

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТА $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ НА ФАКТОР МОЩНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИКА $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$

А.С. КУЗАНЯН^{1*}, Н.Г. МАРГИАНИ², В.В. ЖГАМАДЗЕ²,
И.Г. КВАРЦХАВА², Г.А. МУМЛАДЗЕ², Г.Р. БАДАЛЯН^{1*}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Институт Кибернетики им. Владимира Чавчанидзе
Грузинского Технического Университета, Тбилиси, Грузия

*e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 25 декабря 2020 г.)

Допирование термоэлектрических материалов различными добавками является перспективным подходом для повышения функциональной эффективности термоэлектриков разного класса. В данной работе представлены предварительные результаты исследования влияния допанта бората стронция $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ на фактор мощности (PF) оксидного термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Методом твердофазной реакции были получены образцы с номинальным составом $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0-0.15$. Измерены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Зеебека и рассчитан фактор мощности синтезированных материалов. Полученные результаты показывают, что допирование боратом стронция повышает значение фактора мощности $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ термоэлектрика.

1. Введение

Сложные оксиды висмута обладают рядом интересных физических свойств – это и магнитные, и электрические, и термоэлектрические. В частности, большие усилия ученых были направлены на исследования висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников [1–3]. Вследствие постоянного увеличения мирового энергопотребления, загрязнения окружающей среды и истощения запасов ископаемого топлива, растущую актуальность приобретают возобновляемые источники энергии и экологически чистые технологии. В связи с этим, термоэлектрические материалы, напрямую конвертирующие тепловую энергию в электрическую и наоборот, являются объектами интенсивного исследования. Многообещающими являются термоэлектрики нового поколения – слоистые кобальтиты. Они характеризуются перспективными функциональными показателями, экологичностью, химической стабильностью на воздухе при высоких температурах и относительно низкой стоимостью [4–6]. Функциональными характеристиками термоэлектриков являются фактор мощности

$PF = S^2/\rho$ и показатель термоэлектрической добротности $ZT = S^2T/\rho k$, где S , ρ , k и T это коэффициент Зеебека, удельное сопротивление, теплопроводность и абсолютная температура, соответственно. По этим характеристикам слоистые кобальтиты уступают традиционным термоэлектрикам, но обладают значительным потенциалом улучшения свойств как за счет применения передовых методов синтеза, так и путем оптимизации состава прекурсора катионным допированием [6–8].

В этой работе впервые осуществлен синтез допированных боратом стронция образцов термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ и получены предварительные результаты влияния допанта $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ на значение фактора мощности.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Недопированный (контрольный) и допированные боратом стронция $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ образцы номинального состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0, 0.075, 0.10$ и 0.15 (0, 1.5, 2.1 и 3.1 вес. %, соответственно) были получены методом твердофазного синтеза из порошков Bi_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ и Co_3O_4 (чистота 98–99%). Смеси исходных порошков тщательно перемешивались и подвергались термообработке при 750–830°C в течение 30 часов с промежуточным помолом в агатовой ступке. Затем порошки прессовали в таблетки диаметром 15 мм при гидростатическом давлении 200 МПа. Таблетки отжигались при 830°C в течение 25 ч, подъем температуры проводился со скоростью 10°C/мин. Охлаждение до комнатной температуры осуществлялось за 15 ч в выключенной печи. Все стадии термообработки образцов проводились на воздухе.

Удельное сопротивление $\rho(T)$ образцов в области температур 300–790 К измерялась стандартным четырехзондовым методом. Температурная зависимость коэффициента Зеебека определялась дифференциальным методом на установке, сконструированной в лаборатории с использованием мультиметра KEITHLEY DMM6500 при $T = 300\text{--}770$ К на образцах в форме параллелепипеда с размерами $\sim 14 \times 7 \times 4$ мм³.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис.1 представлена температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, допированных различным количеством $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$. Для контрольного образца наблюдается полупроводниковый ход проводимости ($d\rho/dT < 0$), типичный для оксида $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, полученного методом стандартного спекания [9]. Относительно большие значения удельного сопротивления контрольного образца (114 и 108 мОм см при 300 и 790 К, соответственно) согласуются с литературными данными по $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ образцам, синтезированным методом твердофазной реакции [9–11]. Допирование боратом стронция при

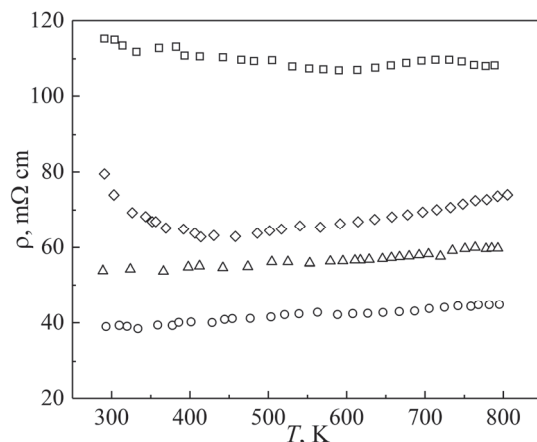


Рис.1. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Квадрат – $x = 0$, окружность – $x = 0.075$, треугольник – $x = 0.10$ и ромб – $x = 0.15$.

$x = 0.075$ приводит к существенному уменьшению ρ примерно в 2.5 раза по сравнению с контрольным образцом. При дальнейшем увеличении концентрации допанта наблюдается рост удельного сопротивления во всей области измерений. В отличие от контрольного образца, допированные образцы при $x = 0.075$ – 0.10 характеризуются слабо выраженным металлическим ходом проводимости ($d\rho/dT > 0$). При концентрации допанта $x = 0.15$, проводимость металлического типа проявляется выше 400 К.

На рис.2 приведены температурные зависимости коэффициента Зеебека исследуемых образцов. Во всем изученном интервале содержания допанта $x = 0$ – 0.15 коэффициент Зеебека практически не зависит от уровня допирования, растет с увеличением температуры выше 400 К и при $T = 770$ К достигает значения $S = 145$ – 150 $\mu\text{V/K}$.

Положительный коэффициент Зеебека указывает на то, что все образцы

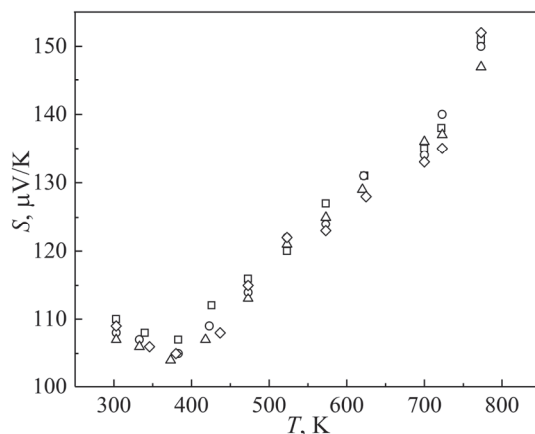


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента Зеебека образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Квадрат – $x = 0$, окружность – $x = 0.075$, треугольник – $x = 0.10$ и ромб – $x = 0.15$.

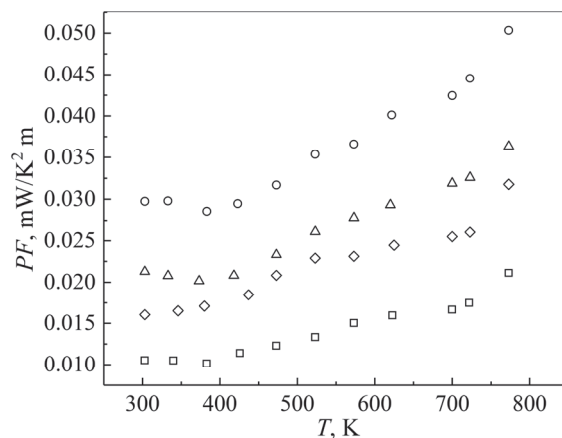


Рис.3. Температурная зависимость фактора мощности PF образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Квадрат – $x = 0$, окружность – $x = 0.075$, треугольник – $x = 0.10$ и ромб – $x = 0.15$.

характеризуются проводимостью р-типа. Значения коэффициента Зеебека для исследованных нами материалов сопоставимы с опубликованными результатами для керамических образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ [7,12]. На рис.3 показаны температурные зависимости фактора мощности (PF) синтезированных образцов. С повышением температуры выше 400 К значение PF увеличивается и достигает максимального значения 0.05 мВт/м К² при 770 К для допированного образца с $x = 0.075$, что в 2.4 раза больше по сравнению с контрольным составом.

На рис.4 представлена зависимость плотности синтезированных материалов от содержания допанта $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$. Значения плотности были вычислены на основе измерений массы и объема образцов.

Допирование приводит к увеличению плотности образцов на 13–14 % по сравнению с контрольным образцом (от 4.50 г/см³ для контрольного образца до 5.08–5.12 г/см³ при изменении содержания допанта в пределах $x = 0.075$ –0.15). Измеренные значения составляют ~ 66–75 % от теоретической плотности, равной

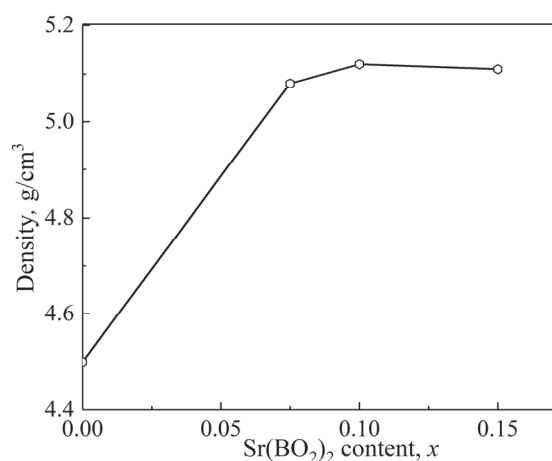


Рис.4. Зависимость плотности образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ от содержания $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$.

6.80 г/см³ [12]. Увеличение плотности образцов в результате допирования способствует улучшению электропроводности и росту значения фактора мощности PF .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние частичного замещения оксида стронция боратом стронция на значение фактора мощности образцов оксидного термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0-0.15$. Допирование приводит к росту плотности полученного материала и уменьшению удельного сопротивления примерно в 2.5 раза по сравнению с контрольным образцом, не влияя при этом на значение коэффициента Зеебека. Следовательно, добавка $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ существенно повышает значение PF керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. При оптимизации параметров твердофазного синтеза, концентрации добавки $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$, режимов термообработки, помола и прессования материала, следует ожидать дальнейшего улучшения фактора мощности допированного боратом стронция термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Национального Научного Фонда Грузии им. Шота Руставели в рамках проекта FR-18-4976/Tuning the functional properties of Co-based thermoelectrics via doping and high-energy ball milling.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Zhang, X. Ma, G. Liu, et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **30**(3), 6400108 (2020).
2. A.S. Kuzanyan, N.G. Margiani, G.A. Mumladze, I.G. Kvartskhava, G.R. Badalyan, V.V. Zhghamadze. J. Contemp. Phys., **55**, 240 (2020).
3. N.G. Margiani, G.A. Mumladze, Z.A. Adamia, A.S. Kuzanyan, V.V. Zhghamadze. Physica C, **548**, 86 (2018).
4. K. Rubesova, T. Hlasek, V. Jakes, S. Huber, J. Hejtmanek, D. Sedmidubsky. Journal of the European Ceramic Society, **35**, 525 (2015).
5. A.I. Klyndyuk, N.S. Krasutskaya, A.A. Khort. Inorganic Materials, **54**, 509 (2018).
6. M. Fan, Y. Zhang, Q. Hu, Y. Zhang, X.-J. Li, H. Song. Ceramics International, **45**, 17723 (2019).
7. Q. Hu, K. Wang, Y. Zhang, X. Li, H. Song. Mater. Res. Express, **5**, 045510 (2018).
8. L.H. Yin, R. Ang, B.C. Zhao, Y.N. Huang, Y. Liu, S.G. Tan, W.H. Song, Y.P. Sun. Solid State Communications, **158**, 16 (2013).
9. Sh. Rasekh, F.M. Costa, N.M. Ferreira, M.A. Torres, M.A. Madre, J.C. Diez, A. Sotelo. Materials and Design **75**, 143 (2015).
10. A. Sotelo, Sh. Rasekh, M.A. Madre, E. Guilmeau, S. Marinel, J.C. Diez. Journal of the European Ceramic Society, **31**, 1763 (2011).
11. A. Klyndyuk, E. Chizhova, N. Krasutskaya. Universal Journal of Materials Science, **5**(4), 88 (2017).
12. U. Hira, N. Pryds, F. Sher. Journal of electronic materials, **48**, 4618 (2019).

$\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ ԽԱՌՆՈՒԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$
ԶԵՐՄԱԷԼԵԿՏՐԻԿԻ ՀԶՈՐՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾՈՆԻ ՎՐԱ

Ա.Ս.ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Ն.Գ.ՄԱՐԳԻԱՆԻ, Վ.Վ.ԺԳԱՄԱԶԵ,
Ի.Գ.ԿՎԱՐՏԽԱՎԱ, Գ.Ա.ՄՈՒՄԼԱԴԶԵ, Գ.Ռ.ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ջերմաէլեկտրական նյութերում հավելումների ավելացումը հանդիսանում է հեռանկարային եղանակ տարբեր դասի ջերմաէլեկտրիկների ֆունկցիոնալ արդյունավետության բարձրացման համար: Այս աշխատանքում ներկայացված են ստրոնցիումի բորատի $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ խառնուկի $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ օքսիդային ջերմաէլեկտրիկի հզորության գործոնի վրա ազդեցության հետազոտության նախնական արդյունքները: Պինդֆազային սինթեզի եղանակով ստացվել են $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0-0.15$ նոմինալ բաղադրության նմուշներ: Չափվել են սինթեզված նյութերի տեսակարար դիմադրության և Ջեեբեկի գործակցի ջերմաստիճանային կախվածությունները և հաշվարկվել է հզորության գործոնը: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ ստրոնցիումի բորատի խառնուկը բարձրացնում է $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ ջերմաէլեկտրիկի հզորության գործոնը:

IMPACT OF $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ DOPANT ON POWER FACTOR OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ THERMOELECTRIC

A.S. KUZANYAN, N.G. MARGIANI, V.V. ZHGHAMADZE,
I.G. KVARTSKHAVA, G.A. MUMLADZE, G.R. BADALYAN

Doping of thermoelectric materials with various additives is a promising approach for increasing the functional efficiency of thermoelectric materials of different classes. This paper presents preliminary results of studying the impact of the strontium borate dopant $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ on the power factor (PF) of the oxide thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Samples with the nominal composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0-0.15$, were prepared by the solid-phase reaction method. The temperature dependences of the resistivity and Seebeck coefficient were measured, and the power factor of the synthesized materials was calculated. The results obtained show that doping with strontium borate enhances the power factor of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ thermoelectric.