

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 μ 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 КАЛЬЦИЯ³

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

³Работа 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 Na_xCoO_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 ($\rho_{\text{эксп}}$) находили по размерам и массе образцов, а пористость (Π) спеченной керамики определяли по формуле $\Pi = (1 - \rho_{\text{эксп}} / \rho_{\text{рент}})$, 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 σ 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 σ – 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).

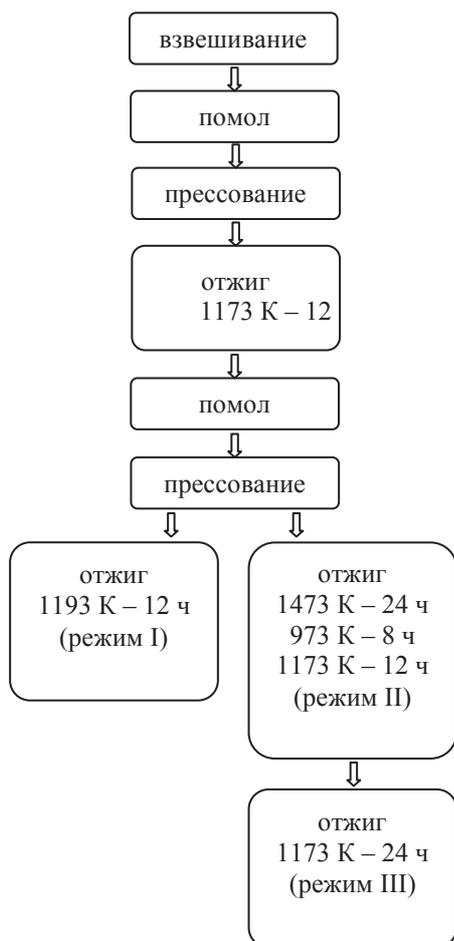


Рисунок 1 – Схема получения образцов

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

	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$		$\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	
	Режим I	Режим III	Режим I	Режим III
$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	3,23	4,04	3,09	4,51
Π	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
$P_{1050}, \text{мкВт/(М} \cdot \text{К}^2)$	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

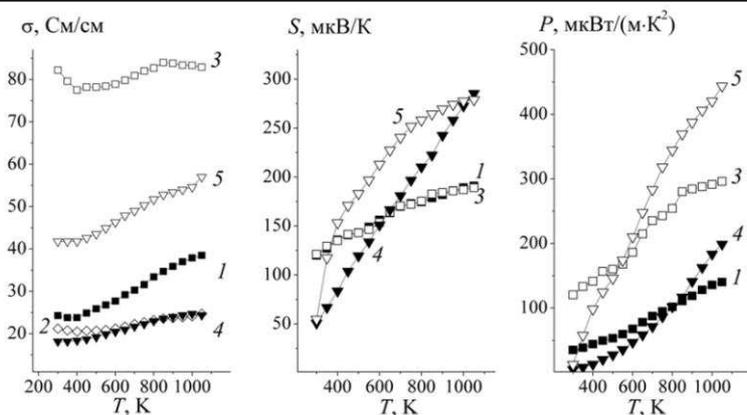


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной электропроводности (σ), коэффициента термо-ЭДС (S), фактора мощности (P) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1–3) и $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (4, 5), спеченных в режиме I (1, 4), II (2) и III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

Научный руководитель – *Чижова Екатерина Анатольевна*, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технического университета, Минск, Беларусь, kato_@rambler.ru.

УДК 537.9

С. И. ЛАТУШКО, Д. В. ЖЕЛУДКЕВИЧ

ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ 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 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.