

Термоэлектрические свойства перовскита CaMnO_3 , синтезированного методом горения реакционных аэрозолей*

© Е.В. Чернышова, С.И. Росляков, Ж.С. Ермакова, Е.В. Аргунов, Д.О. Московских,
С.Н. Юдин, В.В. Ховайло

Университет науки и технологий „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

E-mail: evgeniachernyshova8@gmail.com

Поступила в Редакцию 22 марта 2024 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2024 г.

Принята к публикации 15 апреля 2024 г.

Порошок CaMnO_3 синтезирован методом горения реакционных аэрозолей с использованием в качестве органического агента глицина. Благодаря экзотермической реакции между компонентами прекурсора метод позволяет получить кристаллический продукт за одну технологическую стадию. Консолидацию порошка проводили методом холодного прессования с последующим спеканием на воздухе. Однофазный CaMnO_3 показал снижение коэффициента теплопроводности относительно литературных данных, с преобладающим механизмом рассеяния фононов на границах зерен. Механизм электропроводности основан на термически активированных прыжках малых поляронов между локализованными состояниями Mn^{3+} и Mn^{4+} . Синтезированный CaMnO_3 имеет высокие абсолютные значения коэффициента термоэдс, что приводит к конкурентоспособным значениям эффективности как среди нелегированных составов, так и среди легированных.

Ключевые слова: синтез горением аэрозолей, оксидные термоэлектрические материалы, манганит кальция, перовскиты.

DOI: 10.61011/FTP.2024.03.58403.33T

1. Введение

Рекуперация отработанного тепла для выработки электроэнергии реализуется с помощью термоэлектрических генераторов (ТЭГ), работающих в разных диапазонах температур. Для повышения КПД таких устройств требуется увеличение термоэлектрической эффективности материалов, из которых они изготовлены. Параметром, характеризующим эффективность термоэлектрического (ТЭ) материала, служит его добротность (zT), выражаемая формулой (1):

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1)$$

где α — коэффициент термоэдс (Зеебека), σ — удельная электропроводность, κ — теплопроводность, T — абсолютная температура.

Относительно высокие значения zT были достигнуты в соединениях на основе теллура, сурьмы и германия [1–3]. Однако известно, что стабильность и токсичность этих соединений являются лимитирующим фактором для некоторых применений.

В сравнении с традиционными термоэлектрическими материалами, оксидные термоэлектрики не обладают высоким zT [4–6]. Однако известны результаты с конкурентоспособными значениями добротности, например, в работе [7] показано, что композит SrTiO_3 с природным

графитом, легированный ниобием, достигает $zT \sim 1.42$ при 1050 К. Кроме того, оксидные ТЭ материалы обладают такими преимуществами, как низкая стоимость сырья, экологичность производства и химическая стабильность при высоких температурах. Следовательно, вопрос поиска путей повышения эффективности оксидных термоэлектриков представляется актуальным.

CaMnO_3 (СМО) рассматривается как один из перспективных оксидов с проводимостью n -типа. В работе [8] авторы сообщают о высоком значении $zT = 0.2$, достигнутом на легированном ниобием СМО при 1020 К. Однако нелегированный CaMnO_3 характеризуется низкими ТЭ характеристиками [9–13], что объясняется небольшой подвижностью носителей заряда из-за ионной связи, которая приводит к сильному рассеянию электронов оптическими фононами. Напротив, замещение катионов металлов в решетке СМО различными элементами является одним из способов регулирования структуры материала и позволяет сильно снизить удельное сопротивление, что улучшает ТЭ характеристики [14]. Наиболее эффективным легирующим элементом на позиции кальция является иттербий. Его введение в структуру СМО приводит к существенному повышению электропроводности и коэффициента термоэдс, при этом наблюдается уменьшение общей теплопроводности, что в основном связано с большей разницей масс между Yb^{3+} и Ca^{2+} [15]. Значительное повышение электропроводности также достигается при замещении катионов марганца ниобием. Однако вместе с повышением проводимости происходит резкое снижение

* XVIII Межгосударственная Конференция ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ — 2023 (ISCTA 2023)

коэффициента термоэдс [16]. Эффективным также оказывается комплексное легирование разными элементами на одной из позиций. Например, в работе [17] показано, что сочетание гетеровалентного и гомовалентного замещения небольшим количеством легирующего элемента обеспечивает оптимальные термоэлектрические свойства керамики, и для $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_{3-\delta}$ было достигнуто $zT = 0.15$ при 973 К. Также известны работы с замещением металлов одновременно на разных позициях (например, $\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$), что позволило получить $zT = 0.13$ при 973 К [15]. Хотя легирование и является общепризнанным эффективным способом повышения эффективности ТЭГ, однако использование дорогостоящих прекурсоров является существенным недостатком данного подхода.

Другой подход, направленный на увеличение zT , представляет собой уменьшение теплопроводности за счет модификации микро- и наноструктуры оксидных ТЭ материалов, варьируя применяемые методы получения как порошковых материалов, так и компактных изделий. Транспортные характеристики наноструктурированных объемных материалов в значительной степени отличаются от свойств аналогов с крупнозернистой структурой. Например, показано, что теплопроводность оксидных керамик может быть снижена за счет внедрения наноразмерных включений [18]. При этом наиболее распространенный метод синтеза поликристаллических оксидных ТЭ материалов на основе твердофазной реакции не позволяет достичь таких результатов, поскольку из-за относительно медленной скорости реакции происходит формирование частиц примесной фазы, которые впоследствии повышают теплопроводность из-за увеличения длины свободного пробега фононов.

Напротив, в порошках, приготовленных методами „мягкой химии“ (например, различные вариации метода осаждения из растворов, золь-гель процессы, процессы в гидро- и сольво-термальных условиях и т.д.), за счет смешения компонентов на молекулярном уровне и высоких скоростей зародышеобразования время роста частиц сильно уменьшается.

Несмотря на достоинства методов „мягкой химии“ перед твердофазным синтезом, существует основной недостаток — сложность масштабирования в связи с такими дополнительными этапами как сушка, фильтрация, выщелачивание, прокаливание и измельчение. В сравнении с вышеперечисленными подходами синтез материалов горением реакционных аэрозолей (ГА) [19], который сочетает в себе концепции синтеза горения раствора и спрей-пиролиза, обладает значительными преимуществами. Благодаря высоко экзотермической реакции между компонентами прекурсора, метод позволяет получить кристаллический продукт в течение короткого промежутка времени (секунды) и исключить длительную стадию прокаливания.

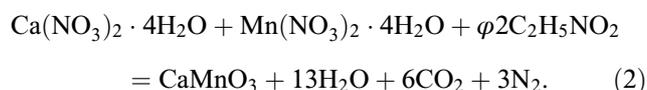
Получение заданной микроструктуры и стехиометрии конкретным методом синтеза CaMnO_3 позволяет повысить термоэлектрическую эффективность не только за

счет снижения теплопроводности, но в данном случае и с помощью оптимизации электронных свойств, поскольку ранее было показано, что перенос заряда в материалах на основе оксидов CaMnO_3 осуществляется путем прыжков поляронов малого радиуса между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , чему способствует двойное обменное взаимодействие [20–22]. Генерация ионов Mn^{3+} происходит из-за наличия кислородных вакансий [23].

В данной работе сферические однофазные порошки термоэлектрического материала CaMnO_3 были получены одностадийным методом горения реакционных аэрозолей, состоящих из гомогенного водного раствора окислителя (нитраты марганца и кальция с соотношением между ионами Ca и Mn в растворе как 1:0.95) и восстановителя/топлива (глицин).

2. Материалы и методы

В данной работе использовались следующие прекурсоры: гидратированные нитраты металлов Ca и Mn ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), служащие окислителями и являющиеся источниками катионов металлов, и глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), используемый как органическое топливо/восстановитель. Все прекурсоры являются особо чистыми и приобретены у ООО ТД „Химмед“. CaMnO_3 получали по следующей схеме: одномолярные (1 М) водные растворы азотнокислых солей металлов в объемном соотношении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) : \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.95$ смешивали друг с другом в керамическом стакане. Затем в стакан добавляли 1 М раствор топлива и полученный состав тщательно перемешивали в течение 30 мин магнитной мешалкой до образования гомогенного раствора. Отношение топлива к окислителю (φ), под которым подразумевается молярное отношение топлива к общему количеству молей нитратов относительно стехиометрии, составляло 3. Все расчеты навесок для получения растворов производили на основе химического уравнения



Подробную техническую информацию о методике синтеза и схематическое изображение экспериментальной установки можно найти в работе [24]. Приготовленные реакционные водные растворы помещали в камеру ингалятора (ИН 8, „Альбедо“), где при помощи пьезоэлемента с рабочей частотой 2.64 МГц генерировался аэрозоль. Капли аэрозоля распыляли в трубчатую печь потоком сжатого воздуха со скоростью 2 л/мин. По мере пролета капли реакционного раствора через горячую зону печи, на ее поверхности протекала экзотермическая реакция горения. В результате данной реакции формировался твердый продукт в виде порошка черного цвета, который собирался фильтром Шотта, расположенном в холодной части установки. Температура горячей зоны

печи составляла 1273 К. Для получения компактного образца порошок CaMnO_3 прессовали методом холодного прессования под давлением 5 т в таблетки с диаметром 15 мм и высотой 4 мм, после чего полученные цилиндрические образцы спекали в течение 4 ч на воздухе при температуре 1473 К без приложения давления. Скорость нагрева и охлаждения контролировали и поддерживали на уровне 1 К/мин.

Фазовый состав порошков изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре на дифрактометре ДИФРЕЙ-401, работающем при напряжении 25 кВ и токе 40 мА, с использованием источника CrK_α -излучения с геометрией фокусировки Брэгга-Брентано. Для изучения морфологии и общей микроструктуры продуктов, а также исследования их элементного анализа использовали сканирующий электронный микроскоп (FESEM) JSM 7600F (JEOL, Япония) с пространственным разрешением ~ 1 нм, оснащенный системой элементного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (EDX, Oxford Instruments).

Температуропроводность измеряли методом лазерной вспышки (анализаторы температуропроводности LFA 447 NanoFlash (от 300 до 573 К) и NETZSCH LFA 457 MicroFlash (от 623 до 1023 К). Теплопроводность (κ , Вт/(м·К)) рассчитывали по формуле

$$\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot d, \quad (3)$$

где C_p — теплоемкость, d — плотность образца. Плотность спеченного образца определяли методом Архимеда с использованием H_2O в качестве иммерсионной жидкости. Удельную теплоемкость рассчитывали по модели Дебая. При высоких температурах ($T \gg \theta_D$, где θ_D — температура Дебая, К) выполняется закон Дюлонга-Пти:

$$C_p = 3 \cdot R \cdot M_r,$$

где R — универсальная газовая постоянная, M_r — молярная масса.

Расчет температуры Дебая:

$$\theta_D = \frac{h\nu_m \left(3 \frac{n}{4\pi MV}\right)^{1/3}}{k_B}, \quad (4)$$

где h — постоянная Планка, ν_m — средняя скорость звука ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$) [10], n — количество атомов в кристаллической ячейке, V — объем элементарной ячейки (Å^3), проводили для орторомбической структуры пространственной группы $Pnma$ (62). Значение составило $\theta_D = 650$ К, что соответствует литературным данным [25].

Удельное электрическое сопротивление и коэффициент термоэдс измеряли одновременно четырехзондовым и дифференциальным методами соответственно, на оборудовании ООО „КРИОТЕЛ“ в режиме постоянного тока.

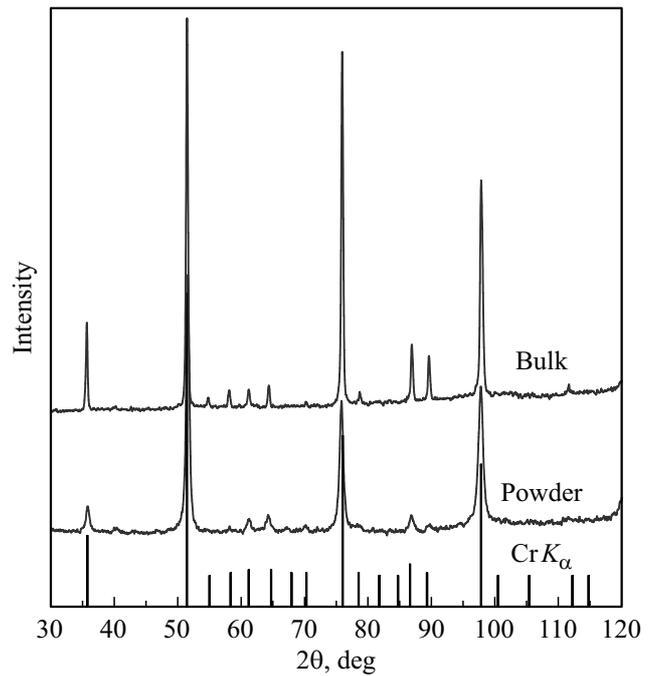


Рис. 1. Дифрактограммы полученного порошка (powder) и спеченного образца (bulk) CaMnO_3 .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристика кристаллической структуры и микроструктуры образцов

Органический компонент, добавляемый к раствору нитратов металлов при синтезе материалов методом ГА, выполняет одновременно несколько важных функций: (i) хелатирующего компонента, который связывает катионы металлов в растворе в стабильное комплексное соединение, что увеличивает растворимость и предотвращает селективное осаждение ионов металлов во время синтеза; (ii) топлива, которое предоставляет достаточное количество тепла системе для обеспечения самоподдерживающейся реакции; (iii) газифицирующего агента, образующего во время реакции с нитратами большое количество газофазных продуктов, что позволяет регулировать микроструктуру и пористость материалов [26,27].

Результаты РФА порошка, собранного с фильтра, свидетельствуют о формировании однофазного продукта (рис. 1). Дифракционные максимумы сопоставлены с фазой CaMnO_3 в соответствии с базой данных PDF#76-1132. CaMnO_3 обладает орторомбической кристаллической решеткой с пространственной группой $Pnma$ (62). Примесных фаз в пределах чувствительности метода не обнаружено.

Посчитанные параметры и объем кристаллической ячейки соответственно равны: $a = 5.27481$, $b = 7.44839$, $c = 5.31953$ Å, $V = 208.998$ Å³, что согласуется с литературными данными [12,28–30]. После спекания образ-

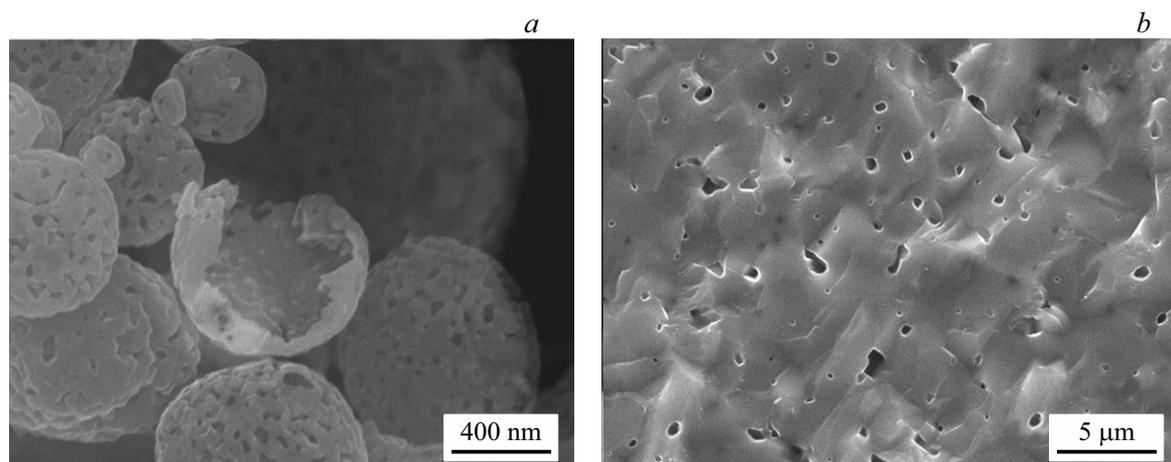


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: *a* — порошок после синтеза ГА, *b* — скол спеченного образца.

ца позиции дифракционных рефлексов остались неизменными, при этом их интенсивности увеличились вдвое. Образование побочных фаз не обнаружено. Стоит отметить, что в некоторых исследованиях сообщается о выпадении фазы марокита (CaMn_2O_4) после спекания, что обуславливается как отклонением состава от стехиометрии, так и низкой температурой синтеза и отжига [9,31]. Действительно, в соответствии с равновесной диаграммой состояния CaO-MnO , соединение CaMnO_3 является одной из трехкомпонентных стехиометрических фаз, однако отличается узким интервалом гомогенности [32]. Незначительное отклонение в соотношении концентраций Ca/Mn может способствовать образованию марокита, который ухудшает ТЭ свойства материала. Избежать этого эффекта и стабилизировать фазу CaMnO_3 удастся путем длительного отжига при повышенных температурах [9]. В случае синтеза методом ГА реагенты в исходном растворе смешаны на молекулярном уровне в точно заданном отношении и связаны за счет использования органического компонента в прочный комплекс. Реакция формирования твердофазного продукта протекает при высоких температурах, достигающих ~ 1700 К, и длится порядка сотен мс [19], что создает благоприятные условия для формирования однофазного CaMnO_3 .

Типичные изображения микроструктуры образцов представлены на рис. 2. Микрофотография порошка CaMnO_3 после синтеза свидетельствует о его сферической морфологии (рис. 2, *a*). Размер сфер варьируется в диапазоне от 100 нм до 4 мкм. Поверхность состоит из нанокристаллитов, которые образуют пористый каркас. Вследствие обильного газовыделения некоторые сферы представляются разрушенными с полостью внутри. Толщина стенок сломанных сфер изменяется от 50 до 100 нм. На микрофотографии спеченного образца видно большое количество мелких пор, при этом относительная плотность материала составляет 94%. Иссле-

дование поверхности скола методом МРСА не выявило областей с отношением металлов Ca/Mn , отклоняющимся от стехиометрического. Средний состав по образцу — $\text{Ca}_{0.96}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{2.89}$.

3.2. Термоэлектрические свойства

Зависимость общей теплопроводности (κ) спеченного образца от температуры показана на рис. 3, *a*. Образец демонстрирует плавное снижение κ от $3.9 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 300 К до $2.4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 1000 К, поскольку длина свободного пробега фононов обратно пропорциональна абсолютной температуре. Теплопроводность образца CaMnO_3 , полученного методом ГА, оказывается сравнимой или ниже, чем в легированных образцах CaMnO_3 , синтезированных другими способами [15,17,28,33–35]. Такой результат обуславливается наличием множества мелких пор в образце ГА, что усиливает процессы рассеяния фононов. Однако при сопоставлении полученных результатов со значениями κ , которых достигают легированные разными металлами образцы CaMnO_3 , теплопроводность образцов ГА оказывается выше. Наиболее существенное различие в κ наблюдается вблизи комнатной температуры, где вклад рассеяния фононов на границах зерен заметно больше по сравнению с фонон-фононным рассеянием, которое играет основную роль при высоких температурах. Добавки легирующих элементов в твердых растворах замещения приводят к локальным искажениям кристаллической решетки, что еще больше уменьшает вклад фононной подсистемы в общую теплопроводность. Также известно, что амплитуда колебаний более тяжелых ионов меньше, чем у Ca^{2+} , в связи с чем происходит рассеяние фононов различных частот, тем самым эффективно снижая фононную составляющую теплопроводности. Уменьшение фононной теплопроводности непосредственно приводит к уменьшению общей теплопроводности в легированных составах [36].

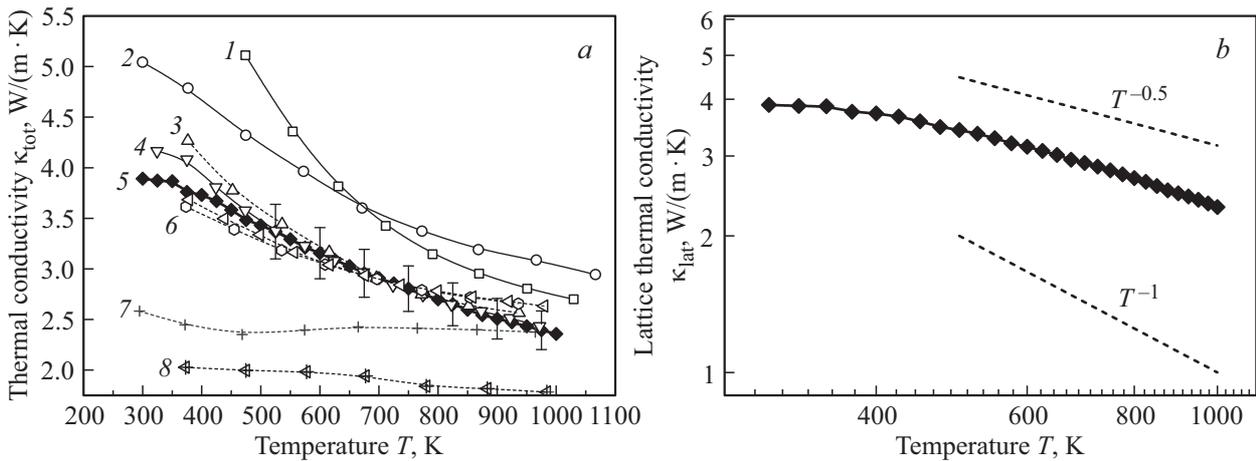


Рис. 3. Температурная зависимость общей (а) и решеточной (b) теплопроводности CaMnO_3 , полученного методом ГА (закрашенные ромбы). На а приведены литературные данные для: 1 — CaMnO_3 [17], 2 — CaMnO_3 [34], 3 — $\text{CaMn}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_3$ [17], 4 — CaMnO_3 [11], 5 — $\text{Ca}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}_3$ [28], 6 — $\text{Ca}_{0.97}\text{Yb}_{0.015}\text{Gd}_{0.015}\text{O}_3$ [17], 7 — $\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnO}_3$ [35], 8 — $\text{Ca}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ [15]. На b пунктирными линиями показаны зависимости $\kappa_{\text{lat}}(T)$ в случае доминирующего рассеяния фононов на границах зерен ($\kappa_{\text{lat}}(T) \sim T^{-1}$) и на точечных дефектах ($\kappa_{\text{lat}}(T) \sim T^{-0.5}$).

Для определения решеточной составляющей теплопроводности (κ_{lat}) использовали уравнение

$$\kappa_{\text{lat}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_e, \quad (5)$$

где κ_e — электронная составляющая теплопроводности, которая определена по закону Видемана-Франца:

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (6)$$

где L — число Лоренца. Как правило, в большинстве работ используется значение $L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$, которое справедливо только для металлов и вырожденных полупроводников. В наших расчетах при комнатной температуре L принималось равным $1.77 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$, которое было получено из уравнения $L = 1.5 + \exp(-|S|/116)$ [37] с учетом экспериментальных данных для коэффициента Зеебека S . Необходимо однако отметить, что в силу небольшого вклада электронной составляющей в общую теплопроводность, при расчете для предельных случаев невырожденного состояния минимальное и максимальное значения числа Лоренца незначительно влияют на решеточную часть теплопроводности, изменяя ее лишь на 3.8% [17]. В нашем же случае вклад κ_e в κ_{tot} составляет $\sim 0.14\%$ вблизи комнатной температуры и 1.79% при 1000 К, что также незначительно повлияет на κ_{lat} в случае подстановки предельных случаев числа Лоренца.

Уменьшение решеточной теплопроводности с ростом температуры является следствием увеличения вероятности столкновения фононов, участвующих в явлении переноса тепла, приводя к процессам переброса. Чтобы проанализировать преобладающий механизм рассеяния фононов, был построен график зависимости $\kappa_{\text{lat}}(T) \propto T^{-x}$ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 3, b). Из рис. 3, b видно, что экспериментальные

результаты лучше описываются зависимостью с $x = 0.5$, которая соответствует механизму рассеяния на точечных дефектах [38]. В нашей работе такой механизм может являться следствием кислородных вакансий, наличие которых подтверждается уменьшением объема кристаллической решетки [39].

В работе [40] показано, что в CaMnO_3 зависимость соответствует $\kappa_{\text{lat}} \sim T^{-1}$, что авторы связывают с фонон-фононным рассеянием. В номинальном составе $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnO}_3$ и при наличии кислородных вакансий в нелегированном CaMnO_3 зафиксировано небольшое отклонение от $\kappa_{\text{lat}} \sim T^{-1}$, которое обусловлено влиянием рассеяния точечных дефектов из-за замещения катиона кальция в этой системе.

Температурная зависимость удельной электропроводности CaMnO_3 , полученного методом ГА, изображена на рис. 4, a. Образец проявляет полупроводниковое поведение ($d\sigma/dT > 0$), где σ увеличивается от $10.4 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре до $26.4 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1000 К. Общий вид кривой и измеренные значения электропроводности хорошо согласуются с результатами, полученными в других работах для нелегированного CaMnO_3 [13,41]. В то же время электропроводность легированных образцов ожидаемо выше и уменьшается с ростом температуры, что типично для вырожденных полупроводников.

Как было показано выше, в материалах на основе CaMnO_3 реализуется механизм электропроводности малых поляронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} [8,20], который описывается уравнением Мотта-Дэвиса [9]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (7)$$

где A — предэкспоненциальный фактор, определяемый свойствами материала, T — абсолютная температура,

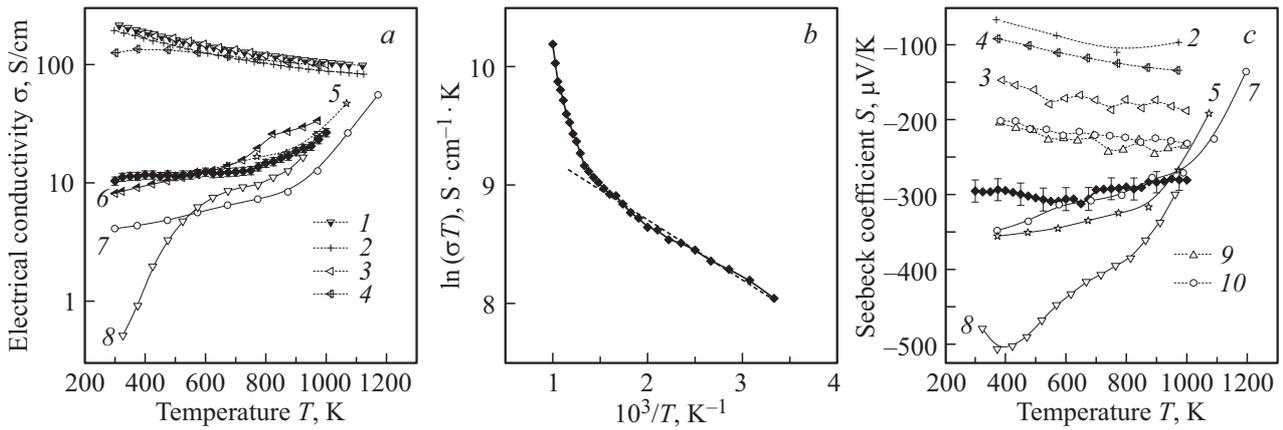


Рис. 4. Температурная зависимость (а) электропроводности CaMnO₃, (б) зависимость $\ln(\sigma T)$ от $1000/T$ (пунктирной линией показана зависимость, характерная для электрической проводимости, осуществляемой за счет прыжков малых поляронов), (с) коэффициента термоэдс (закрашенные ромбы соответствуют значениям, полученным в данной работе) в сравнении с литературными данными: 1 — Ca_{0,9}Tb_{0,1}MnO₃ [35], 2 — Ca_{0,9}Nd_{0,1}MnO₃ [35], 3 — Ca_{0,96}Gd_{0,04}O₃ [28], 4 — Ca_{0,95}Yb_{0,05}Mn_{0,98}Nb_{0,02}O₃ [15], 5 — CaMnO₃.

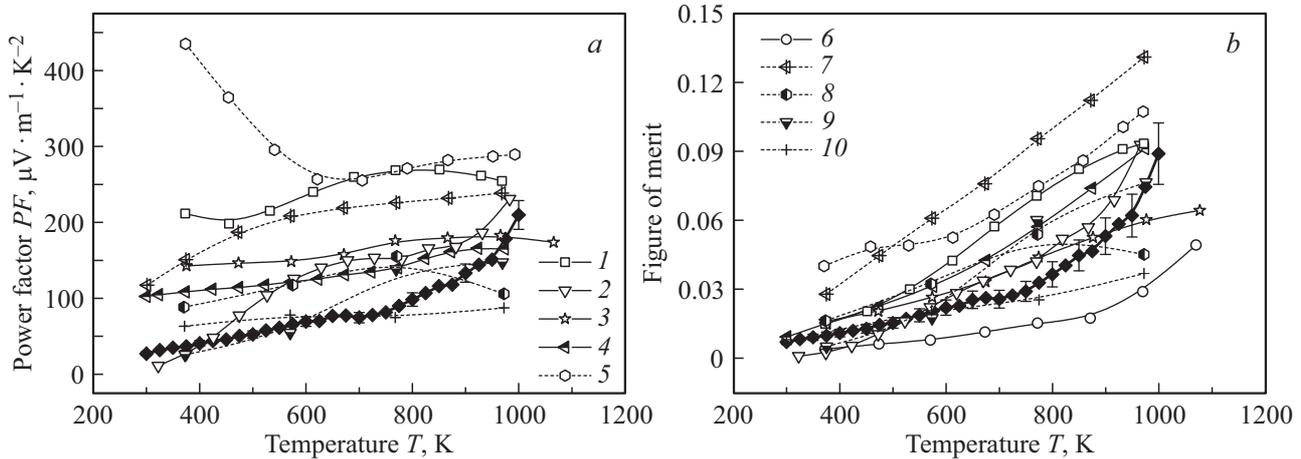


Рис. 5. Температурная зависимость (а) фактора мощности, (б) термоэлектрической добротности CaMnO₃, полученного ГА (закрашенные ромбы соответствуют значениям, полученным в данной работе) в сравнении с литературными данными: 1 — CaMnO₃ [17], 2 — CaMnO₃ [11], 3 — CaMnO₃ [13], 4 — CaMnO₃ [41], 5 — Ca_{0,98}Yb_{0,01}Gd_{0,01}O₃ [17], 6 — CaMnO₃ [34], 7 — Ca_{0,95}Yb_{0,05}Mn_{0,98}Nb_{0,02}O₃ [15], 8 — Ca_{0,9}Ho_{0,1}MnO₃ [35], 9 — Ca_{0,9}Tb_{0,1}MnO₃ [35], 10 — Ca_{0,9}Nd_{0,1}MnO₃ [35].

E_a — энергия активации прыжкового механизма проводимости, k_B — постоянная Больцмана. На рис. 4, б показано, что график, построенный в координатах $\ln(\sigma T)$ от $1000/T$ спрямляется до температуры $T = 750$ К, что типично для материалов с проводимостью, осуществляемой за счет прыжков малых поляронов [36].

В нашем случае возникновение ионов Mn³⁺ обусловлено наличием кислородных вакансий в образце, в то время как нелегированный стехиометрический CaMnO₃ содержит ионы Mn⁴⁺ [21]. Легирование трехвалентными редкоземельными ионами на позиции Са и (или) возникновение нестехиометрии по кислороду приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Присутствие заметного числа ионов Mn³⁺ вводит большое количество носителей заряда и облегчает движение этих носителей заряда по прыжковому механизму [42]. Таким

образом, прыжки электронов между Mn³⁺ и Mn⁴⁺ являются причиной больших значений электропроводности в легированных и нестехиометрических образцах.

Носители заряда в прыжковой проводимости термически активируются с энергией активации E_a . Так, для нелегированного состава в литературе сообщается о $E_a = 0.167$ [43], 0.089 [20], 0.122 [21], 0.13–0.22 [9], 0.09 [11], 0.117 эВ [44]. В нашем случае при температурах до 750 К посчитана энергия активации прыжка полярона $E_a = 0.05$ эВ, что значительно ниже значений, приведенных в литературе для нелегированных образцов CaMnO₃. Однако полученное нами значение $E_a = 0.05$ эВ близко к энергии активации для легированных образцов [23,45], что говорит о снижении энергетического барьера для прыжков поляронов, следовательно, о повышении концентрации носителей заряда.

Значения электрофизических параметров в литературе расходятся из-за различных методов синтеза и условий спекания керамики, которые сильно влияют на количество дефектов, таких как границы зерен, повышенное количество пор, что также сказывается на подвижности носителей заряда, которые локализованы в местах дефектов.

Как полупроводник *n*-типа, CaMnO_3 имеет отрицательные значения коэффициента термоэдс (рис. 4, *c*). Для полученного образца абсолютные значения коэффициента термоэдс плавно снижаются с температурой от $S \sim 295 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре до $\sim 280 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при 1000 К. Подобная тенденция сообщалась в работах [46,47].

Поскольку коэффициент термоэдс имеет обратную зависимость от концентрации носителей заряда, его значение уменьшается с увеличением легирующих добавок. Соответственно, в работах [15,17,35] образцы демонстрируют пониженные значения S относительно образца CaMnO_3 ГА во всем диапазоне измеренных температур.

Максимальный коэффициент мощности $PF = S^2\sigma$ (рис. 5, *a*) для представленного образца составляет $161 \text{ мкВ} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, что сопоставимо или даже выше значений для нелегированных [13,41] и некоторых легированных образцов [35], что может быть объяснено более высокими значениями абсолютного коэффициента термоэдс в синтезированном материале. Однако значения PF данного образца уступают, например, составам с Yb^{3+} [15,17] вследствие сравнительно низкой электропроводности, так как концентрация электронов, вносимая легированием, играет решающую роль в электропроводности этих материалов.

Максимальное значение $zT = 0.09$, представленное на рис. 5, *b*, достигнуто при 1000 К, что близко к литературным данным [13,17,28,33,34,41], а также показывает средние значения относительно легированных образцов. Однако полученный состав обладает преимуществами среди рассмотренных, вследствие значительного снижения времени получения керамики, а также низкой стоимости, без легирующих добавок дорогими элементами.

4. Заключение

В данной работе однофазный сферический порошок CaMnO_3 был получен методом горения реакционных аэрозолей с использованием глицина, выполняющего важные функции в процессе формирования кристаллического твердофазного продукта. Для получения объемного материала порошок консолидировали методом холодного прессования с последующим спеканием на воздухе без приложения нагрузки. Объемный образец CaMnO_3 показал более низкие значения теплопроводности относительно ранее опубликованных работ вследствие особой микроструктуры и эффективного рассеяния на кислородных вакансиях.

Несмотря на снижение энергии активации прыжка полярона, значимого увеличения электропроводности не наблюдается, однако абсолютные значения коэффициента термоэдс остаются довольно высокими на всем измеренном диапазоне температур, в то время как у легированных образцов происходит резкое снижение S , как правило, из-за смещения равновесия $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в сторону Mn^{3+} , что приводит к генерации носителей заряда и снижению их подвижности.

Предлагаемый метод — потенциально масштабируемый и позволяет получать оксидные термоэлектрические материалы, эффективность которых сравнима с эффективностью этих соединений, полученных значительно более трудоемкими методами.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10278).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Srinivasan, A. Gellé, F. Gucci, C. Boussard-Pledel, B. Fontaine, R. Gautier, H. J.-F. Halet, M.J. Reece, B. Bureau. *Inorg. Chem. Front.*, **6** (1), 63 (2019).
- [2] G. Rogl, P. Rogl. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **4**, 50 (2017).
- [3] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS* (М., Наука, 1968).
- [4] N.V. Nong, C.-J. Liu, M. Ohtaki. *J. Alloys Compd.*, **509** (3), 977 (2011).
- [5] H. Colder, E. Guilmeau, C. Harnois, S. Marinel, R. Retoux, E. Savary. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** (15), 2957 (2011).
- [6] H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka. *J. Alloys Compd.*, **350** (1–2), 292 (2003).
- [7] M. Acharya, S.S. Jana, M. Ranjan, T. Maiti. *Nano Energy*, **84**, 105905 (2021).
- [8] L. Bocher, M.H. Aguirre, D. Logvinovich, A. Shkabko, R. Robert, M. Trottmann, A. Weidenkaff. *Inorg. Chem.*, **47** (18), 8077 (2008).
- [9] S.O.A. De Torres, D. Thomazini, G.P. Balthazar, M.V. Gelfuso. *Mater. Res.*, **23** (5), e20200169 (2021).
- [10] A. Baranovskiy, Y. Amouyal. *J. Alloys Compd.*, **687**, 562 (2016).
- [11] K.K. Li, Z.Y. Liu, F.P. Zhang, J.X. Zhang, X.Y. Yang, J.W. Zhang, J.L. Shi, G. Ren, T.W. He, J.J. Duan. *J. Alloys Compd.*, **808**, 151476 (2019).
- [12] P. Thiel, J. Eilertsen, S. Populoh, G. Saucke, M. Döbeli, A. Shkabko, L. Sagarna, L. Karvonen, A. Weidenkaff. *J. Appl. Phys.*, **114** (24), 243707 (2013).
- [13] Y.-H. Zhu, W.-B. Su, J. Liu, Y.-C. Zhou, J. Li, X. Zhang, Y. Du, C.-L. Wang. *Ceram. Int.*, **41** (1), 1535 (2015).
- [14] M. Mouyane, B. Itaalit, J.Ó. Bernard, D. Houivet, J.G. Noudem. *Powder Technol.*, **264**, 71 (2014).

- [15] R. Kabir, T. Zhang, R. Donelson, D. Wang, R. Tian, T.T. Tan, B. Gong, S. Li. *Phys. Status Solidi A*, **211** (5), 1200 (2014).
- [16] G. Xu. *Solid State Ion.*, **171** (1–2), 147 (2004).
- [17] R. Löhnert, J. Töpfer. *J. Solid State Chem.*, **315**, 123437 (2022).
- [18] F. Azough, A. Gholinia, D.T. Alvarez-Ruiz, E. Duran, D.M. Kepaptsoglou, A.S. Eggeman, Q.M. Ramasse, R. Freer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (36), 32833 (2019).
- [19] G.V. Trusov, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, A.S. Rogachev, S.I. Roslyakov, S. Rouvimov, K.B. Podbolotov, A.S. Mukasyan. *J. Phys. Chem. C*, **120** (13), 7165 (2016).
- [20] M.E.M. Jorge, M.R. Nunes, R.S. Maria, D. Sousa. *Chem. Mater.*, **17** (8), 2069 (2005).
- [21] A. Vijay, R. Suhashini, R. Jose, S.C. Prasanth, K.V. Saravanan. *AIP Conf. Proc.*, **2220** (1), 080029 (2020).
- [22] M. Schrade, R. Kabir, S. Li, T. Norby, T.G. Finstad. *J. Appl. Phys.*, **115** (10), 103705 (2014).
- [23] A. Vijay, C. P. S, R. Jose, V. Saravanan. *RSC Advances*, **13** (28), 19651 (2023).
- [24] G.V. Trusov, A.B. Tarasov, D.O. Moskovskikh, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. *J. Alloys Compd.*, **779**, 557 (2019).
- [25] F.P. Zhang, X. Zhang, Q.M. Lu, J.X. Zhang, Y.Q. Liu. *J. Alloys Compd.*, **509** (10), 4171 (2011).
- [26] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan. *Chem. Rev.*, **116** (23), 14493 (2016).
- [27] A.S. Mukasyan, D.O. Moskovskikh, A.A. Nepapushev, J.M. Pauls, S.I. Roslyakov. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40** (7), 2512 (2020).
- [28] R. Löhnert, M. Stelter, J. Töpfer. *Mater. Sci. Eng. B*, **223**, 185 (2017).
- [29] S. Paengson, P. Pilasuta, K. Singsoog, W. Namhongsa, W. Impho, T. Seetawan. *Materials Today Proceedings*, **4** (5), 6289 (2017).
- [30] P.N. Santhosh, J. Goldberger, P.M. Woodward, T. Vogt, W.P. Lee, A.J. Epstein. *Phys. Rev. B*, **62** (22), 14928 (2000).
- [31] R. Kabir, T. Zhang, D. Wang, R. Donelson, R. Tian, T.T. Tan, S. Li. *J. Mater. Sci.*, **49** (21), 7522 (2014).
- [32] H.S. Horowitz, J.M.L. Horowitz. *Mater. Res. Bulletin*, **13** (12), 1359 (1978).
- [33] T. Liu, J. Chen, M. Li, G. Han, C. Liu, D. Zhou, J. Zou, Z.-G. Chen, L. Yang. *Chem. Eng. J.*, **408**, 127364 (2021).
- [34] S.P. Singh, N. Kanas, T.D. Desissa, M.A. Einarsrud, T. Norby, K. Wiik. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40** (4), 1344 (2020).
- [35] R. Funahashi, A. Kosuga, N. Miyasou, E. Takeuchi, S. Urata, K. Lee, H. Ohta, K. Koumoto, 26th Int. Conf. on Thermoelectrics (Jeju Island, 3–5 June, South Korea) [*IEEE*, **1**, 124 (2007)].
- [36] T. Yang, T. Cheng. *RSC Advances*, **7** (71), 44659 (2017).
- [37] A. Novitskii, G. Guélou, A. Voronin, T. Mori, V. Khovaylo. *Scr. Mater.*, **187**, 317 (2020).
- [38] M. Schrade, K. Berland, S.N.H. Eliassen, M.N. Guzik, C. Echevarria-Bonet, M.H. Sørby, P. Jenuš, B.C. Hauback, R. Tofan, A.E. Gunnæs, C. Persson, O.M. Løvvik, T.G. Finstad. *Sci. Rep.*, **7** (1), 13760 (2017).
- [39] C.S. Huang, H. Fang, Z.H. Xu, X. Zheng, X.X. Ruan. *Results Phys.*, **13**, 102337 (2019).
- [40] G.-K. Ren, J.-L. Lan, K.J. Ventura, X. Tan, Y.-H. Lin, C.-W. Nan. *Npj Comput. Mater.*, **2** (1), 16023 (2016).
- [41] R. Kabir, R. Tian, T. Zhang, R. Donelson, T.T. Tan, S. Li. *J. Alloys Compd.*, **628**, 347 (2015).
- [42] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (5), 055010 (2009).
- [43] A. Vijay, R. Jose, C. Prasanth S, V. P, K. Venkata Saravanan. *Materials Today Proceedings*, **64**, 431 (2022).
- [44] L.T. Hung, N.V. Nong, L. Han, D.L. Minh, K.A. Borup, B.B. Iversen, N. Pryds, S. Linderoth. *J. Mater. Sci.*, **48**, 2817 (2013).
- [45] J. Lan, Y.-H. Lin, H. Fang, A. Mei, C.-W. Nan, Y. Liu, S. Xu, M. Peters. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (8), 2121 (2010).
- [46] C. Li, Q. Chen, Y. Yan. *Materials*, **11** (10), 1807 (2018).
- [47] S. BerbethMary, K. Nalini, K. Rajalakshmi. *Materials Today Proceedings*, **57**, 2344 (2022).

Редактор Г.А. Оганесян

Thermoelectric properties of CaMnO₃ perovskite produced by spray solution combustion synthesis

E.V. Chernyshova, S.I. Roslyakov, Z.S. Yermekova, E.V. Argunov, D.O. Moskovskikh, S.N. Yudin, V.V. Khovaylo

University of Science and Technology „MISIS“,
119049 Moscow, Russia

Abstract CaMnO₃ powder was synthesized by spray solution combustion synthesis using glycine. Due to the highly exothermic reaction between the precursor components, spray solution combustion synthesis eliminates the calcination step and allows one to obtain a crystalline product in a few seconds. Consolidation was carried out using cold pressing followed by annealing in air. Single-phase CaMnO₃ showed a decrease in thermal conductivity relative to literature data, with the dominant mechanism of phonon scattering at grain boundaries. The mechanism of electrical conductivity is based on thermally activated small polarons hopping between localized states of Mn³⁺ and Mn⁴⁺. Synthesized CaMnO₃ has high absolute values of the Seebeck coefficient, which leads to competitive efficiency values among both undoped and doped compositions but eliminates the use of expensive precursors.