

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЛЮМБАТА БАРИЯ

The influence of heterovalent substitution of barium and lead as well as isovalent substitution of barium by calcium in the BaPbO_3 structure on its electrical resistivity and thermo-EMF values had been studied. It was shown, that donor substitution of barium or acceptor one of lead resulted in decreasing of thermo-EMF values of BaPbO_3 – based ceramics and consequently in increasing of its power factor and thermoelectric efficiency. The obtained results can be used for development of thermoelectric oxides with improved properties.

Введение. Частичное замещение катионов в структуре перовскитного метаплюмбата бария BaPbO_3 приводит к образованию функциональных материалов различного назначения. Так, фазы $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ являются сверхпроводниками ($T_C \approx 13$ К для $x = 0,2-0,3$ [1]), керамика состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3-\delta}$ демонстрирует позисторный эффект вблизи 973 К [2], 750 К [3], а твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$, характеризующиеся высокими значениями термоэлектрической добротности ($Z \approx (1,5-2,0) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для $x = 0,4; 0,6$ [4]), представляют интерес в качестве высокотемпературных оксидных термоэлектриков. Предпринятая в работе [5] попытка повышения фактора мощности твердого раствора $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{PbO}_3$ путем его электронно-дырочного допирования по А-подрешетке (позиции бария) успехом не увенчалась.

Теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может выступать в качестве источника энергии, альтернативного ископаемому топливу. Прямое преобразование этой теплоты в электрическую энергию осуществляется в термоэлектродвигателях, эффективность которых зависит от термоэлектрической добротности входящих в их состав материалов (Z):

$$Z = \frac{S^2}{\rho k} = \frac{P}{k}, \quad (1)$$

где S – коэффициент термо-ЭДС; ρ – сопротивление; k – теплопроводность; P – фактор мощности материала. Как видно, высокими значениями Z характеризуются материалы, имеющие одновременно высокие значения коэффициента термо-ЭДС и низкие значения сопротивления и теплопроводности.

Для высокотемпературной термоэлектродвигательной на воздухе интерес представляют оксиды ввиду их термической и химической устойчивости. Материалы на основе плюмбата бария являются одними из немногих представителей оксидных термоэлектриков n -типа [6], поэтому разработка способов повышения их термоэлектрической добротности представляет значительный научный и практический интерес.

В данной работе исследовано влияние гетероэлектронного замещения катионов бария и

свинца, а также изовалентного замещения бария кальцием на термоэлектрические свойства BaPbO_3 . Для уменьшения влияния «размерного фактора» замещающие ионы выбирали таким образом, чтобы их размеры незначительно отличались от размеров замещаемых ионов [7].

Методика эксперимента. Образцы состава BaPbO_3 , $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{PbO}_3$, $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3+\delta}$, $\text{Ba}_{0,99}\text{Me}'_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Me}''_{0,01}\text{O}_{3+\delta}$ ($\text{Me}' = \text{K, La; Me}'' = \text{Sc, Sb}$) получали керамическим методом из BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), CaCO_3 (ч.), PbO (ч.), KNO_3 (х.ч.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч.), Sb_2O_3 (х.ч.) и Sc_2O_3 (х.ч.) на воздухе при $T = 1073$ К в течение 30–50 ч. Для измерения сопротивления и термо-ЭДС из полученных порошков прессовали бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм и таблетки высотой 2–3 мм и диаметром 9 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 5 ч при 1123 К [3].

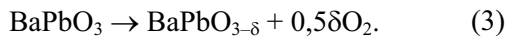
Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение, Ni – фильтр) при комнатной температуре. Сопротивление (ρ) керамики измеряли 4-контактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300-1100$ К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3-5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Коэффициент термо-ЭДС (S) образцов определяли относительно Ag в интервале температур 300–1000 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3-5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды вжиганием серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевые термодпары. Значение фактора мощности керамики рассчитывали по формуле

$$P = \frac{S^2}{\rho}. \quad (2)$$

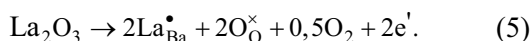
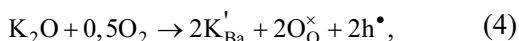
Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии отжига при 1123 К все полученные образцы были однофазными (в пределах погрешности РФА) и имели перовскитную структуру с параметром перовскитной

ячейки $a_p = 0,426-0,428$ нм, что хорошо согласуется с литературными данными [2–4].

Все синтезированные образцы характеризовались металлическим типом проводимости ($\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$) (см. рисунок, *a*), а их термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур была отрицательной (см. рисунок, *б*), из чего следует, что основными носителями заряда в них являются электроны. Аномалия (максимум в области температур 700–800 К) на зависимостях $\rho = f(T)$, наиболее ярко выраженная для фаз BaPbO_3 , $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$, аналогична наблюдавшейся нами ранее для производных BaPbO_3 [3] и вызвана, очевидно, образованием запорных (барьерных) слоев на поверхности зерен керамики в результате ее восстановления по реакции (3):

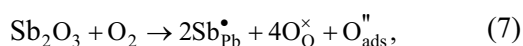
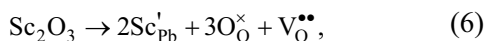


Как видно на рисунке (*б*), величина термо-ЭДС керамики уменьшается при акцепторном замещении катионов бария ($\text{K}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$) и донорном замещении катионов свинца ($\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$), а при донорном замещении катионов бария ($\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$) и акцепторном замещении катионов свинца ($\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$), наоборот, возрастает. Влияние легирования по *A*-подрешетке на величину термо-ЭДС BaPbO_3 хорошо согласуется с квазихимическими уравнениями, описывающими процесс растворения соответствующих оксидов (K_2O , La_2O_3) в решетке BaPbO_3 :



Действительно, в соответствии с уравнениями (4, 5), термо-ЭДС керамики должна возрастать при увеличении концентрации основных носителей заряда (электронов) и уменьшаться с ростом концентрации неосновных носителей заряда («дырок»).

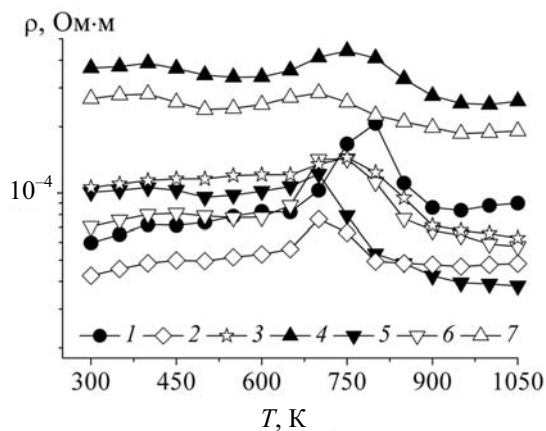
Легирование BaPbO_3 по *B*-подрешетке приводит к обратному эффекту, что обусловлено либо связыванием дополнительных носителей заряда поверхностными ловушками:



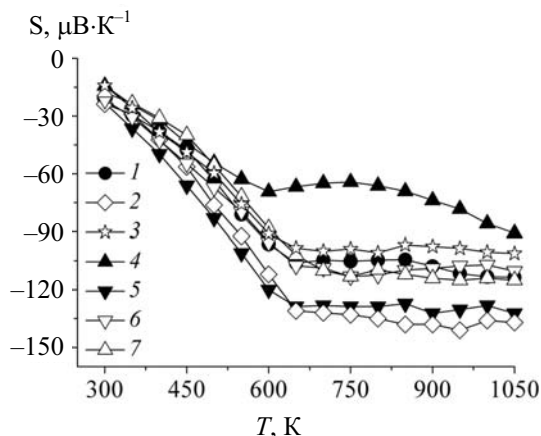
в качестве которых могут выступать, например, кислородные вакансии (6) или хемосорбированные поверхностью керамики атомы кислорода (7), либо иными причинами.

Совместное донорно-акцепторное легирование BaPbO_3 по *A*- и *B*-подрешеткам не приводит к заметному изменению свойств базового оксида (BaPbO_3) и вследствие этого не может

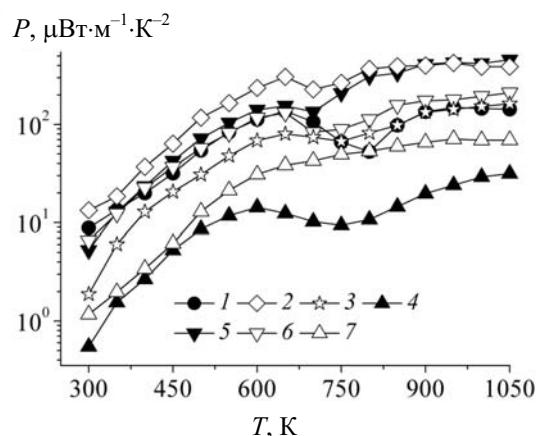
рассматриваться как эффективный способ изменения его свойств. Отметим, что аналогичные выводы были сделаны нами ранее при исследовании слоистых феррокупратов иттрия – бария [8], лантана – бария [9].



a



б



в

Рисунок. Температурные зависимости электросопротивления (ρ) (*a*), коэффициента термо-ЭДС (S) (*б*) и фактора мощности (P) (*в*) керамики состава: BaPbO_3 (1), $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$ (2), $\text{Ba}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{PbO}_3$ (3), $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{O}_3$ (4), $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$ (5), $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$ (6), $\text{Ba}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Sc}_{0,01}\text{O}_3$ (7)

Значения электросопротивления и термо-ЭДС твердых растворов $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{PbO}_3$, $\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3+\delta}$ близки к величинам ρ и S для незамещенного пьомбата бария (BaPbO_3), что обусловлено как изовалентным характером замещения ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$), так и малыми значениями степени замещения бария кальцием, не сказывающимися на размере элементарной ячейки образцов и, как следствие, на степени перекрывания $\text{Pb}6s$ - и несвязывающих $\text{O}2p$ -орбиталей, формирующих транспортные свойства BaPbO_3 [10].

Значения фактора мощности (P) керамики (зависящие, главным образом, от величины ее термо-ЭДС) возрастают с ростом температуры при $T < 670$ К и слабо изменяются при $T > 670$ К (см. рисунок, в). Максимальными значениями P характеризуется керамика состава $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$ и $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$: $P = 400\text{--}450 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при $T = 900\text{--}1050$ К. Эти значения достаточно велики для оксидной керамики и выше, например, максимальных значений фактора мощности твердого раствора $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{PbO}_3$: $P_{\text{max}} = 310 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при 773 К. Таким образом, улучшения термоэлектрических свойств BaPbO_3 можно ожидать при акцепторном легировании его по A -подрешетке и донорном легировании по B -подрешетке.

Для расчета термоэлектрической добротности (Z) материалов, помимо электросопротивления и термо-ЭДС, необходимо знать величину теплопроводности (κ) материала.

Для оценки термоэлектрической добротности синтезированной керамики нами были использованы значения κ , определенные авторами [4] для BaPbO_3 : $\kappa \approx 5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ вблизи 673 К (значения κ легированных образцов должны быть значительно ниже за счет увеличения интенсивности рассеяния фононов на инородных атомах).

Максимальным значением параметра Z при 673 К из изученных нами образцов характеризуется керамика состава $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$, для которой $Z_{673} > 5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

По предварительной оценке, величина Z керамики состава $\text{Ba}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{PbO}_3$ и $\text{BaPb}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}\text{O}_3$ при увеличении температуры возрастает и вблизи 1050 К должна составлять порядка $1 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, что является достаточно высоким значением для оксидной керамики.

Заключение. В работе изучено влияние гетеровалентного замещения катионов бария и свинца, а также изовалентного замещения ба-

рия кальцием на термоэлектрические свойства (электросопротивление и термо-ЭДС) BaPbO_3 . Показано, что донорное замещение катионов свинца или акцепторное замещение катионов бария в структуре BaPbO_3 приводит к значительному уменьшению ее термо-ЭДС, вследствие чего значения фактора мощности и термоэлектрической добротности керамики могут быть существенно увеличены.

Литература

1. Sleight, A. W. High-temperature superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ systems / A. W. Sleight, J. L. Gilson, P. E. Bierstadt // Solid State Commun. – 1975. – Vol. 17, № 1. – P. 27–28.
2. Positive Temperature Coefficient of Resistivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramics / H. Nagamoto [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1993. – Vol. 76, № 8. – P. 2053–2058.
3. Клындюк, А. И. Аномальные свойства твердых растворов на основе BaPbO_3 при высоких температурах / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров // Неорган. матер. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 482–488.
4. Yasukawa, M. High-temperature thermoelectric properties of the oxide material: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ ($x = 0,0\text{--}0,6$) / M. Yasukawa, N. Murayama // J. Mat. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 16, № 21. – P. 1731–1735.
5. Yasukawa, M. Thermoelectric properties of A-site doped perovskites ($\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}$) $_{1-x}\text{M}_x\text{PbO}_3$ ($M = \text{La, K}$) / M. Yasukawa, S. Itoh, T. Kono // J. of Alloys and Comp. – 2005. – Vol. 390. – P. 250–254.
6. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
7. Shannon, R. D. Revised Values of Effective Ionic Radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallogr.: Sect. B. – 1969. – Vol. 25, Pt. 5. – P. 946–960.
8. Клындюк, А. И. Гетеровалентное замещение катионов в слоистом $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Неорган. матер. – 2007. – Т. 43, № 8. – С. 969–975.
9. Чижова, Е. А. Влияние гетеровалентного замещения меди и железа на свойства $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ / Е. А. Чижова, А. И. Клындюк // Вест. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2008. – № 2. – С. 5–8.
10. Kodenkandath, T. Structure and properties of substituted BaPbO_3 and Ba_2PbO_4 compounds / T. Kodenkandath // Mat. Chem. and Phys. – 2000. – Vol. 62. – P. 23–28.