

Студентка 10 гр. 5 курса ф-та ХТит Сазанович Н.В.

Научный руководитель – Клындюк А.И.

Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую может быть осуществлено в термоэлектрогенераторах при помощи термоэлектрических материалов. В качестве таких материалов можно использовать оксидные термоэлектрики ввиду их более высокой химической и термической устойчивости на воздухе [1].

В данной работе приведены результаты исследования кристаллической структуры и электрофизических свойств плюмбатов бария–стронция состава  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$ , синтезированных керамическим методом. Образцы были охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 XRD Advanced,  $CuK\alpha$ -излучение).

Электросопротивление ( $\rho$ ) образцов измеряли на постоянном токе четырехконтактным методом на воздухе в интервале температур 300–1100 К, термоэдс ( $S$ ) определяли относительно Ag на воздухе в том же интервале температур. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в процессе измерения термоэдс поддерживали на уровне 20–25 К.

Полученные образцы состава  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  имели орторомбически искаженную структуру перовскита (пр.гр.симв.  $Ibmm$  для  $x = 0.0-0.2$  и  $Pbnm$  для  $x = 0.4-1.0$ ), параметры элементарной ячейки которой представлены в таблице.

Как видно из данных, приведенных в таблице, размеры элементарной ячейки твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  закономерно уменьшались с ростом  $x$  (при увеличении степени замещения большего по размеру катиона бария  $Ba^{2+}$  меньшим по размеру катионом стронция  $Sr^{2+}$ ). Полученные нами значения параметров кристаллической структуры твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  находятся в хорошем согласии с литературными данными [2].

Таблица. Значения параметров ( $a, b, c, \text{Å}$ ), объема ( $V, \text{Å}^3$ ) и осевого отношения ( $c/a$ ) элементарной ячейки твердых растворов плюмбатов  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$ , а также их фактора мощности ( $P, \text{мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ ) при температурах 700 и 1000 К.

$x$	$a$	$b$	$c$	$c/a$	$V$	$P_{700}$	$P_{1000}$
0	6,0637	6,0296	6,0163	1,4141	311,08	328	187
0,2	6,0016	6,0017	6,0010	1,4038	305,69	300	269
0,4	5,9699	5,9742	5,9801	1,4166	301,62	247	296
0,6	5,9544	5,9521	5,9531	1,4139	298,38	775	459
0,8	5,9047	5,9492	5,9262	1,4194	294,41	728	404
1	5,8563	5,9522	5,8893	1,4222	290,32	223	704

Соединения  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  представляли собой проводниками  $n$ -типа, характер проводимости которых с ростом  $x$  изменялся от металлического (для  $x = 0.0$ ) к полупроводниковому (для  $x = 1.0$ ).

На рисунке представлены температурные зависимости  $\rho$  и  $S$  для твердых растворов плюмбатов  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$ . Значения  $\rho$  образцов с  $x = 0.2-0.6$  слабо возрастали с ростом температуры в низкотемпературной ( $T < 650$  К) и уменьшались с ростом  $T$  в высокотемпературной ( $T > 650$ ) области. Значения  $S$  образцов  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  уменьшались с ростом температуры в низкотемпературной области ( $T < 700-800$  К) и возрастали с ростом  $T$  в высокотемпературной области ( $T > 700-800$  К).

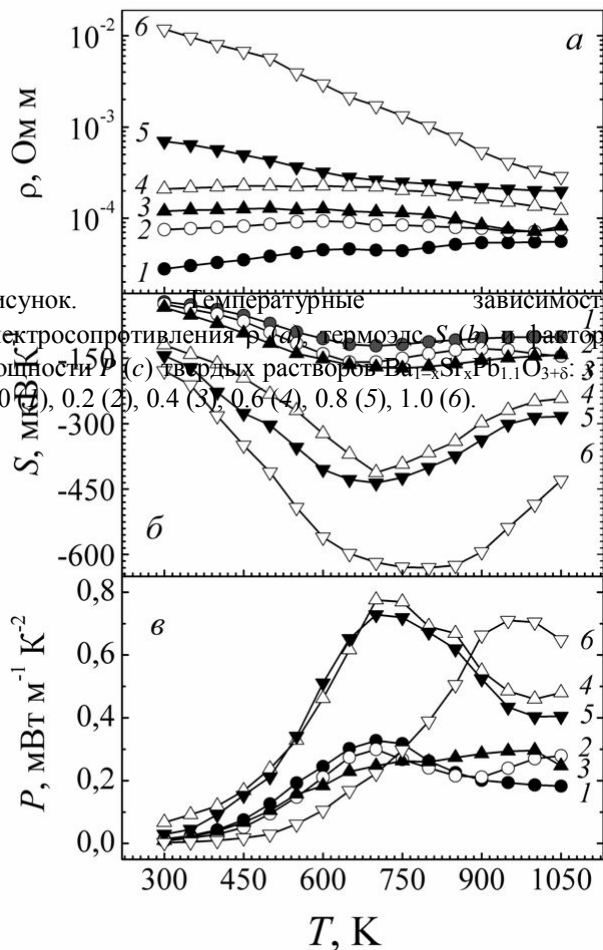


Рисунок. Температурные зависимости электропроводности  $\rho$  (а), термоэдс  $S$  (б) и фактора мощности  $P$  (в) твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  ( $x = 0.0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6)).

Аномалии на зависимостях  $\rho = (T)$  и  $S = (T)$  для твердых растворов пломбатов  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  наблюдаются в одной и той же области температур и, очевидно, имеют одну и ту же природу. По всей видимости, отмеченные аномалии обусловлены началом выделения кислорода из образцов при их нагревании [3].

Увеличение степени замещения бария стронцием в  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1.1}O_{3+\delta}$  приводит к росту электропроводности и уменьшению коэффициента термоэдс образцов. Аномально низкие значения коэффициента термоэдс полученных в настоящей работе образцов обусловлены, по всей видимости, избыточным содержанием в них оксида свинца.

Максимальными значениями фактора мощности характеризуются составы с  $x = 0.6, 0.8$ :  $720\text{--}770 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  в области температур  $700\text{--}750 \text{ К}$ . Полученные результаты позволяют рассматривать твердые растворы  $Ba_{0.4}Sr_{0.6}Pb_{1.1}O_{3+\delta}$ ,  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}Pb_{1.1}O_{3+\delta}$  как перспективные материалы для использования в термоэлектрогенераторах (в качестве  $n$ -ветвей) при высокотемпературной термоэлектронной конверсии.

#### Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Eds K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Trivandrum, India. 2002. 255 p.
2. H. Nagamoto, H. Kagotani, T. Okubo, T. Koya. Positive temperature coefficient of resistivity in  $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3-\delta}$  ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 2053–2058.

3. А.И. Клындюк, Г.С. Петров, Л.А. Башкиров. Аномальные свойства твердых растворов на основе  $BaPbO_3$  при высоких температурах. Неорган. Материалы. 2001. Т. 37. С. 482–488.