

Таким образом, экспериментально определено влияние параметров лазерного излучения на интенсивность аналитических линий лазерно-эмиссионной плазмы белой технологической глины. Оптимальными частотами формирования плазмы являются 5 Гц, оптимальными задержками сдвоенных импульсов 150–180 мкс.

#### Список литературы

1. Исследование химического состава глазурей керамических плиток / С. С. Ануфрик [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 724–730.
2. Аполлонов, В. В. Применение импульсно-периодического режима для повышения эффективности лазерной обработки / В. В. Аполлонов, О. Г. Девойно, А. С. Калиниченко // Наука и техника – 2014. – № 4. – С. 37–41.
3. Ермалицкая, К. Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия сталей / К. Ф. Ермалицкая // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2010. – № 2. – С. 16–20.
4. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава древесноволокнистой плиты / С. С. Ануфрик, К. Ф. Зноско, Н. Н. Курьян // Вестн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Я. Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2015. – № 3(199). – С. 83–92.
5. Ануфрик, С. С. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленного корунда / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Журн. Беларус. гос. ун-та. Физика. – 2017. – № 2. – С. 83–94.
6. Курьян, Н. Н. Временная динамика свечения лазерно-эмиссионного факела глины / Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, В. В. Григуть // Вестн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Я. Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 101–110.
7. Ануфрик, С. С. Влияние плотности мощности лазерного излучения на интенсивность спектральных линий основных компонентов лазерной плазмы глины / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, М. В. Бельков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85, № 2. – С. 285–292.
8. Белаш, В. Ч. Температура и концентрация электронов импульсного разряда в смеси паров ртути с аргонном / В. Ч. Белаш, К. Ф. Зноско // Вестн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Я. Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 83–92.
9. Зноско, К. Ф. Распределение интенсивности излучения плазмы импульсно-периодического разряда в смеси паров ртути с аргонном / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Вестн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Я. Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 78–89.
10. Чумаков, А. Н. Влияние интервала между лазерными импульсами на эффективность лазерного воздействия на двух длинах волн / А. Н. Чумаков // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2010. – № 2. – С. 168.

An experimental study of the effect of the interpulse interval on the intensity of the spectral lines of white technological clay under the two-pulse excitation of a laser-emission plasma has been carried out. It is established that the optimal frequency of formation of a laser-emission plasma is 5 Hz, and the optimal delay of the double pulses 150–180  $\mu$ s.

*Копать Александр Светославович*, студент 4 курса физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, lehus070198@mail.ru.

Научный руководитель – *Зноско Казимир Францевич*, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, znosko@grsu.by.

УДК 549.5+537.31/.32+665.654

**А. В. КРИЩУК**

### **ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ<sup>3</sup>**

Твердофазным методом синтезирована керамика состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , изучено влияние термической предыстории на ее термоэлектрические свойства. Установлено, что спекание керамики при температуре выше температуры перитектоидного распада с последующим длительным низкотемпературным отжигом приводит к значительному снижению пористости керамики и, как следствие, улучшению ее термоэлектрических характеристик.

Работа промышленных предприятий и автотранспорта сопровождается выделением значительного количества «паразитного» тепла, которое может быть непосредственно преобразовано в электрическую энергию при помощи термоэлектродгенераторов (ТЭГ). Для создания ТЭГ необходимы термоэлектрики – материалы, характеризующиеся одновременно высокой электропроводностью и термо-ЭДС и низкой

<sup>3</sup>Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов».

теплопроводностью [1]. В последние годы высокая термоэлектрическая эффективность была обнаружена у оксидных соединений различных классов. В настоящее время в качестве наиболее перспективной основы для разработки оксидных термоэлектриков *p*-типа рассматриваются слоистые кобальтиты натрия  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и висмута-кальция, поскольку их производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями и относительно низкой стоимостью.

Целью настоящей работы являлось повышение термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердого раствора  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  за счет получения более плотных образцов. Для достижения поставленной цели керамическим методом из оксидов кобальта (II, III), диспрозия и карбоната кальция на воздухе при температуре 1073 К в течение 12 часов были синтезированы образцы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердого раствора  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Схема синтеза и спекания образцов представлена на рисунке 1.

Величину кажущейся плотности ( $\rho_{\text{экс}}$ ) находили по размерам и массе образцов, а пористость ( $\Pi$ ) спеченной керамики определяли по формуле  $\Pi = (1 - \rho_{\text{экс}} / \rho_{\text{рент}})$ , где  $\rho_{\text{рент}}$  – рентгенографическая плотность образцов (для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$   $\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$  [2]). Электропроводность и термо-ЭДС материалов определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями электрических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 15 мин. Найденные экспериментально значения удельной электропроводности керамики  $\sigma$  пересчитывали на нулевую пористость ( $\sigma_{\Pi=0}$ ), используя соотношение  $\sigma_{\Pi=0} = \sigma \left( 1 + \frac{\Pi}{1 + \Pi^{2/3}} \right)$  [3]. Значения фактора мощности термоэлектрических материалов вычисляли по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ , где  $S$  – коэффициент термо-ЭДС, а  $\sigma$  – электропроводность. Как видно из таблицы, после спекания в режиме III (по сравнению с режимом I) заметно возрастает кажущая плотность образцов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (в 1,25 раза и 1,46 раза соответственно).

Таблица – Значения кажущейся плотности, удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и фактора мощности образцов керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , отожженных в различных режимах

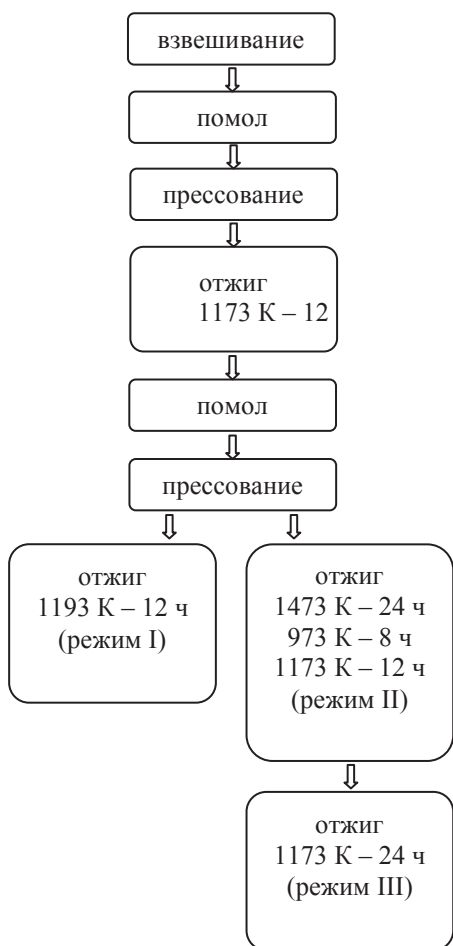


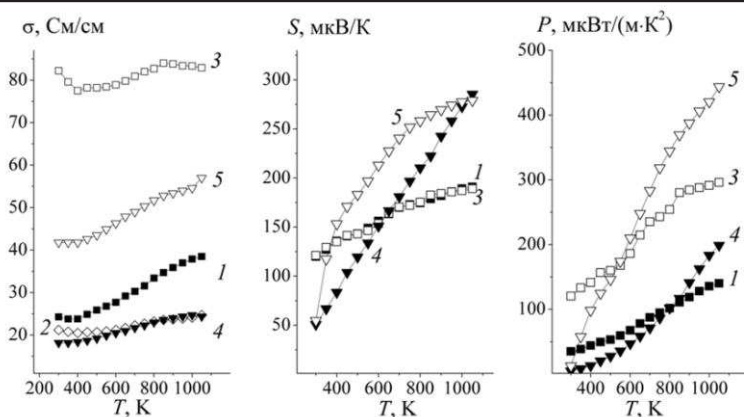
Рисунок 1 – Схема получения образцов

	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$		$\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	
	Режим I	Режим III	Режим I	Режим III
$\rho_{\text{экс}}$ , $\text{г/см}^3$	3,23	4,04	3,09	4,51
$\Pi$	0,31	0,14	0,34	0,04
$\sigma_{1050}$ , $\text{См/см}$	38,5	82,9	24,4	57,0
$\sigma_{1050, \Pi=0}$ , $\text{См/см}$	46,7	92,0	30,0	59,0
$S_{1050}$ , $\text{мкВ/К}$	190,8	189,0	285,0	279,0
$P_{1050}$ , $\text{мкВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$	140,1	296,1	198,7	443,7

Ожидаемое снижение пористости образцов происходит за счет высокой температуры спекания. Однако при нагревании выше 1199 К кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  подвергается перитектоидному распаду [4], а затем при температуре выше 1299 К происходит перитектоидный распад продукта первичного распада [2]. Таким образом, керамика, спеченная при температуре 1473 К получается более плотной, но содержит значительное количество низкопроводящих фаз [5]. Поэтому для восстановления фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  образцы подвергаются длительному низкотемпературному отжигу [5].

Как видно из рисунка 2, удельная электропроводность незамещенного кобальтита кальция после отжига в режиме II уменьшилась по сравнению с образцами, отожженными в режиме I. Это объясняется тем, что в образцах, отожженных в режиме II, не до конца прошло восстановление фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и в них в

заметном количестве присутствуют низкопроводящие фазы. А после отжига в режиме III удельная электропроводность образцов как незамещенного кобальтита кальция, так и твердого раствора на его основе по



**Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ), фактора мощности ( $P$ ) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (1–3) и  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (4, 5), спеченных в режиме I (1, 4), II (2) и III (3, 5)**

сравнению с образцами, спеченными в режиме I, резко выросла. Учитывая, что при этом выросла и удельная электропроводность, пересчитанная на нулевую пористость, можно предположить, что рост электропроводности связан не только с увеличением площади межзеренных границ, но и с изменением их состояния, что в свою очередь, приводит к уменьшению электро-сопротивления межзеренных контактов. Изменение режима спекания, как и ожидалось, практически не отразилось на значениях коэффициента термо-ЭДС, поэтому увеличение фактора мощности образцов связано только с соответствующим ростом удельной электропроводности.

Таким образом, достигнуто значительное улучшение термоэлектрических характеристик образцов кобальтита кальция и твердого раствора на его основе (фактор мощности образцов возрос более чем в 2 раза) за счет увеличения плотности (снижения пористости) керамики путем спекания образцов в условиях перитектоидного распада, что позволяет избежать длительных энергозатратных отжигов.

#### Список литературы

1. Oxide Thermoelectrics / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama // Research Signpost. Trivandrum. – India, 2002. – 255 p.
2. Preparation of high-performance  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M. A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 33, № 10. – P. 1747–1754.
3. Клындюк, А. И. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана-бария / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 1–6.
4. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.
5. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / M.-G. Kang [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 73. – P. 251–258.

The ceramics of the composition  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  and  $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  was synthesized by the solid phase method, the influence of thermal prehistory on its thermoelectric properties was studied. It has been established that sintering of ceramics at a temperature above the temperature of its peritectoid decomposition, followed by prolonged low-temperature annealing, leads to a significant decrease in the porosity of ceramics and, as a consequence, to the improvement in its thermoelectric characteristics.

*Кришук Анастасия Васильевна*, студентка 4 курса факультета химической технологии и техники Белорусского государственного технического университета, Минск, Беларусь, [nastya.Krischuk@mail.ru](mailto:nastya.Krischuk@mail.ru).

Научный руководитель – *Чижова Екатерина Анатольевна*, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технического университета, Минск, Беларусь, [kato\\_@rambler.ru](mailto:kato_@rambler.ru).

УДК 537.9

**С. И. ЛАТУШКО, Д. В. ЖЕЛУДКЕВИЧ**

### ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ $\text{BiFeO}_3$ , ЗАМЕЩЁННЫХ ИОНАМИ Ba И Ti

Проведено исследование кристаллической структуры твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  ( $x = 0.15 - 0.25$ ) при изменении концентрации  $\text{BaTiO}_3$ , а также при увеличении температуры. Установлено, что увеличение концентрации ионов бария и титана приводит к уменьшению ромбоэдрического искажения элементарной ячейки и стабилизации псевдокубической фазы при  $x = 0.2$ . Повышение температуры также приводит к постепенному уменьшению ромбоэдрического искажения, что ведет к формированию кубической фазы.