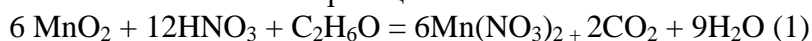


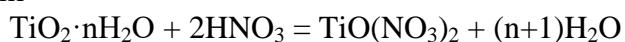
Определение наиболее эффективных стратегий получения оксидов с заданными характеристиками

Синтез двойного перовскита Ca_2MnTiO_6

Двойной перовскит состава Ca_2MnTiO_6 был получен методом пиролиза нитратно-органических композиций с последующим отжигом полученной реакционной смеси на воздухе при 1200°C. В качестве исходных реагентов были использованы стехиометрические количества $CaCO_3$ (карбоната кальция), MnO_2 (оксида марганца IV), $i-Ti(OC_3H_7)_4$ (тетраизопропилата титана) и $C_3H_6O(COONH_4)_2$ (двузамещенного цитрата аммония) квалификации не ниже «хч». Тетраизопропилат титана $i-Ti(OC_3H_7)_4$ (плотность 0,96 г/см³) объемом ~ 1 см³ взвешивали в закрытом бюксе. В соответствии с полученной навеской рассчитывали количество остальных реагентов – $CaCO_3$ и MnO_2 . Карбонат кальция растворяли в разбавленной азотной кислоте (1:1). Оксид марганца IV (MnO_2) переводили в нитрат марганца II в соответствии с окислительно-восстановительной реакцией



Тетраизопропилат титана $i-Ti(OC_3H_7)_4$ смешивали с 20 мл этанола для проведения реакции гидролиза, сопровождающейся выпадением гидратированного диоксида титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ и добавляли по каплям азотную кислоту для получения нитрата титанила по реакции



Полученные растворы смешивали и добавляли двузамещенный цитрат аммония в количестве, трехкратно превышающим стехиометрическое. Реакционную смесь нагревали (300°C) в течение 15 мин, и далее выпаривали (200°C) до возгорания реакционной массы. Полученный тонкодисперсный порошок прокаливали 8 ч при 950°C и далее проводили ряд последовательных отжигов с интервалом 50°C в течение 8 часов. Конечная температура синтеза составила 1200°C.

Синтез двойного перовскита Ca_2MnNbO_6

Двойной перовскит Ca_2MnNbO_6 получен по методике пиролиза нитратно-органических смесей соответствующих компонентов, разработанных нами на предыдущем этапе исследований. (патент РФ на изобретение № 2803302 «Способ получения сложного оксида ниобия и стронция»).

В качестве исходных реагентов использовали $CaCO_3$ (нитрат стронция), MnO_2 (оксид марганца IV), Nb_2O_5 (оксид ниобия V). В качестве органического компонента, способствующим протеканию процесса в режиме самовоспламенения раствора, использован $C_5H_7(OH)_5$ (ксилит), который обеспечивает частичное растворение оксида ниобия в щелочном растворе и одновременно является органическим топливом, стимулирующим процесс пиролиза реакционной массы.

Нитрат марганца получен по реакции (1). Полученный раствор смешивали с раствором нитрата стронция и стехиометрическим количеством Nb_2O_5 . К полученной смеси добавляли дистиллированную воду и гидроксид аммония NH_4OH , контролируя pH раствора (pH=12), и оставляли на 24 ч.

Реакционную смесь нагревали (300-350°C) до воспламенения раствора. Полученный нанодисперсный порошок отжигали при 950°C для удаления углерода, затем перетирали

последовательно отжигали при повышении температуры на 50°C. Заключительная температура отжига 1100°C в течение 8 ч.

Согласно данным рентгенографии, полученный продукт представляет собой двойной перовскит $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$.

Синтез двойного перовскита $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$

Двойной перовскит $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ также получен по методике пиролиза нитратно-органических смесей соответствующих компонентов. В качестве исходных реагентов использовали CaCO_3 (карбонат кальция), Fe (железо карбонильное), Nb_2O_5 (оксид ниобия V). Органическим компонентом, способствующим протеканию процесса в режиме самовоспламенения раствора, был выбран $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ (ксилит), который обеспечивает частичное растворение оксида ниобия в щелочном растворе и одновременно является органическим топливом, стимулирующим процесс пиролиза реакционной массы.

Fe растворяли при нагревании в разбавленной дистиллированной водой (1:1) азотной кислоте, CaCO_3 также растворяли в разбавленной азотной кислоте. Полученные растворы смешивали со стехиометрическим количеством Nb_2O_5 . К полученной смеси добавляли гидроксид аммония NH_4OH , контролируя pH раствора (pH=12), и оставляли на 24 ч. Реакционную смесь нагревали (300-350°C) до воспламенения раствора. Полученный нанодисперсный порошок отжигали постадийно начиная с 950°C с повышением температуры на 50°C. Заключительный отжиг проводили при 1150°C в течение 8 ч. Согласно данным рентгенографии, полученный продукт представляет собой двойной перовскит $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$. Образец содержит незначительную примесь $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,9%), основной рефлекс ($\theta=30,06^\circ$) которой не исчезает даже после отжига при температуре 1400°C.

Синтез двойного перовскита $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$

Двойной перовскит $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ также получен по методике пиролиза нитратно-органических смесей соответствующих компонентов. В качестве исходных реагентов использовали CaCO_3 (карбонат кальция), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (дихромат аммония), Nb_2O_5 (оксид ниобия V) и ксилит в качестве органической добавки. Карбонат кальция растворяли в разбавленной азотной кислоте (1:1). $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяли в дистиллированной воде. Полученные растворы смешивали, добавляли стехиометрическое количество Nb_2O_5 . К реакционной смеси добавляли гидроксид аммония NH_4OH , контролируя pH раствора (pH=12), и оставляли на 24 ч. Реакционную смесь нагревали (300-350°C) до воспламенения раствора. Полученный нанодисперсный порошок прокаливали при 950°C в течение 4 ч до удаления углерода, затем прессовали в таблетки и постадийно с промежуточными измельчениями и перепрессовкой отжигали при 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1200°C в течение 8 часов.

Согласно данным рентгенографии, полученный продукт представляет собой двойной перовскит $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$, содержащий незначительную примесь (1,2%) $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$, который не удаляется даже при 1400°C.

Синтез двойного перовскита $\text{Ca}_2\text{PrNbO}_6$

Двойной перовскит $\text{Ca}_2\text{PrNbO}_6$ также получен по методике пиролиза нитратно-органических смесей соответствующих компонентов. В качестве исходных реагентов использовали CaCO_3 (карбонат кальция), Pr_6O_{11} (оксид празеодима), Nb_2O_5 (оксид ниобия

V) и ксилит в качестве органической добавки. Стехиометрическое количество Pt_6O_{11} и $CaCO_3$ растворяли в разбавленной азотной кислоте (1:1), смешивали со стехиометрическим количеством Nb_2O_5 . К полученной смеси добавляли гидроксид аммония NH_4OH , контролируя pH раствора (pH= 12), и оставляли на 24 ч. Реакционную смесь нагревали (300-350°C) до воспламенения раствора. Полученный нанодисперсный порошок прокачивали при 950°C в течение 4 ч до удаления углерода, затем прессовали в таблетки и постадийно с промежуточными измельчениями и перепрессовкой отжигали при 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1200°C в течение 8 часов.

Синтез $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$

Поликристаллические соединения $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$, где $x = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5$ были синтезированы путем твердофазного синтеза с использованием высокочистых компонентов ($\geq 99,995\%$) ингредиентов $BaCO_3$, $SrCO_3$, Co_2O_3 , Fe_2O_3 от компании Sigma Aldrich в Индии г. Канпук в группе проф. Танмой Маити. Стехиометрические количества этих веществ были тщательно смешаны и измельчены в барабанной мельнице в течение 24 часов с применением циркониевых шариков и ацетона в качестве среды для смешивания. После этого суспензия была высушена, а полученный порошок прокачивался при температуре 1473°C в течение 10 часов для получения однофазного двойного перовскита.

1. Экспериментальные данные по структурным, микроструктурным, термоэлектрическим, диэлектрическим, сегнетоэлектрическим и магнитным свойствам двойных перовскитов

Сложные оксиды на основе ниобия и титана со структурой двойного перовскита, представляют собой индивидуальные соединения. Представлены новые методы синтеза образцов Ca_2MnTiO_6 , Ca_2CoNbO_6 , Ca_2PrNbO_6 , Ca_2FeNbO_6 , Ca_2CrNbO_6 , Ca_2NbMnO_6 , позволяющие снизить температуру получения фаз по сравнению с методиками, описанными в литературе. Синтезированы образцы материалов со структурой двойного перовскита. Дифрактограммы образцов, содержащих Nb и Fe, Pr, Cr, Co, индицируются на основе моноклинной сингонии (пр. гр. $P12_1/c1$ (14)). Образцы, содержащие Mn (Ca_2MnTiO_6 и Ca_2NbMnO_6), описаны на основе пространственной группы №62 ($Pnma$ и $Pbnt$), что, по-видимому, можно объяснить меньшим радиусом катиона Mn, находящегося в октаэдрической координации.

Состав полученных образцов контролировали при помощи автодифрактометра Shimadzu XRD-7000 S с шагом 0.03° в интервале $10^\circ - (100 - 100)^\circ$ с выдержкой 2-3 сек в точке. Для идентификации возможных примесных фаз использовали “Базу порошковых стандартов – ICDD PDF2” (ICDD, USA, Release 2005). Обработка рентгенограмм осуществлялась по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения FULLPROF-2018, были определены пространственные группы, параметры решетки для полученных соединений, которые приведены в Таблице 1. Дифрактограммы полученных соединений приведены на рисунке 1. Построенные структуры приведены на рисунке 2.

Таблица 1. Пространственные группы, параметры решетки синтезированных соединений.

соединение	Пространственная группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	угол
------------	-------------------------	---------	---------	---------	------

Ca_2MnTiO_6	Pnma	5.3443(2)	7.5562(5)	5.3440(3)	90°
Ca_2MnNbO_6	Pbmn	5.445	5.555	7.683	90°
Ca_2FeNbO_6	P2 ₁ /c	5.448(7)	5.544(1)	9.476(3)	90°
Ca_2CrNbO_6	P12 ₁ /c1	5.4161(5)	5.4885(5)	9.4037(4)	$125.037(9)^\circ$
Ca_2PrNbO_6	P12 ₁ /c1	5.6205(3)	5.8598(3)	9.8562(7)	$124.657(5)^\circ$
Ca_2CoNbO_6	P12 ₁ /c1	5.4761(4)	5.6083(4)	9.5459(1)	$125.095(7)^\circ$

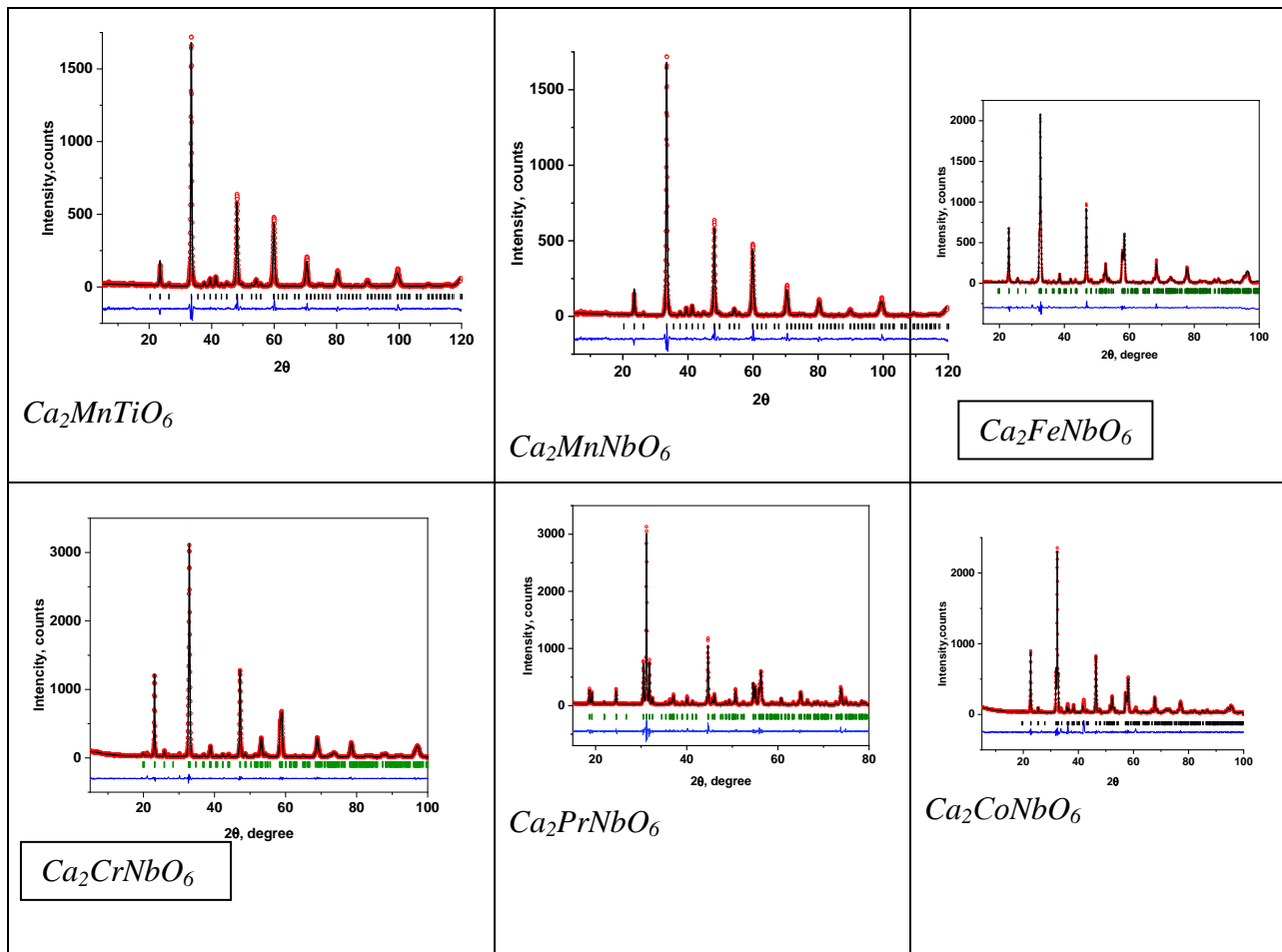


Рисунок 1. Экспериментальные, теоретические дифрактограммы и их разность для указанных в Таблице 1 соединений.

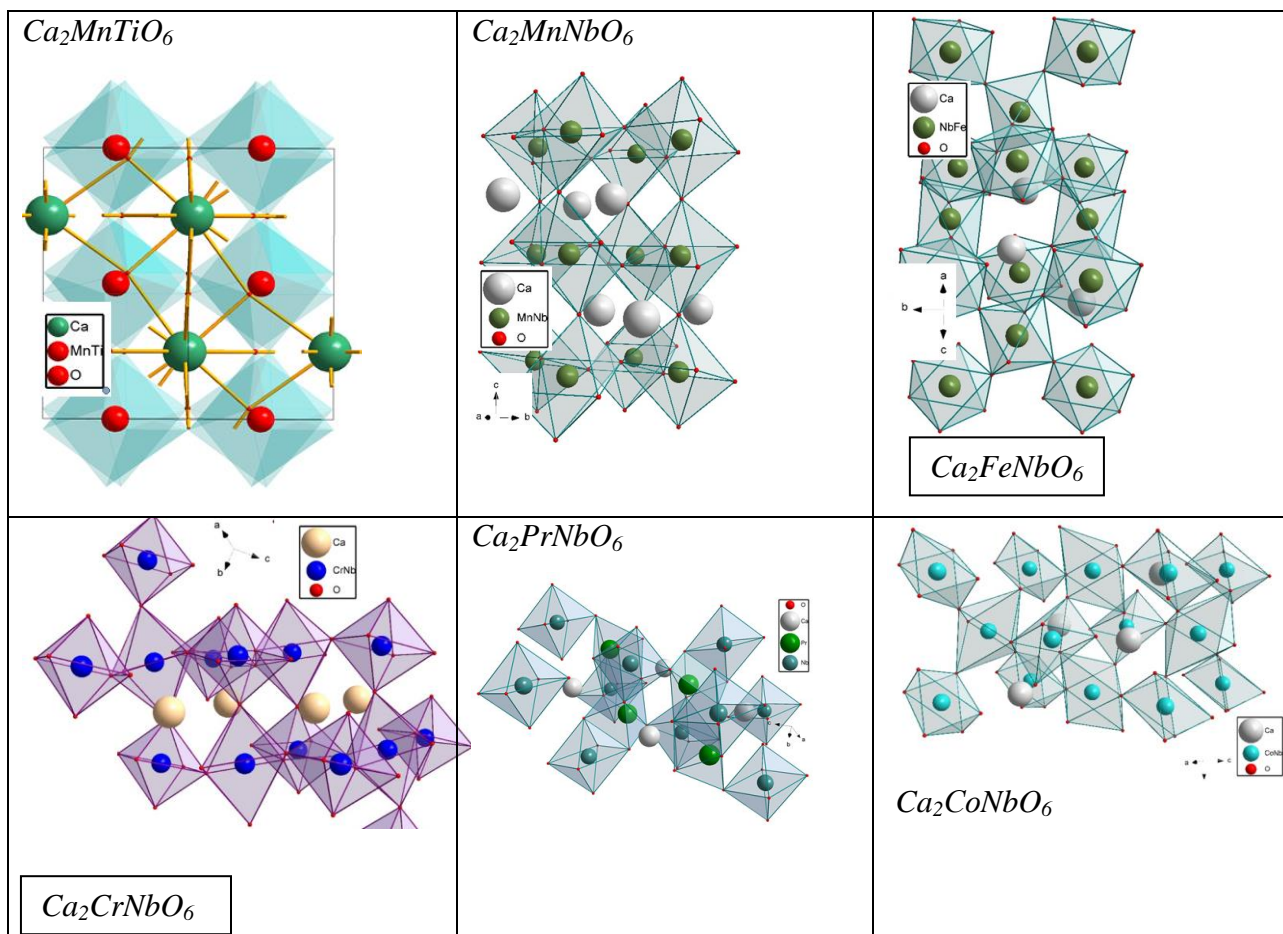


Рисунок 2. Структуры указанных в Таблице 1 соединений.

Проведены измерения спектров ЭПР синтезированных соединений. Вид спектров ЭПР синтезированных соединений представлен на рисунке 3.

Кальциевые двойные перовскиты Ca_2CoNbO_6 , Ca_2CuNbO_6 , Ca_2MnTiO_6 (отожжен при $T = 1200^\circ C$), Ca_2NbFeO_6 , Ca_2NbMnO_6 (отожжен при $T = 1400^\circ C$) были исследованы методом ЭПР на спектрометре Bruker ELEXSYS E500-CW, оснащённом криостатами непрерывного тока He и N_2 . Измерения проводились в X-диапазоне с частотой $\sim 9,4$ ГГц и диапазоном магнитного поля 0-1,4 Тл. Температурный диапазон отличался для различных соединений. Для Ca_2CoNbO_6 , Ca_2CuNbO_6 и Ca_2NbFeO_6 диапазон составил 5-130 К, для Ca_2MnTiO_6 — 5-150 К, а для Ca_2NbMnO_6 были проведены исследования в диапазоне 100-350 К.

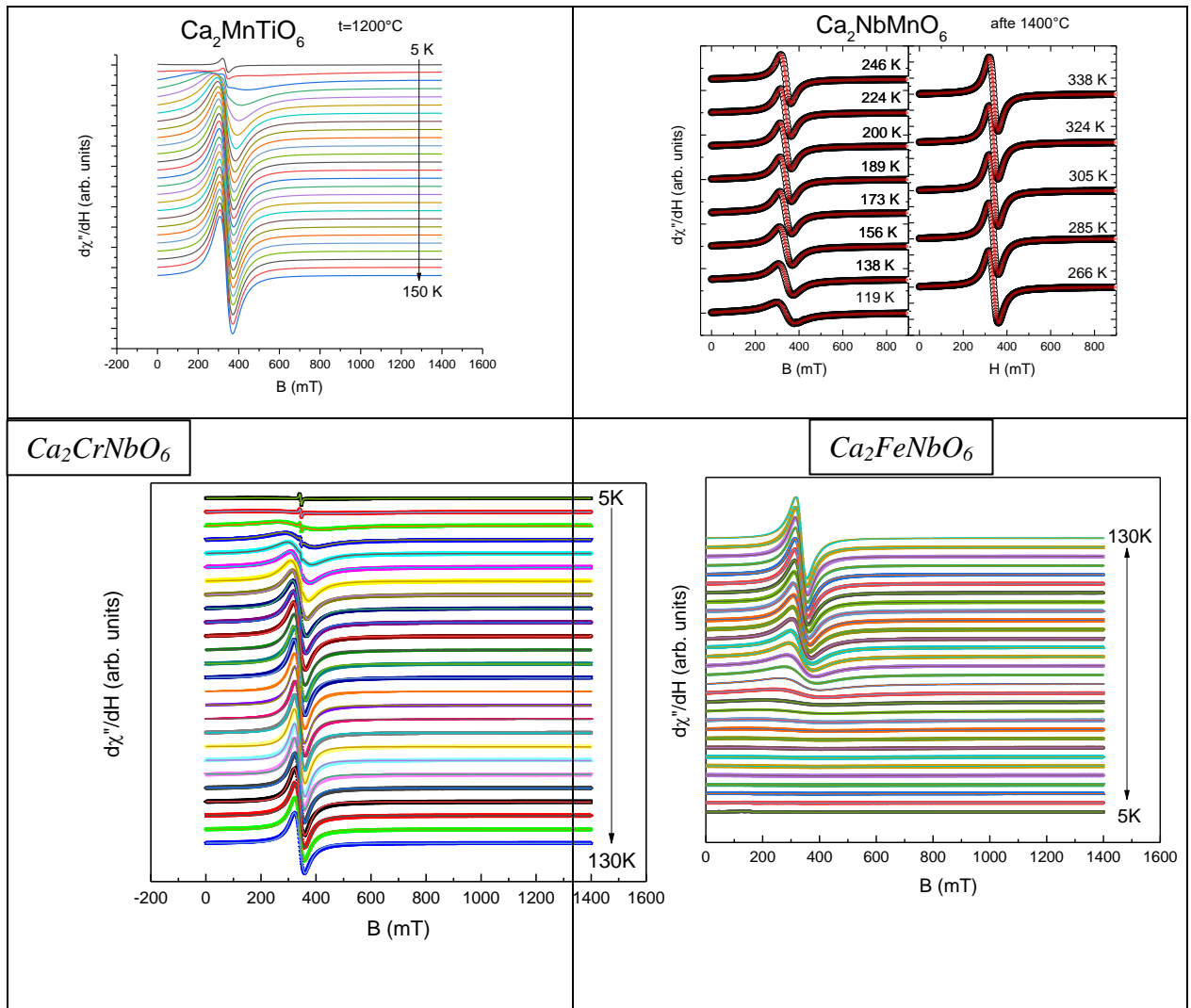


Рисунок 3. Экспериментальные линии ЭПР и их аппроксимации некоторых из указанных в Таблице 1 соединений

В спектре ЭПР изучаемой керамики выше температуры фазового перехода наблюдалась обменно суженная линия, форма которой аппроксимировалась выражением:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \left[\frac{\Delta H + \alpha(H - H_{res})}{(H - H_{res})^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H + \alpha(H + H_{res})}{(H + H_{res})^2 + \Delta H^2} \right], \quad (3)$$

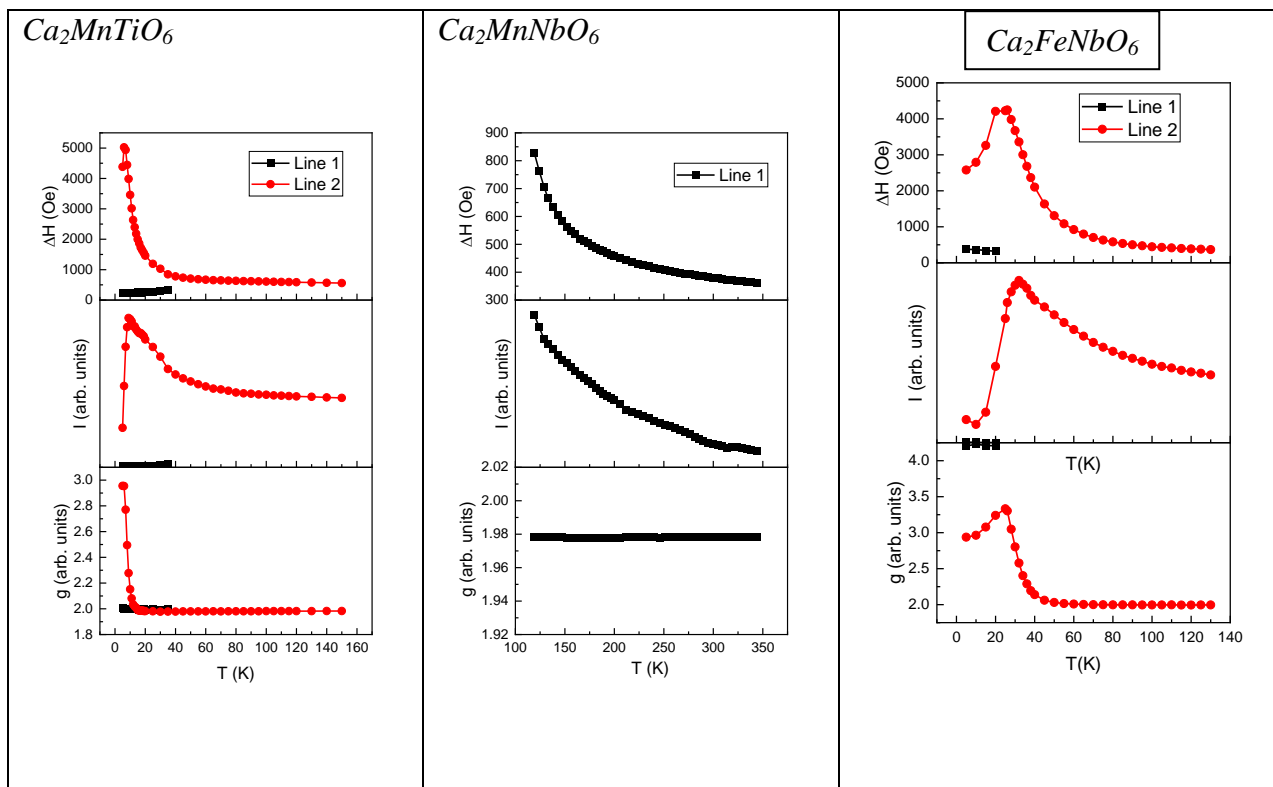
где H_{res} — положение резонансной линии, ΔH — ширина линии, а α — параметр асимметрии линии.

Для аппроксимации данных ЭПР двойного перовскита $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ были использованы две линии. Первая линия с ростом температуры уширяется, теряя интенсивность, пока не исчезает при $\sim 95\text{K}$. Вторая линия появляется при $\sim 20\text{K}$ как небольшой локальный пик, который при повышении температуры становится более интенсивным. Наличие двух линий в отсутствие других магнитных ионов, кроме кобальта, указывает на существование кобальта в различных валентных и/или спиновых состояниях. Значения g -фактора также типичны для кобальта в различных спиновых состояниях (Popov D.V. et al. //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Т. 1009. – С. 176900.)

В соединении $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ также наблюдается две линии ЭПР, но только при температурах ниже 40K . Небольшая, практически неизменная линия 2 (красная линия на Рис. 4.4)

наблюдается при низких температурах, однако затем она полностью перекрывается гораздо более интенсивной линией 1 (черная линия на Рис. 4.4) и становится неразрешимой: из-за ширины и интенсивности линии 1 линия 2 не вносит хоть сколько-нибудь значимого вклада в аппроксимацию данных ЭПР при температурах 40К. Аналогичная ситуация наблюдается в соединении $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$. В данном двойном перовските наблюдаются две линии до температуры $\sim 40\text{K}$, затем одна из линий (линия 1 – черная линия на Рис. 4.1) полностью поглощается второй, более широкой и интенсивной, (линия 2 – красная линия на Рис. 4.1) и становится неразрешимой. На первый взгляд похожее, однако, совершенно иное явление протекает в перовските $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$. Линия 1 (черная линия на Рис. 4.1) не сливается с большей линией 2 (красная линия на Рис. 4.1), а попросту уширяется и теряет интенсивность, пока не пропадает сама по себе с повышением температуры. Линия 2 в свою очередь при низких температурах является очень широкой и практически не разрешимой, однако с повышением температуры ее ширина уменьшается, а амплитуда значительно вырастает, что приводит к необычному поведению интенсивности – она уменьшается, но не так быстро, как ширина линии.

Двойной перовскит $\text{Ca}_2\text{NbMnO}_6$, в отличие от остальных был исследован при более высоких температурах 100-350К. Он был аппроксимирован одной линией, что также ожидается и от других кальциевых перовскитов, если судить по характеру их аппроксимаций, показанных на Рис. 4.2. Как можно заметить из Рис. 4.2, g -фактор линии ЭПР практически не меняется, оставаясь равным $g = 1.98$, что является типичным значением для марганца (Magn. Reson. Solids 25, 24301 (2024)). Подобный эффект ожидается и в другом марганецсодержащем двойном кальциевом перовските $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$ (Рис. 4.1), о чем свидетельствует поведение g -фактора для линии 2.



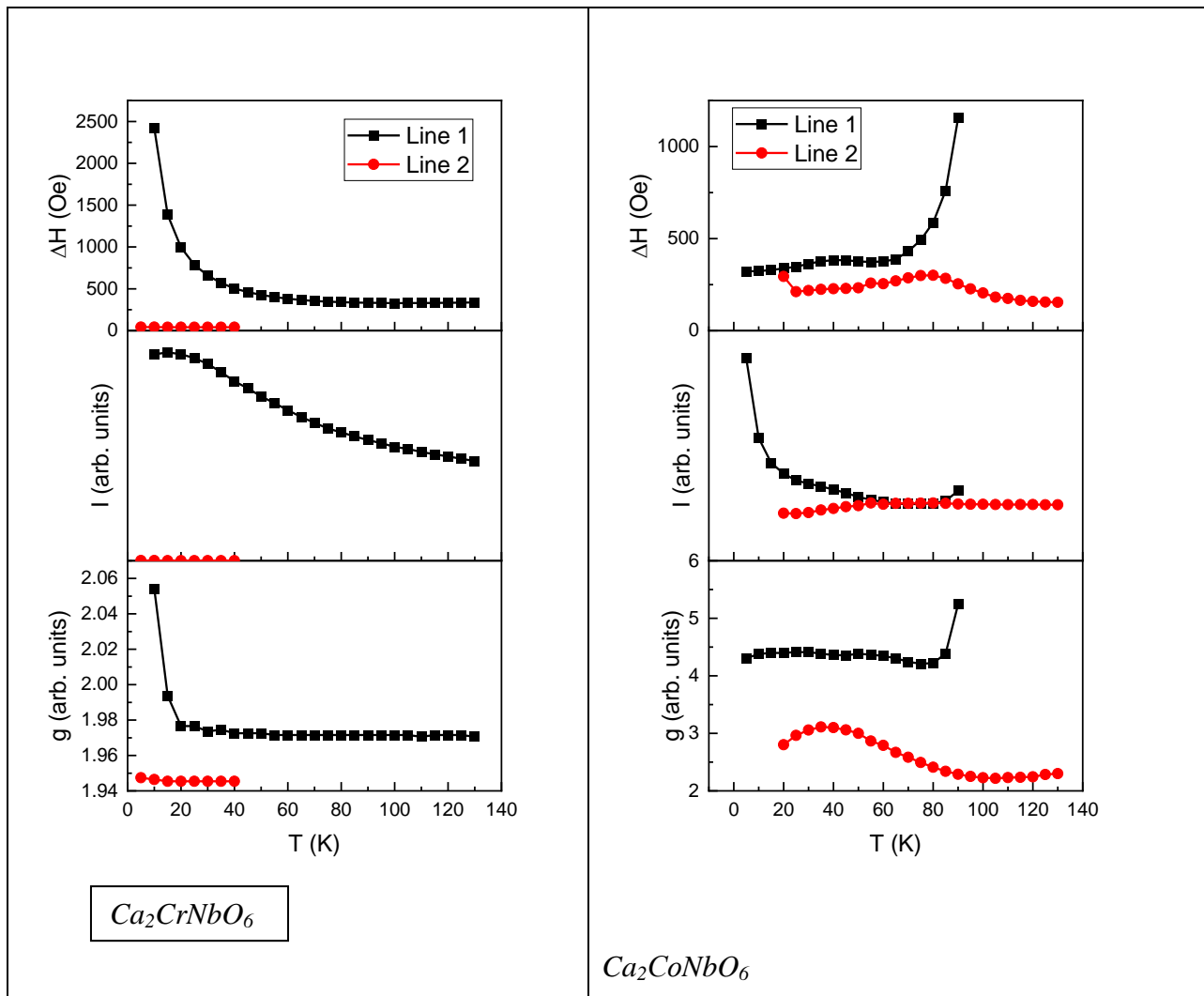


Рисунок 4. Температурные зависимости ширины линии, интенсивности и g фактора линий ЭПР синтезированных соединений.

Как следует из температурной зависимости интегральной интенсивности фазовый переход из парамагнитной фазы в упорядоченную наблюдается при температуре 10К в $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$, где интегральная интенсивность резко уменьшается при понижении температуры, что может быть связано с антиферромагнитным характером магнитного упорядочения. Анализ температурной зависимости ширины линии магнитного резонанса проведен в предположении упорядочения типа спинового стекла или Вогелью-Фулчеру:.

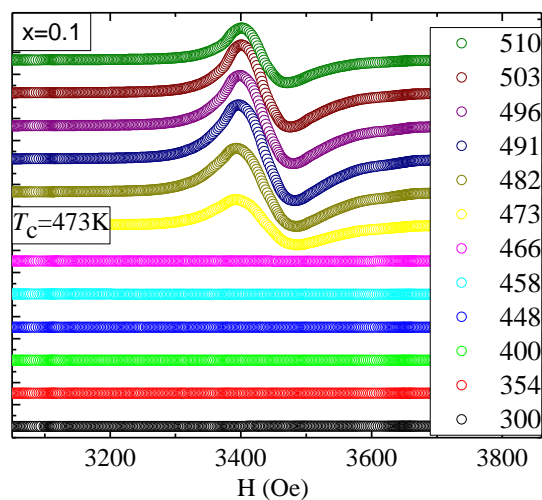
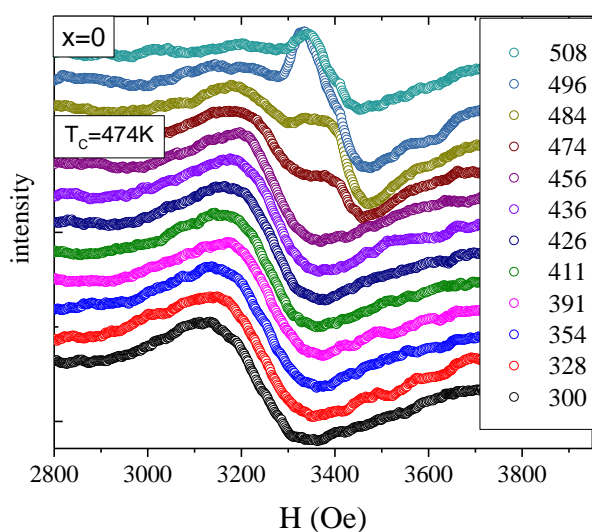
$$\Delta B_{KT} = A_2 \exp \left[\frac{b}{T - T_{VF}} \right]$$

Интегральная интенсивность линии ЭПР в $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ растет до 30К, а при дальнейшем понижении температуры убывает. В отличие от $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$, где g-фактор и ширина линии ЭПР ниже температуры перехода возрастает, в $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ g- фактор и ширина линии проходят через максимум и уменьшаются при понижении температуры. Мы предполагаем, что природа магнитного упорядочения связана с удвоением периода

решетки и возможной димеризацией. Данная гипотеза нуждается в дополнительной проверке структуры при низких температурах.

В спектре ЭПР $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ наблюдались две линии с разными значениями g - факторов, одна линия с $g=2.3$, что больше характерно для Co^{3+} со спином $S=2$ или $S=1$, а вторая линия с $g=4.2$, вероятно связан с Co^{2+} со спином $S=3/2$. О низко размерном характере обменных взаимодействий между ионами хрома свидетельствует температурная зависимость интегральной интенсивности линии ЭПР.

Спектры электронного спинового резонанса в керамике $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeCoO}_6$ с $x=0.1, 0.3$ и 0.5 , соответственно были получены на спектрометре Varian E-12 при частоте 9.4 ГГц с использованием азотного продува и температурного контроля в диапазоне от 25 до 600 К. Вид спектров электронного парамагнитного резонанса для $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeCoO}_6$, где $x = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5$ приведен на рисунке 5. Как видно из рисунка 5, при низких температурах интенсивность линии ЭПР слабая. Однако, при температурах выше 466 К, 519 К и 472 К в образцах начинает наблюдаться интенсивная линия ЭПР в керамиках $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeCoO}_6$ с $x=0.1, 0.3$ и 0.5 , соответственно. Мы связываем температуру регистрации интенсивной линии ЭПР с температурой фазового перехода в керамике из упорядоченного состояния в парамагнитное. Наличие дополнительных линий, интенсивность которых значительно ниже, мы связываем с наличием оборванных связей и присутствием примесей, локальным нарушением стехиометрии, что особенно выражено в образце с $x=0$. Следовательно, в керамике $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ наблюдается структурный беспорядок, только часть образца упорядочивается и вторая линия, связанная с переходом из упорядоченной фазы в парамагнитную, появляется при температуре 472 К.



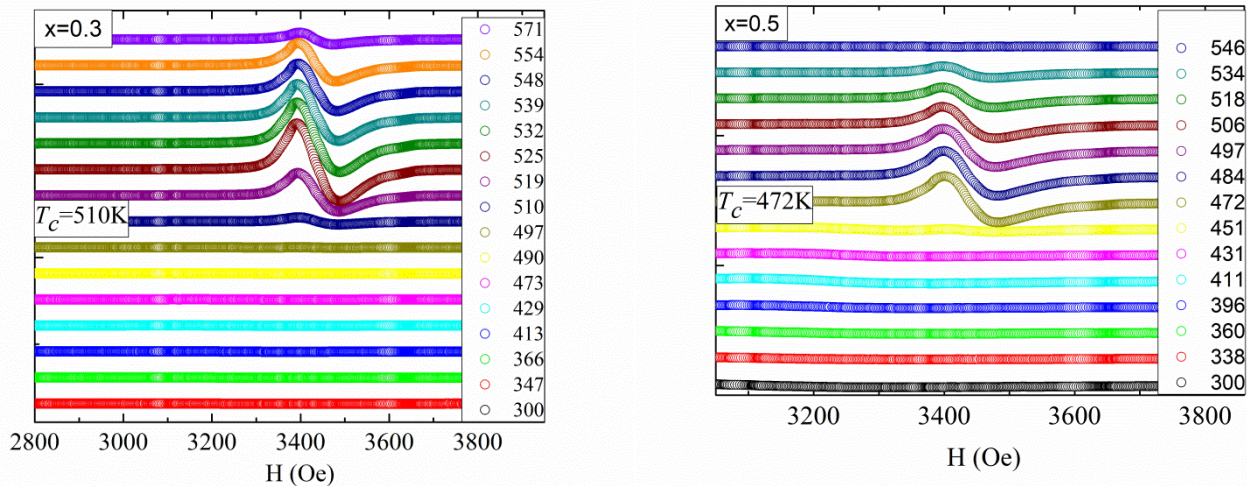


Рисунок 5. Температурные зависимости спектров ЭПР в $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ с а) $x=0$; б) 0.1; в) $x=0.3$; д) 0.5.

2. Углубленное понимание электрон-спиновых, электрон-электронных, электрон-фононных взаимодействий в двойных перовскитах

Двойная перовскитовая структура 1:1 с общей формулой $A_2BB'O_6$ содержит октаэдрические фрагменты BO_6 и $B'O_6$, расположенные упорядоченно. Упорядоченность возникает при большой разнице в заряде и/или большом разнице в ионном размере между катионами B и B' . Двойные перовскиты с кубической симметрией имеют линейный (180°) угол $B-O-B$, а катион A находится в двенадцатикратной координации. В структурах с более низкой симметрией угол между связями $B-O-B$ отклоняется от 180° из-за искажённого координационного полиэдра A -позиции. Коэффициент полезного действия (ZT) — это безразмерная величина, которая выражает эффективность термоэлектричества, получаемого с помощью этого метода. Как правило, ZT определяется как $\frac{S^2 \sigma}{T \kappa}$, где S , σ , T , κ — коэффициент Зеебека, электропроводность, абсолютная температура и общая теплопроводность материала, также известного как термоэдс. Сумма электронной теплопроводности k_e и теплопроводности решетки k_l определяет общую теплопроводность. Из количественного выражения достоинств ясно, что повышение термоэлектрической эффективности может быть достигнуто двумя способами (i) путем увеличения S и тонкой настройки электрической структуры этих устройств. (ii) снижение общей теплопроводности, которое может быть достигнуто путем ограничения теплопроводности решетки (k_l). Теплопроводность решетки зависит от химического состава материала за счет механизма рассеяния фононов и размягчения решетки. Для уменьшения теплопроводности рекомендуется уменьшить размеры кристаллитов путем механоактивации. Соединения, содержащие большее количество атомов в элементарной ячейке, проявляют низкие значения из-за более высокого значения групповой скорости для акустической моды по сравнению с их низкоскоростными оптическими модами. Но, благодаря относительно низкой теплопроводности кристаллической решетки, четвертичные составы двойных перовскитов могут быть подходящими кандидатами для термоэлектрических применений. В синтезированных нами

оксидах мы показали, что изовалентное замещение в А-позиции может способствовать изменению степени окисления катионов переходных металлов в В-позиции в двойных перовскитах, что, в свою очередь, помогает повысить концентрацию носителей заряда. Кроме того, используя стратегию управления валентными состояниями катионов в В-позициях, мы смогли повысить коэффициент термоэлектрической эффективности (ТЕ) двойных перовскитов. Установлено, что электропроводность двойного перовскита $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$ и $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ увеличивается более чем на два порядка из-за изовалентного замещения Fe^{3+} на Cr^{3+} . В результате коэффициент мощности ТЕ может быть увеличен. Механизм переноса заряда в этих двойных перовскитах, как оказалось, определяется моделью проводимости с малым скачкообразным перемещением полярона.

3. Знания о роли перехода металл-полупроводник, октаэдрического упорядочения в термоэлектрических свойствах двойных перовскитов

Рассмотрены особенности температурной зависимости удельного сопротивления в соединениях $\text{Ca}_2\text{NbFeO}_6$ и $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$.

Конфигурация экспериментальной системы:

Для исследования температурных зависимостей электронных транспортных свойств образцов $\text{Ca}_2\text{NbFeO}_6$ и $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$ использовался метод четырехконтактного измерения сопротивления в режиме измерения постоянным током в совокупности с калиброванным Ge термосопротивлением (300 – 1 К). В состав установки входят рефрижератор растворения BF LD400 оснащенный набором экранированных электрических кабелей типа витая пара (24 шт - общее количество, задействовано 6 шт), а так же установленной экспериментальной ячейкой на фланце камеры смешения. Электронная часть включает в себя три цифровых мультиметра 6 ½ позволяющих измерять сопротивления в широком диапазоне (от сотен МОм до долей Ом).

Экспериментальная ячейка представляет собой герметичный медный сосуд с установленными вакуумными электрическими SMA-коннекторами (8 шт). Ячейка термализована на медный фланец последней ступени рефрижератора растворения, что обеспечивает хороший тепловой контакт. Так же в ячейку смонтированы германиевые термометр обеспечивающий снижение ошибки определения температуры образцов вызванной гистерезисом температур от холодильного элемента и его термометра (Камера смешения) до экспериментальной ячейки.

Измерение температурной зависимости сопротивления происходит в процессе захлаживания и отогрева рефрижератора растворения в непрерывном режиме без температурной стабилизации.

Однократное измерение сопротивления представляет из себя:

- 1) Мультиметр, который запускает источник тока и устанавливает его значение в зависимости от чувствительности.
- 2) В течение времени равному, установленному значению PLC (количество циклов напряжения сети), измеряется падение напряжения на образце и полученные значения усредняются. Итоговое значение записывается в лог файл совместно с временной меткой.

Таким образом точка на искомой кривой температурной зависимости сопротивления образца представляет из себя набор из значения температуры (вычисленной из калибровочной кривой для германиевого термометра) и значения сопротивления образца измеренного в момент времени совпадающий с измерением сопротивления термометра.

Поскольку измерения производятся с помощью электрического тока, то происходит выделение тепла пропорциональное времени измерения (PLC) и величине тока. Так же при частом опрашивании мультиметра может происходить накопление тепла от различных двух измерений – кумулятивный эффект. Избежать этого позволяет установка задержки между однократными измерениями.

Чтобы избежать ошибки вызванной нагревом образцов при измерении нужно ограничить время пропускания электрического тока. Для этого мы уменьшили время интегрирования с 10 PLC до 1 PLC (уменьшение дальше не рекомендуется, тк приводит к увеличению шумов от питания и увеличению ошибки измерений).

Пропускаемый через образец ток зависит от диапазона чувствительности мультиметра. Измерения проводились в режиме «AutoRange».

Диапазон, Ом	100	1к	10к	100к	1М	10М	100М
Ток, А	~1м	~1м	~100мк	~10мк	~5мк	~0,5мк	~0,5мк
Мощность, Вт	~0,1 м	~1 м	~0,1 м	~ 10 мк	~ 25 мк	~ 2,5 мк	~25 мк

Таблица 2. Характерные токи для мультиметра Keysight 33120A.

Таким образом за время 1 PLC = 1/50 с = 20 мс происходит выделение тепла:
Для образца имеющего сопротивление порядка 10 кОм ~ 2 мк Вт.

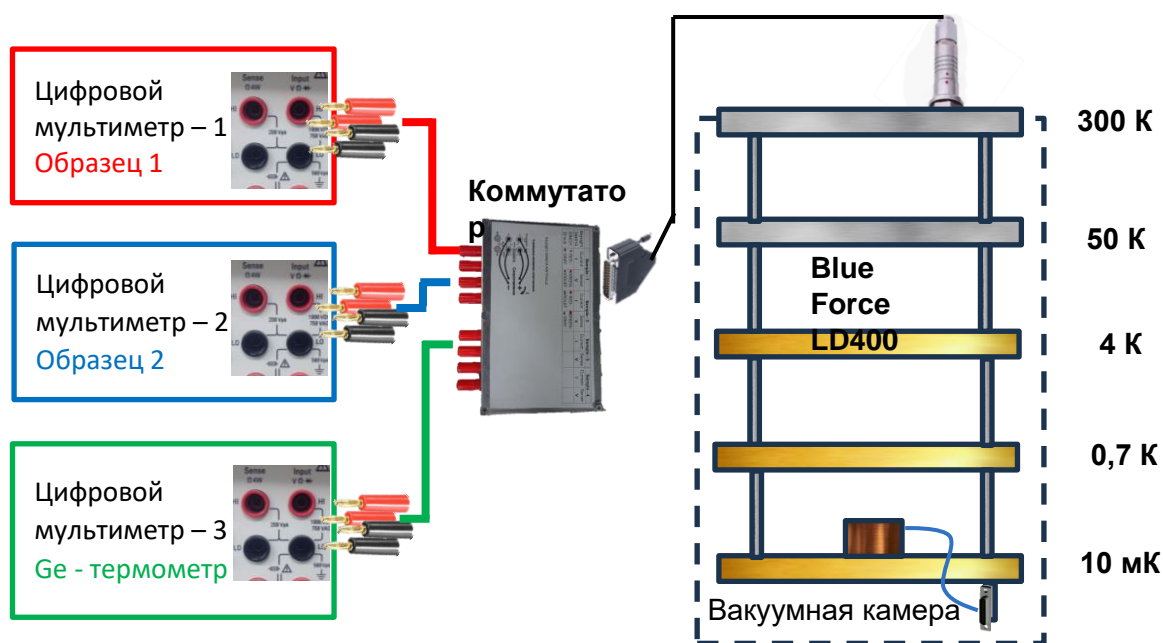


Рисунок 6 Экспериментальная установка.

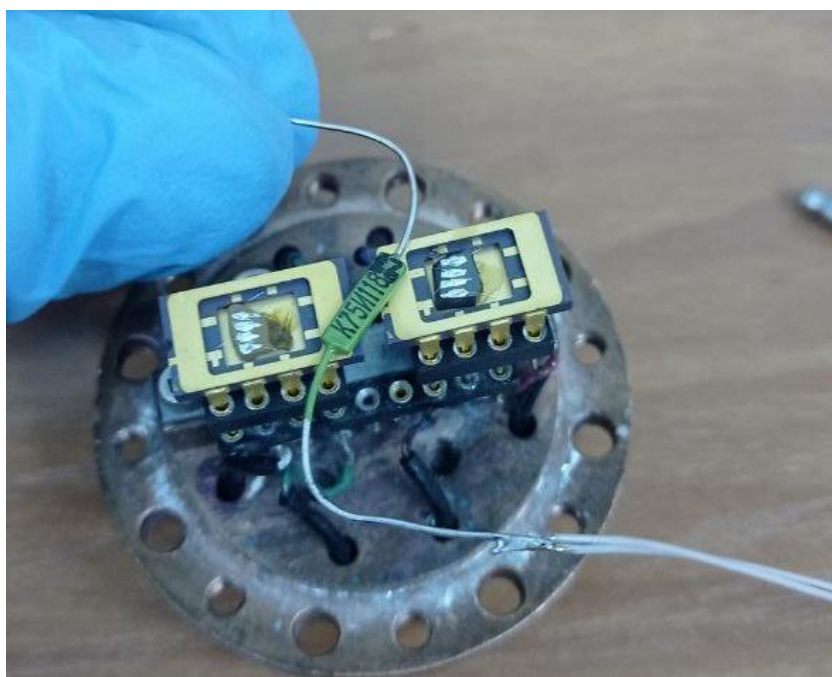
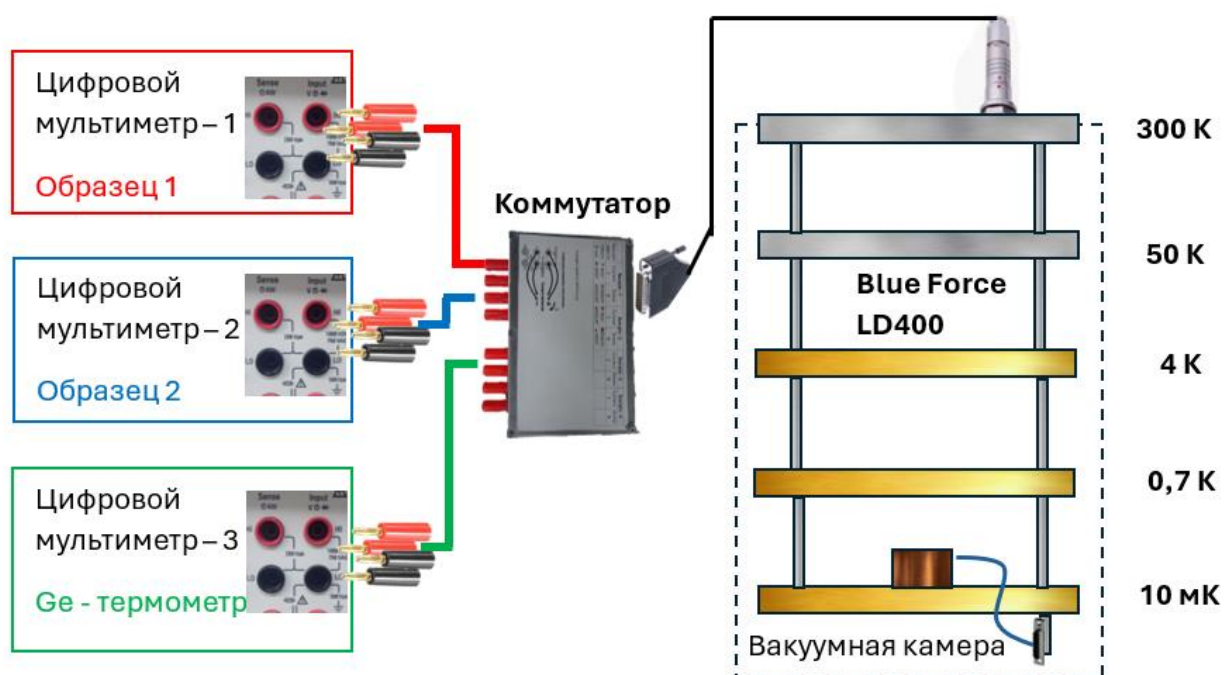


Рисунок 7 Германиевый термометр на фоне образцов установленных в держателе.



Дубликат Рис. 6 в виде картинки

Температурные зависимости сопротивления представлены на рисунке 8. Как видно из рисунка, в диапазоне температур от 4 до 100К удельное сопротивление растёт с температурой, а в области 100-120К происходит резкий рост сопротивления, с выделением тепла, что, вероятно, обусловлено структурным переходом в соединении $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$ в данном температурном интервале. До 210К температурная зависимость сопротивления уменьшается линейно с ростом температуры, а при дальнейшем повышении температуры сопротивление убывает по полупроводниковому закону. При низких температурах в $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ сопротивление практически не зависит от температуры

ниже комнатной температуры. А вблизи комнатной температуры начинает возрастать. При высоких температурах удельное сопротивление в Ca_2MnTiO_6 , Ca_2MnNbO_6 , Ca_2FeNbO_6 , Ca_2CrNbO_6 , Ca_2CoNbO_6 имеет полупроводниковый характер.

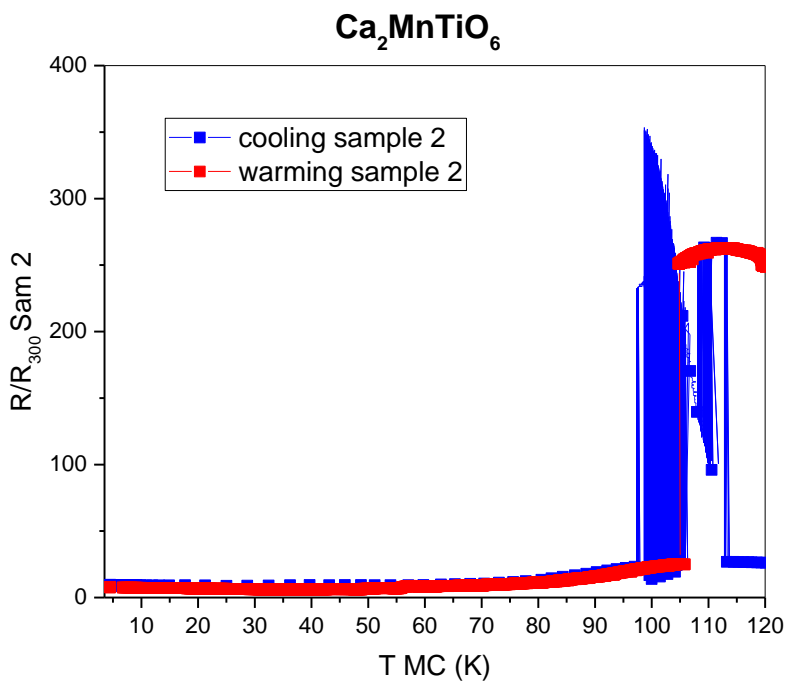
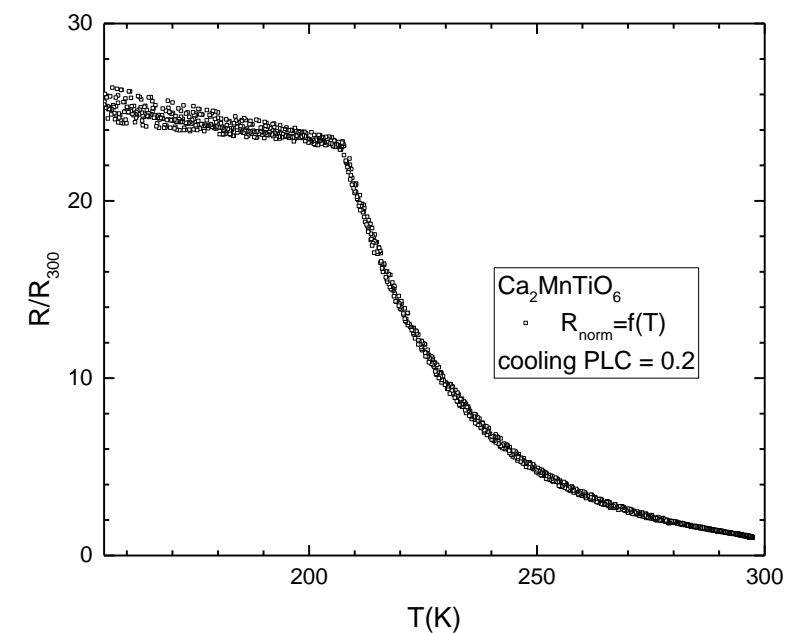


Рисунок.8. Температурная зависимость относительного сопротивления для Ca_2MnTiO_6 .

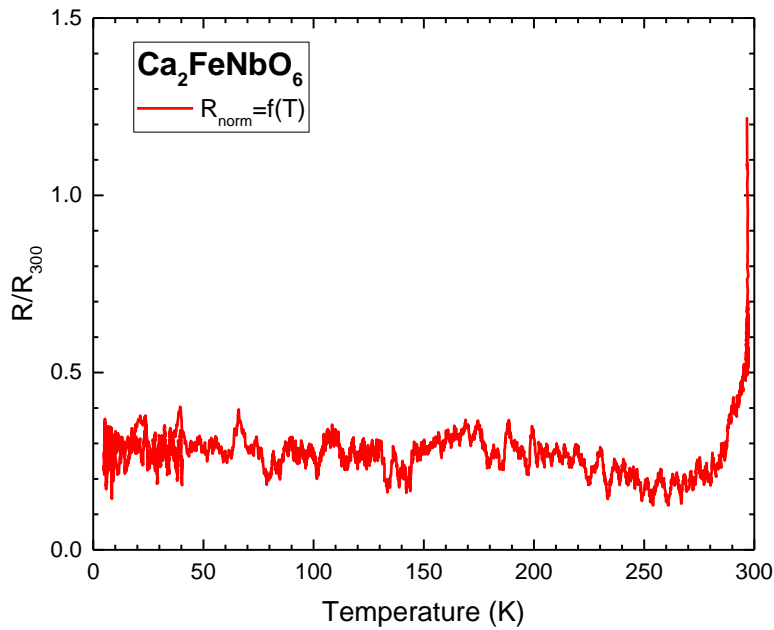
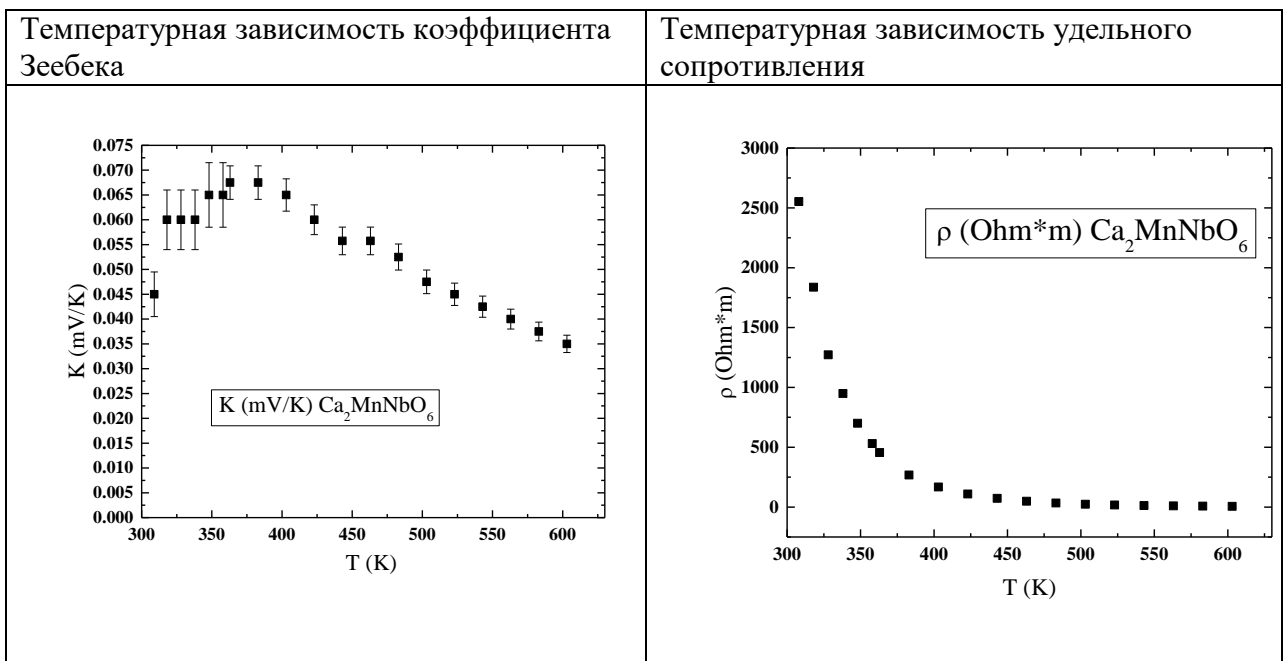
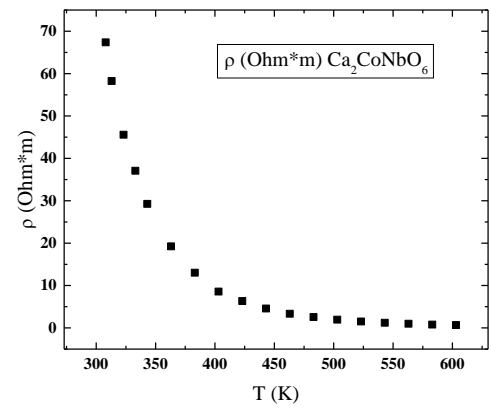
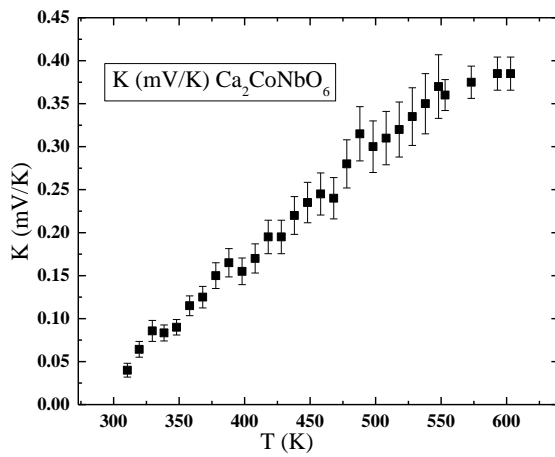
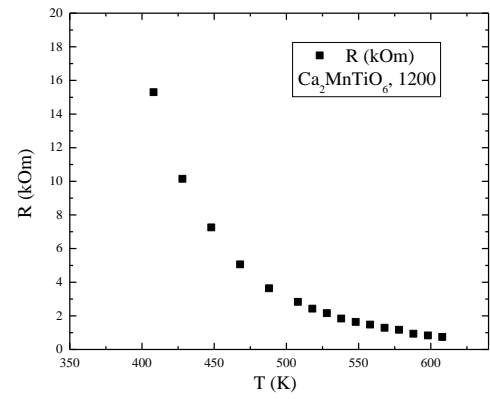
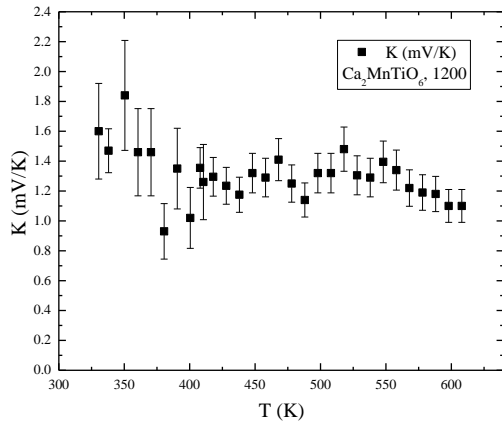
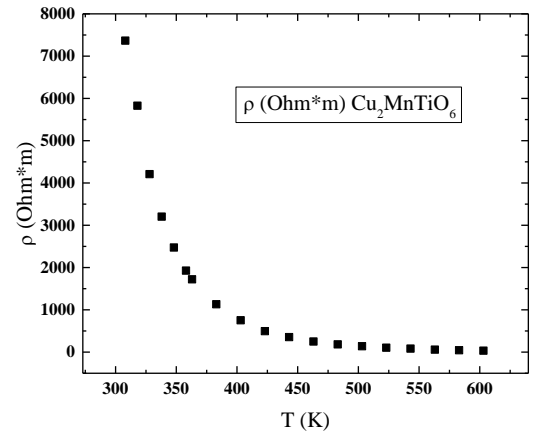
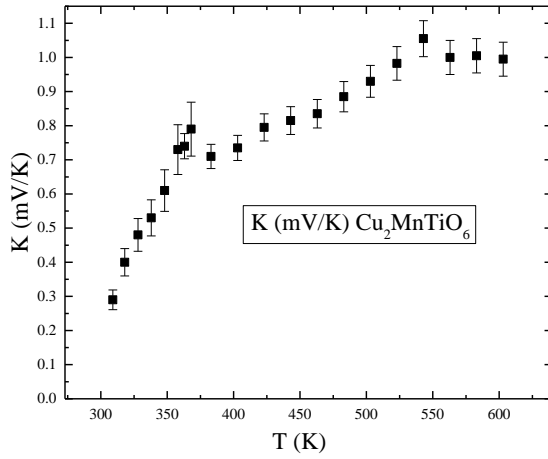


Рисунок. 9. Температурная зависимость относительного сопротивления в керамике $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$

5. Оценка выходной мощности и эффективности термоэлектриков по измерениям в широком диапазоне температур от 300 К до 1000 К.





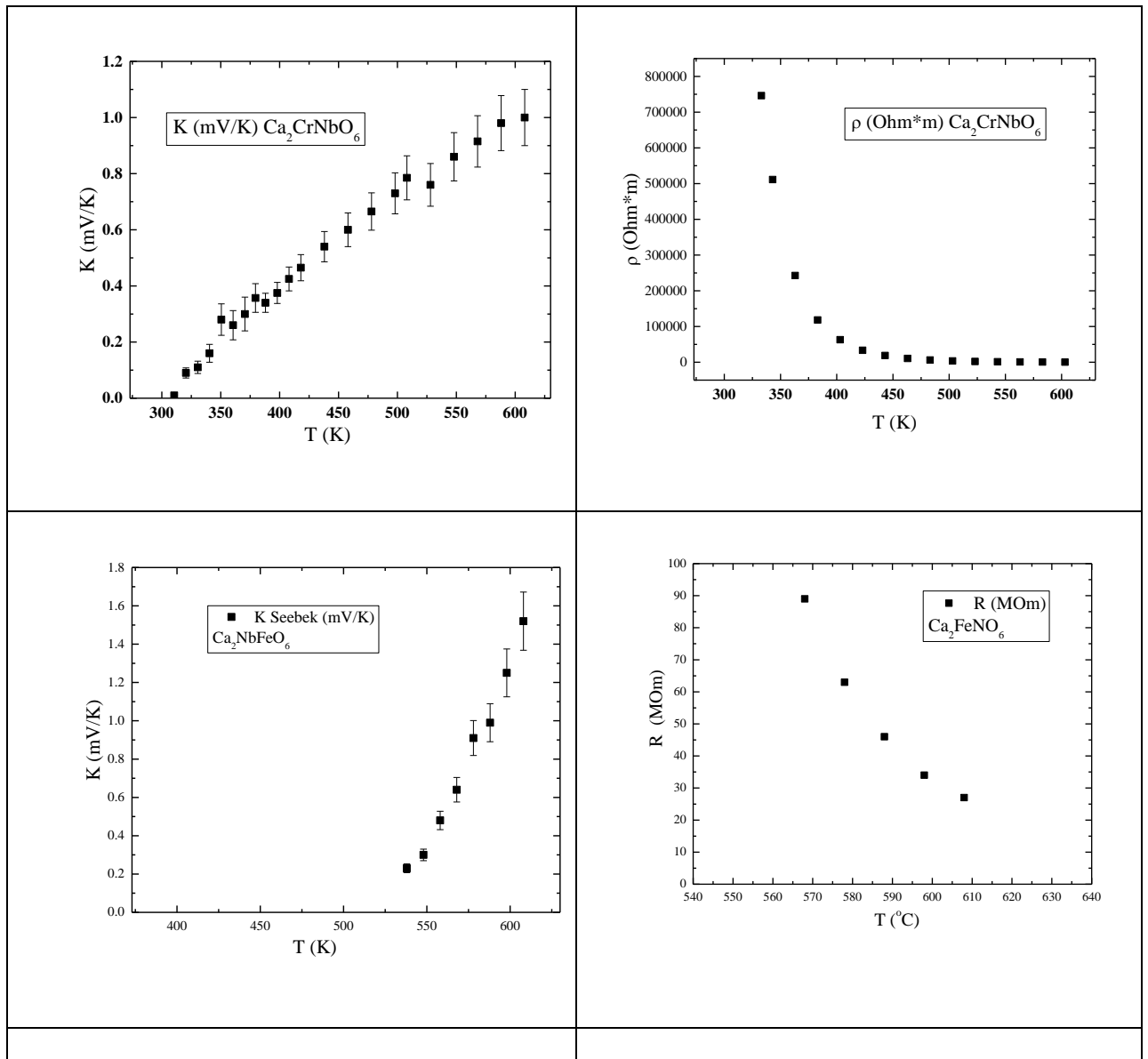


Рисунок. 10. Температурная зависимость коэффициента Зеебека и сопротивления

Проведены измерения температурные зависимости коэффициента Зеебека и удельного сопротивления для соединений: $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$, $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$. Не удалось провести измерения температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Зеебека для $\text{Ca}_2\text{PrNbO}_6$. Данное соединение является диэлектриком в широком температурном диапазоне от 300 до 650K.

Сравнивая температурные зависимости коэффициента Зеебека для соединений $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$, $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$, $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$, приходим к выводу, что максимальное значение коэффициента Зеебека 1.1 mV/K достигается в керамиках $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$ и $\text{Ca}_2\text{CrNbO}_6$ при температуре 600K, данное значение выше, чем для Se, Ge, но меньше, чем для соединений свинца $\text{Pb}_{15}\text{Ge}_{37}\text{Se}_{58}$ со значением -1.99 mV/K. В температурной зависимости коэффициента Зеебека для соединений $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$ при температурах 360 и 575K, что свидетельствует о фазовых переходах, однако при этих температурах не меняется полупроводниковый характер удельного сопротивления. При 375K также меняется характер температурной зависимости коэффициента Зеебека в $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ однако абсолютное значение на три порядка меньше, чем в $\text{Ca}_2\text{MnTiO}_6$. При этом, если во всех изучаемых образцах коэффициент Зеебека растет, а в $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_6$ проходит через максимум.

Зависимость удельного электрического сопротивления образцов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeCoO}_6$ в температурном диапазоне от 303 до 545К показана на рисунке 11. С увеличением температуры сопротивление образцов экспоненциально уменьшается, что говорит о полупроводниковом типе проводимости. Образец $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{FeCoO}_6$ в данном эксперименте также выделяется среди всей серии образцов. Как видно из рисунка 11, абсолютное значение удельного сопротивления для него меньше на два порядка, чем в $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{FeCoO}_6$.

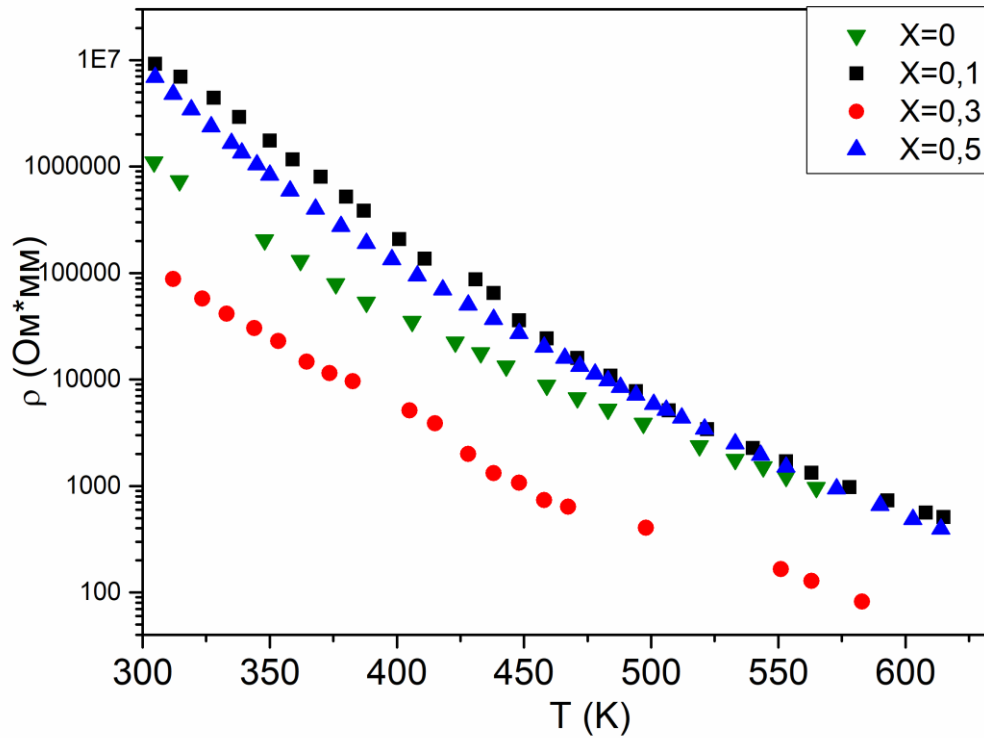


Рисунок 11. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeCoO}_6$

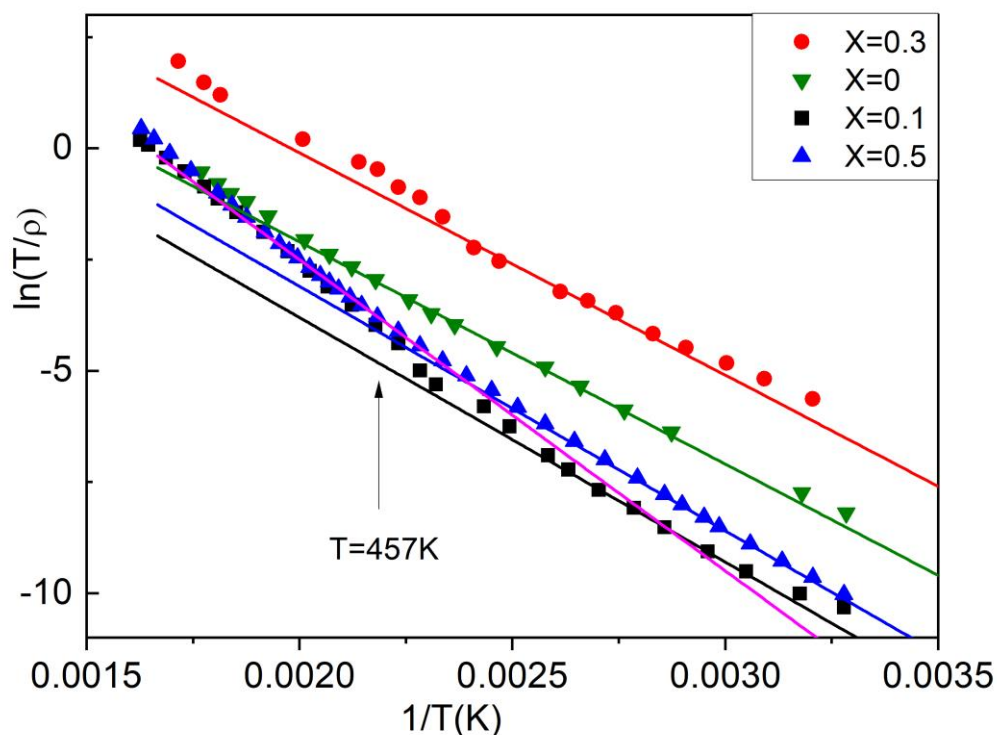


Рисунок 12. Зависимость сопротивлений серии образцов $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ от температуры. Сплошные линии проведены согласно модели прыжковой проводимости малого полярона.

Изучим природу сопротивления, применяя упрощённую модель прыжковой проводимости малого полярона, которая описывается следующим уравнением:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (4)$$

где E_a – энергия активации для прыжка малого полярона, A – константа, а k_B – постоянная Больцмана. Для аппроксимации температурной зависимости удельного сопротивления был построен график зависимости $\ln(\sigma T)$ от обратной температуры $1/T$. На рисунке 12 показано, что температурная зависимость удельного сопротивления $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ демонстрируют поведение, характерное для прыжка малого полярона, что видно из линейной аппроксимации графика. Энергия активации E_a была вычислена на основе наклона линейной зависимости и составила 5000 К для $x=0$ и 0.3, а для $x=0.1$ и для 0.5 – 5500 К. В образцах с $x=0.1$ и 0.5 при температуре 457 К наблюдается излом линейной зависимости, и аппроксимация показывает резкое увеличение энергии активации до 7000 К, что соответствует температуре появления линии ЭПР и наблюдаемому переходу из упорядоченной фазы в парамагнитную для двух образцов серии $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$. Этот вывод подтверждается изменением формы линии спектров ЭПР в зависимости от температуры.