

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kumzerov, Y. Nanostructures within porous materials / Y. Kumzerov, S. Vakhrushev // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology – 2003 – V. X – P.1-39
2. Nanoparticles and Nanostructured Films / Ed. J.H. Fendler – Weinheim, Germany: Wiley-VCH – 1998. – 488 p.
3. Azovtsev, A.V. Polarization states and dielectric responses of elastically clamped ferroelectric nanocrystals / A. V. Azovtsev, N. A. Pertsev // J. Appl. Phys. – 2016 – V. 120 – C. 214103.
4. Dielectric properties of ferroelectric NaNO_2 / S. Sawada, S. Nomura, Y. Asao // Journal of the Physical Society of Japan. – 1961 - V. 16, № 11 - P. 2207–2212.
5. Mechanism of ferroelectric phase transition in ultra-dispersed sodium nitrite particles / A. A. Naberezhnov [et al.] // Ferroelectrics. – 2021 - V. 575, № 1 - P. 75–83.
6. Structure and properties of confined sodium nitrite / A. Naberezhnov [et al.] // Eur. Phys. J. E – 2004 – V. 12 – P. s21-s24.
7. Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле / Л. Н. Коротков [и др.] // Известия РАН. сер. физическая. – 2007 – Т. 71, № 10 – С. 1440–1444.
8. Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы / А. И. Бескровный [и др.] // Физика Твёрдого Тела – 2010 – Т. 52, № 5 – С. 1021–1025.
9. Porous glasses in the 21st century – a short review / D. Enke, F. Janowski, and W. Schwieger // Microporous and mesoporous materials – 2003 – V. 60. № (1-3) – P. 19–30.
10. Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy and scanning electron microscopy / T. H. Elmer [et al.] // Journal of the American Ceramic Society – 1970 – V. 53. № (4) – P. 171–175.
11. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett., L. G. Joyner, P. P. Halenda // Journal of the American Chemical Society – 1951 – V. 73, № 1. - P. 373–380.
12. Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix / I. V. Golosovsky [et al.] // Eur. Phys. J. B – 2006 – V. 54 – P. 211–216.
13. SANS studies of nanostructured low-melting metals at room temperature / A. A. Naberezhnov [et al] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics – 2020 – V. 11, № 6 – P. 690–697.
14. Broadband dielectric spectroscopy / Ed. F. Kremer, A. Schönhals – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag – 2003. – 739 p.
15. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / S. B. Vakhrushev [et al.] // Phys. Rev. B – 2004 – V. 70, № 13 – P. 132102 (6 pp).
16. Phase transitions in finite-size ferroelectrics / W. L. Zhong, Y. G. Wang, and P. L. Zhang // Ferroelectrics Review – 1998 – V. 1, № 2-3 – P. 131–262.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

**А. В. Никитин¹, Р. А. Лановский¹, М. В. Бушинский¹, О. С. Мантыцкая¹,
Н. В. Терешко¹, М. Н. Волочаев², Ю. С. Орлов², С. Н. Пастушонок³**

¹⁾ Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: shyrik_n@physics.by

²⁾ Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Академгородок 50, стр. 38, 660036 Красноярск, Россия, e-mail: jso.krasn@mail.ru

³⁾ Учреждения образования «Военная академия Республики Беларусь», пр. Независимости, 220, 220057 Минск, Беларусь, e-mail: sn195333@gmail.com

Получены образцы термоэлектриков $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1) методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии с промежуточным синтезом. Оптимальная температура синтеза составляет 1300°C, время выдержки 10 часов. Проведены их рентгеноструктурные и термоэлектрические (электропро-

водность и фактор мощности) исследования. Показано, что все составы при комнатной температуре характеризуются однородным структурным состоянием, которое описывается кубической пространственной группой Pm-3m. Образцы имеют *n*-тип проводимости. Наилучший фактор мощности имеет состав $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$ в диапазоне температур 450 K – 550 K (175°C–275°C).

Ключевые слова: термоэлектрик; перовскит; замещение ионами лантана; фактор мощности.

OBTAINING OF STRONTIUM TITANATE-BASED THERMOELECTRICS

A. V. Nikitin¹, R. A. Lanovsky¹, M. V. Bushinsky¹, O. S. Mantytskaya¹,
N. V. Tereshko¹, M. N. Volochaev², Y. S. Orlov², S. N. Pastushonok³

¹⁾ SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus", Brovki str. 19,
220072 Minsk, Belarus

²⁾ Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, 660036 Krasnoyarsk, Russia

³⁾ Military Academy of the Republic of Belarus, Nezalezhnosti ave. 220, 220057 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Nikitin (shyrik_n@physics.by)

Samples of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0.05; 0.075; 0.1) thermoelectrics were obtained by conventional solid-state reaction technology with intermediate synthesis, the optimum synthesis temperature is 1300 °C, the exposure time is 10 hours. Their X-ray diffraction and thermoelectric (electrical conductivity and power factor) studies have been carried out. It has been shown that all compositions at room temperature are characterized by a homogeneous structural state, which is described by the cubic space group Pm-3m. The samples are characterized by *n*-type conductivity. The composition $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$ has the best power factor in the temperature range 450 K – 550 K (175 °C–275 °C).

Key words: thermoelectric; perovskite; substitution with lanthanum ions; power factor.

ВВЕДЕНИЕ

Теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, автотранспорта, может быть непосредственно и эффективно преобразована в электрическую энергию при помощи термоэлектрогенераторов. Для создания последних необходимы термоэлектрические материалы, обладающие одновременно высокой электропроводностью и термо-эдс и низкой теплопроводностью [1]. Для создания термоэлектрических устройств различного типа необходимы материалы, характеризующиеся проводимостью как *n*-, так и *p*-типа. Перспективной основой для разработки первых являются перовскитные пломбаты бария-стронция, замещенные манганиты кальция и титаниты стронция – это твердые растворы на основе перовскитных кобальтитов редкоземельных элементов (РЗЭ), а также слоистых кобальтитов натрия и кальция.

В последнее время в качестве наиболее перспективной основы для разработки оксидных термоэлектриков *n*-типа рассматриваются редкоземельные оксиды титана со структурой перовскита, поскольку их производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями, относительно низкой стоимостью и устойчивостью на воздухе при повышенных температурах [2].

Термоэлектрические характеристики керамики на основе твердых растворов редкоземельных оксидов титана могут быть значительно улучшены путем варьирования ее термической предыстории (спекание под давлением, плазменно-дуговое спекание и др.), а также при частичном замещении катионов стронция или титана.

Исходный состав SrTiO_3 представляет собой типичный кубический перовскит ABO_3 (пр. гр: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) с параметром решетки $a = 3.904 \text{ \AA}$ [3]. Свойства соединения SrTiO_3 в значительной степени зависят от легирования различными элементами и от методов синтеза, которые вызывают различную модуляцию структуры.

Имеющиеся в литературе данные по влиянию замещения редкоземельных металлов на структуру и функциональные свойства образующихся при этом материалов практически не изучено. В связи с этим в настоящей работе были изучены кристаллическая структура и термоэлектрические свойства полученных составов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поликристаллические образцы составов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1) были приготовлены из предварительно высушенных при 1000°C на воздухе оксидов La_2O_3 , TiO_2 , а также карбоната стронция SrCO_3 высокой степени очистки, смешанные в стехиометрическом соотношении с использованием планетарной шаровой мельницы RETSCH PM-100. Предварительный отжиг проводился при 1000°C . Образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ были синтезированы при $T = 1300^\circ\text{C}$ в течение 10 часов на воздухе. После чего, полученные образцы были помещены в кварцевые колбы с небольшим количеством тантала для уменьшения содержания кислорода. В колбах создали вакуум, герметично запаляли и поставили на отжиг при 1000°C на 72 часа. Все образцы охлаждались со скоростью 100°C в час. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М. Исследования транспортных (электропроводность) и термоэлектрических свойств проводили на установке PPMS-9 (Physical Properties Measurement System; Quantum Design (СИИА)) в диапазоне температур 300–800 К. Обработка спектров проводилась с помощью программного комплекса FullProf.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

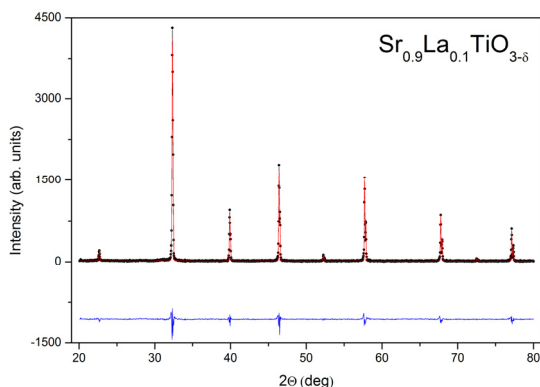


Рисунок 1. Рассчитанные и экспериментально определенные дифракционные спектры состава $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$ при $T = 300 \text{ K}$. Нижняя кривая показывает их разность

Рентгеноструктурные исследования, проведенные при комнатной температуре, показали, что все образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1) были кубические с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. На рис. 1 представлен дифракционный спектр состава $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$.

На рисунке 2 представлены результаты измерения сопротивления образцов $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.925}\text{La}_{0.075}\text{TiO}_{3-\delta}$, полу-

ченных после синтеза при температуре 1300 °С и отжига с танталом. Из рисунка видно, что сопротивление имеет металлический вид, значит полученный нами термоэлектрик – *n*-типа.

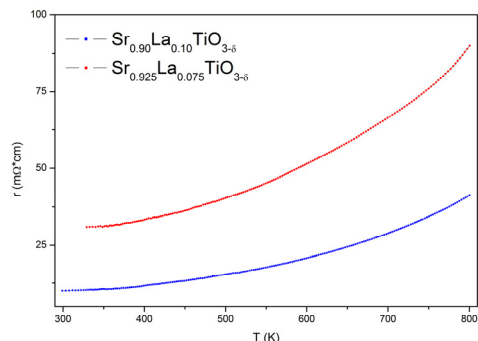


Рисунок 2. Зависимости сопротивления образцов титанатов $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.925}\text{La}_{0.075}\text{TiO}_{3-\delta}$ от температуры

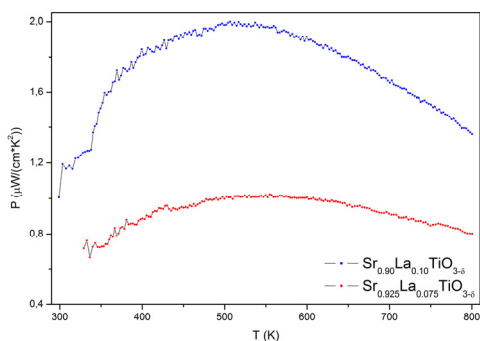


Рисунок 3. Зависимости фактора мощности образцов титанатов $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.925}\text{La}_{0.075}\text{TiO}_{3-\delta}$ от температуры

На рисунке 3 представлены зависимости фактора мощности от температуры. Наилучший фактор мощности был получен для образца $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3-\delta}$ и находится в диапазоне температур: 450 К – 550 К (175 °С–275 °С).

Результаты исследований могут быть использованы для получения улучшенных термоэлектрических материалов, которые найдут применение в широком спектре электротехнических устройств

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в результате проведенных исследований показано, что все составы серии $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1) кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются кубической элементарной ячейкой (пространственная группа Pm-3m), являются термоэлектриками *n*-типа проводимости. Результаты исследований могут быть использованы для получения улучшенных термоэлектрических материалов, которые найдут применение в широком спектре электротехнических устройств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lin, Y.H. Oxide Thermoelectric Materials : from Basic Principles to Applications / Ed. by Yuan-Hua Lin, Jinle Lan, Cewen Nan. – Weinheim: Wiley-VCH, 2019. – 270 p.
2. Towards a high thermoelectric performance in rare-earth substituted SrTiO_3 : effects provided by strongly-reducing sintering / A.V. Kovalevsky [et al.] // Phys. Chem. – 2014. – Vol. 16. – P. 26946–26954.
3. Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach / K. Koumoto [et al.] // Annual review of materials research. – 2010. – Vol. 40. – P. 363–394.