/мК ²
Mn	3,65	44	203	183
Fe [8]	4,16	30	190	110
Co [7]	4,12	58	162	152
Ni [8]	4,12	60	193	220
Cu [5]	4,80	55	200	220

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамическим методом с применением методик одно- и двухстадийного спекания получены образцы композиционной керамики на основе слоистого кобальтита кальция, модифицированного частицами марганца, изучены их фазовый состав, электротранспортные и функциональные характеристики. Установлено, что модификация $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ частицами марганца позволяет улучшить функциональные характеристики композиционных материалов на его основе.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (№ госрегистрации 20240641).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum: India, 2002. – 255 p.
2. Texture, mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics / D. Kenfaui [et al.] // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 490, № 1-2. – P. 472–479.
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.] // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 8. – С. 1091–1097.
4. Enhancing the Thermoelectric Performance of Calcium Cobaltite Ceramics by Tuning Composition and Processing / J., Yu [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – Vol. 12, № 42. – P. 47634–47646.
5. Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом двухстадийного спекания / А.И. Клындюк [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 248–256.
6. 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.
7. 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. – Vol. 13, № 5. – P. 1060 (1–21).
8. Prospects for Electrical Performance Tuning in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Materials by Metallic Fe and Ni Particles Additions / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 4. – P. 980 (1–20).
9. Weighted Mobility / G. J. Snyder [et al.] // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 32, № 25. – P. 2001537 (1–5).