

УДК 666.3-1:546.82:546.42:621.362

## ПРИЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТОДИК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ ПЕРСПЕКТИВНОГО КОМПОЗИТНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИКА $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$

© 2023 г. А. П. Завьялов<sup>a, b, \*</sup>, Г. А. Любас<sup>b, \*\*</sup>, М. Р. Шарафутдинов<sup>b, c, \*\*\*</sup>,  
В. В. Кривенцов<sup>d, \*\*\*\*</sup>, Д. Ю. Косьянов<sup>a, \*\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>НОЦ “Передовые керамические материалы”, Дальневосточный федеральный университет,  
Владивосток, 690922 Россия

<sup>b</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск, 630128 Россия

<sup>c</sup>ЦКП “СКИФ”, ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, Кольцово, 630559 Россия

<sup>d</sup>ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: Zav\_Alexey@list.ru

\*\*e-mail: sciencenano@yandex.ru

\*\*\*e-mail: Marat@solid.nsc.ru

\*\*\*\*e-mail: Kriven@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: Kosianov.diu@dyfu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Представлены результаты исследования бифазной керамики  $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$ , предложенной ранее в качестве перспективного термоэлектрика *n*-типа, полученные с применением методик с использованием синхротронного излучения в Центре коллективного пользования “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения”. В частности, методом рентгеновского “кино” продемонстрировано, что реакция между порошковыми компонентами  $\text{SrCO}_3$  (стронтианитом) и  $\text{TiO}_2$  (анатазом) с получением  $\text{SrTiO}_3$  (таусонита) не является движущей силой при получении керамики методом искрового плазменного спекания реакционной смеси. Для двух спектральных методов – рентгеновской люминесценции и XANES-спектроскопии – проведено сравнение спектра бифазной керамики с модельным спектром, полученным на основе спектров монофазных керамик как образцов сравнения. Методом рентгеновской люминесценции выявлен сдвиг в высокоэнергетическую область и сужение спектра бифазной керамики, что может свидетельствовать о размерном квантовании (наличии двумерного электронного газа) в системе. В XANES-спектре бифазной керамики обнаружены изменения в области, в которой его форма может существенно зависеть от симметрии ближайшего окружения атомов  $\text{Ti}^{4+}$ . Однако интерпретировать эти данные без численного моделирования затруднительно.

**Ключевые слова:**  $\text{SrTiO}_3\text{--TiO}_2$ , композитная керамика, реакционное искровое плазменное спекание, синхротронное излучение, рентгеновская дифракция, дифракционное “кино”, рентгеновская люминесценция, околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения, XANES, двумерный электронный газ.

**DOI:** 10.31857/S1028096023060183, **EDN:** DJWROA

### ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы рекуперации энергии в форме бросового тепла может стать частью комплексного ответа на энергетические и экологические вызовы, стоящие перед человечеством в XXI веке. Для прямой конвертации тепловой энергии в электрическую используют термоэлек-

трические материалы, эффективность которых оценивают по безразмерному составному показателю добротности *ZT*. Широко применяемые материалы имеют значение *ZT* ~ 1 [1, 2], а допирование тяжелыми металлами позволяет превзойти это значение [3–12]. Однако многие технологические процессы связаны с температурами выше

1000°C, где сохраняют устойчивость только оксидные материалы. Среди них широко известны титанат стронция  $\text{SrTiO}_3$  и различные модификации  $\text{TiO}_2$ . Однако величина  $ZT$  для них редко достигает даже 0.5.

Коллектив авторов ранее подготовил обзор [13], где была освещена эта проблема. В [14] показано спонтанное формирование двумерного электронного газа на границе фаз  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Оценка величины  $ZT$  для двумерного электронного газа дает величину 2.4. В [15] проведено моделирование системы на основе только  $\text{SrTiO}_3$  и показано, что эффективное значение  $ZT$  при оптимальной концентрации двумерного электронного газа в системе может быть больше единицы. Поэтому в обзоре [13] в качестве перспективного термоэлектрика  $n$ -типа предложен бифазный материал с “шахматной” структурой, состоящий из  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , для максимизации концентрации межфазных границ, где должен локализоваться двумерный электронный газ. Создать  $\text{SrTiO}_3$ – $\text{TiO}_2$  можно, применяя относительно простые керамические технологии – в частности, похожая структура  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{MgO}$  была получена методом искрового плазменного спекания (например, [16]). Было продемонстрировано “шахматное” перемежение фаз с характерными размерами областей ~200 нм. Некоторые предварительные результаты по созданию керамики  $\text{SrTiO}_3$ – $\text{TiO}_2$  уже представлены в [17, 18]. Настоящая работа посвящена исследованиям методиками с применением синхротронного излучения (СИ).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного сырья использовали коммерческие порошки карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$  (стронцианит, 99.9%, Sigma-Aldrich) и диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (анатаз, 99.8%, Sigma-Aldrich). Для получения бифазной керамики на их основе составляли реакционную порошковую смесь в соответствии с целевым объемным соотношением 1 : 1 для фаз титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (таусонита) и оксида титана  $\text{TiO}_2$  (рутила). Для получения образца сравнения оксида титана  $\text{TiO}_2$  (рутила) использовали порошок диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (анатаз), а для получения образца сравнения титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (таусонита) – порошки  $\text{SrCO}_3$  (стронцианит) и  $\text{TiO}_2$  (анатаз) с молярным соотношением компонентов 1 : 1. Порошковые смеси готовили на планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) в течение 10 ч со скоростью вращения 280 об./мин в изопропанол в корундовыми шарами. Полученную однородную массу высушивали при 70°C, просеивали через сито (200 меш) и прокаливали при 600°C на воздухе в течение 4 ч.

Искровое плазменное спекание порошковых смесей при навеске 2 г проводили на установке SPS-515S (Dr. Sinter LAB<sup>TM</sup>, Япония) в графитовом тигле с внутренним диаметром 15 мм, проложенном графитовой бумагой изнутри. Давление при спекании задавали нагрузкой на тигель 3.8 кН (~21.5 МПа). Скорость нагрева до температуры выдерживания составляла 50°C/мин. Время изотермического выдерживания 5 мин, а температура выдерживания при спекании образцов зависела от состава: 1200°C для реакционного искрового плазменного спекания смеси при получении бифазной керамики (образец “Бифазная керамика STO–TO”), 1300°C при получении монофазной керамики (образец “Монофазная керамика STO”) и 1100°C для коммерческого порошка  $\text{TiO}_2$  (анатаз) (образец “Монофазная керамика TO”). Указанные режимы выбраны на основании предварительного исследования фазового состава получаемых керамик [17] и позволяют синтезировать целевые материалы.

Для изучения динамики преобразования фаз и характеристики образцов применяли три методики с использованием СИ, реализованные в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ)” на базе Уникальной научной установки (УНУ) “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН [19, 20].

Фазовые превращения, происходящие по мере нагрева в реакционных смесях карбоната стронция и диоксида титана, использованных при получении образцов “Бифазная керамика STO–TO” и “Монофазная керамика STO”, изучали на экспериментальной станции “Дифракционное кино”<sup>1</sup> канала 5-Б накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ [21]. Съемки проводили на длине волны 1.51 Å в диапазоне  $2\theta \sim 18^\circ$ – $50^\circ$  с помощью линейного детектора OD-3 [22] с временем накопления 60 с. Нагрев осуществляли на воздухе со скоростью 15°C/мин до 400°C и 5°C/мин до 1000°C. После кратковременного выдерживания (менее 5 мин) съемка прекращалась.

Спектры рентгеновской люминесценции полученных керамических образцов снимали на экспериментальной станции “Люминесценция с временным разрешением” канала 6-Б накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ. Размер исследованной области (пятна СИ) составлял примерно 5 × 5 мм, энергетический диапазон съемки 3–60 кэВ, световой поток составил  $6 \times 10^{16}$  фотон/(см<sup>2</sup> · с), использовали монохроматор MDR-23 с энергетическим разрешением ~2 мэВ. Характеристики пиков определяли при аппроксимации функцией Гаусса с помощью программного

<sup>1</sup> <https://src.biouml.org/#!page/vepp3station5b>.

обеспечения для нелинейной аппроксимации кривых и анализа данных Fituk 1.3.1 [23].

Съемка околокраевой структуры рентгеновского края поглощения (XANES-спектры) проведена вблизи *K*-края поглощения титана Ti (4966 эВ) по методике выхода флуоресценции на экспериментальной станции “EXAFS-спектроскопия”<sup>2</sup> канала 8 накопительного кольца ВЭПП-3 в ЦКП СЦСТИ. В качестве монохроматора использовали разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Шаг при измерении составлял ~0.5 эВ. Обработку XANES-спектров проводили с помощью программного комплекса VIPER [24] и XANES dactyl score [25].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифракционное “кино” при нагреве до 1000°C реакционных смесей для получения образцов “Бифазная керамика STO–TO” и “Монофазная керамика STO”, с одной стороны, ожидаемо различно. Так, пики карбоната стронция SrCO<sub>3</sub> (стронцианита) имеют большую интенсивность в случае смеси для получения образца “Монофазная керамика STO” ввиду большей относительной доли этого компонента. По мере достижения 800–900°C пики этой фазы исчезают на дифрактограммах обеих смесей. Пики диоксида титана TiO<sub>2</sub> (анатаза) более интенсивные в случае смеси для получения образца “Бифазная керамика STO–TO”, в котором доля этого компонента выше. Пики этой фазы исчезают по достижении 1000°C в случае смеси для получения образца “Монофазная керамика STO”, а в случае образца “Бифазная керамика STO–TO” при выдерживании при 1000°C наблюдается постепенное уменьшение этих пиков с появлением пиков фазы TiO<sub>2</sub> (рутила). В целом эти отличия соответствуют представлениям о протекающих реакциях: SrCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> → SrTiO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>↑, TiO<sub>2</sub> (анатаз) → TiO<sub>2</sub> (рутил). Однако завершение формирования фазы титаната стронция SrTiO<sub>3</sub> (таусонита) до 1000°C в сравнении с динамикой уплотнения [17] говорит о том, что реакция между компонентами не является движущей силой спекания.

С другой стороны, доля фазы SrTiO<sub>3</sub> (таусонита) в образце “Монофазная керамика STO” больше, однако основной пик этой фазы появляется в данных дифракционного “кино” соответствующей смеси примерно на 100°C “позже”, из чего можно заключить, что избыток в реакционной смеси диоксида титана TiO<sub>2</sub> (анатаза) интенсифицирует реакцию образования SrTiO<sub>3</sub> (таусонита).

На рис. 1 представлены спектры рентгеновской люминесценции всех исследованных образцов. Кроме того, для сравнения приведен модель-

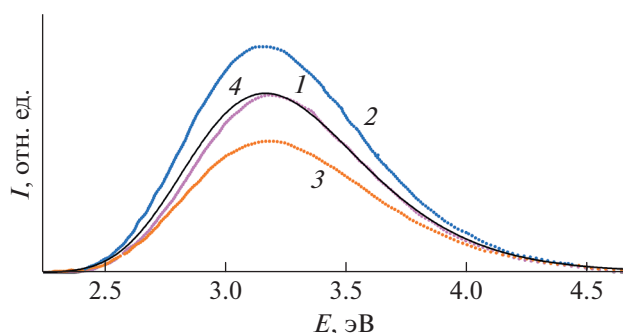


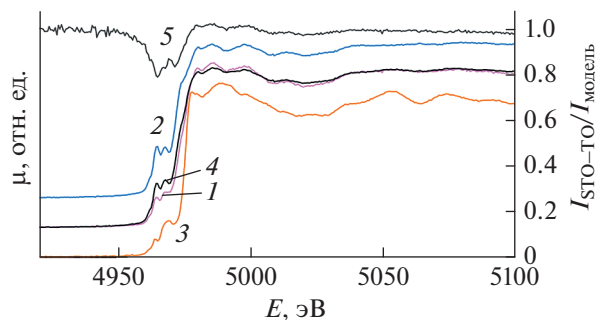
Рис. 1. Спектры рентгеновской люминесценции образцов: “Бифазная керамика STO–TO” (1); “Монофазная керамика TO” (2); “Монофазная керамика STO” (3); модельный спектр (4), рассчитанный на основе данных 2 и 3.

ный спектр, полученный как полусумма спектров образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO”. В простейшем представлении об отсутствии (или равенстве) взаимного влияния фаз на спектры люминесценции друг друга модельный спектр соответствует расчетному соотношению между компонентами образца “Бифазная керамика STO–TO”. Спектр образца “Бифазная керамика STO–TO” сдвинут в высокоэнергетическую область на  $21 \pm 9$  эВ и сужен на  $19.9 \pm 1.7\%$  в сравнении с модельным. Сужение и высокоэнергетический сдвиг являются характерными признаками размерного квантования [26], что можно считать проявлением двумерного электронного газа. Слабость сдвига обусловлена малой долей двумерного электронного газа, локализуемого на границах фаз, ввиду большого характерного размера областей, занимаемых фазами в объеме материала (~2–10 мкм) [17].

На рис. 2 представлены коэффициенты поглощения  $\mu$  (нормированные XANES-спектры) вблизи *K*-края поглощения Ti (4966 эВ). Поскольку спектры поглощения аддитивные, также показан коэффициент поглощения для модельного спектра, полученного как полусумма спектров образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO” с весами концентраций [моль/см<sup>3</sup>] элемента Ti в фазах SrTiO<sub>3</sub> (таусонита) и TiO<sub>2</sub> (рутила) соответственно. Для более наглядного представления различий между модельными значениями и значениями для образца “Бифазная керамика STO–TO” построен график их отношения.

Для областей перед и за краем поглощения отношение близко к единице. Отличие средней величины в этих областях от единицы можно объяснить степенью произвола при выборе опорных кривых и амплитуды скачка при обработке первичных данных. Отклонения от тренда, которые носят более систематический характер в области

<sup>2</sup> <https://ssrc.biomul.org/#!page/vepp3station8>.



**Рис. 2.** Коэффициенты поглощения  $\mu$  вблизи  $K$ -края поглощения Ti (4966 эВ), рассчитанные из XANES-спектров образцов: “Бифазная керамика STO–TO” (1); “Монофазная керамика TO” (2); “Монофазная керамика STO” (3); модельное значение (4), рассчитанное на основе данных 2 и 3; отношение 1 к 4 (5) (величина отложена по правой оси).

за краем поглощения, вполне соответствуют уровню шумов (перед краем поглощения) и воспроизводимости данных (за краем поглощения).

Видно, что в центральной области – непосредственно край поглощения – наблюдается существенное различие (до ~20%) между модельным спектром и спектром образца “Бифазная керамика STO–TO”. С одной стороны, XANES-спектроскопия чувствительна к локальной электронной плотности в целом, а потому ее повышенное значение в области локализации двумерного электронного газа может повлиять на величину сигнала. С другой стороны, форма спектра в рассматриваемой области существенно определяется локальной геометрией октаэдров  $(\text{TiO}_6)^{8-}$ , включая изменение симметрии ближайшего окружения атомов  $\text{Ti}^{4+}$  [27–31]. В частности, в бифазной керамике кристаллические решетки фаз могут быть деформированы в сравнении с их монофазными аналогами. Более того, моделирование структуры гетерограницы (таусонит)  $\text{SrTiO}_3(111)\text{--TiO}_2(100)$  (рутил) [18] показывает существование атомов Ti в положении с нарушенной координацией в приграничном слое. Поэтому даже если объемные фазы в бифазной керамике не отличаются от своих монофазных аналогов, то нельзя однозначно считать особенности ее XANES-спектра обусловленными локализацией двумерного электронного газа на границе фаз, потому что они могут выражать и деформацию кристаллической решетки в приграничной области. Для прояснения данного вопроса необходимо дополнительное моделирование.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода рентгеновской люминесценции обнаружены признаки присутствия двумерного электронного газа в системе, что вы-

ражается в небольшом, но измеримом сдвиге на  $21 \pm 9$  эВ и сужении на  $19.9 \pm 1.7\%$  спектра люминесценции образца “Бифазная керамика STO–TO” в сравнении с модельным спектром, рассчитанным на основе спектров люминесценции образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO”. Данная методика может быть успешно применена в дальнейшем.

С применением метода XANES-спектроскопии также выявлены различия в величине коэффициента поглощения образца “Бифазная керамика STO–TO” и модельной величине, рассчитанной на основе спектров флуоресценции образцов “Монофазная керамика STO” и “Монофазная керамика TO”. Однако полученные результаты невозможно однозначно интерпретировать без проведения дополнительного моделирования.

Дальнейшее развитие тематики определяется в значительной степени результатами изучения динамики фазовых превращений. Результаты исследования позволяют сделать вывод об интенсификации реакции  $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$  при избытке в системе компонента  $\text{TiO}_2$  (анатаза). Но более существенным является то, что данная реакция в обоих случаях завершается полностью до начала этапа интенсивного уплотнения при искровом плазменном спекании, а потому химическое взаимодействие между компонентами нельзя считать движущей силой спекания. Более разумно перейти к иным способам формирования порошковой смеси, не предполагающим реакционного взаимодействия между компонентами. Это позволит избавиться от выделения газа  $\text{CO}_2$  (наличие газовых компонентов при спекании, как правило, связывают с так называемым “эффектом распухания” структуры, что выражается в генерации нанопор, локальных микротрещин, дефектных границах зерен и прочем). Кроме того, некоторые подходы к синтезу бифазных порошковых смесей позволяют добиться “шахматной” структуры спекаемых оксидных керамик при значительно меньшем, чем в настоящей работе, характерном размере областей составных фаз, а потому при большей концентрации межфазных границ в материале, что увеличит вклад двумерного электронного газа в объемные свойства материала.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-11044). Завьялов А.П. выражает благодарность Минобрнауки РФ за финансовую поддержку в рамках госзадания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004), Кривенцов В.В. – Минобрнауки РФ за финансовую

поддержку в рамках госзадания Института катализа СО РАН, Косьянов Д.Ю. — Совету по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия № СП-3221.2022.1) за финансовую поддержку исследований по развитию методов получения передовых керамических материалов. В работе использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 — ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snyder G.J., Toberer E.S. // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 105.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2090>
2. Tritt T.M., Subramanian M.A. // MRS Bull. 2006. V. 31. P. 188.  
<https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
3. Snyder G.J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T., Iversen B.B. // Nat. Mater. 2004. V. 3. P. 458.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1154>
4. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O’Quinn B. // Nature. 2001. V. 413. P. 597.  
<https://doi.org/10.1038/35098012>
5. Hsu K.F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G. // Science. 2004. V. 303. P. 818.  
<https://doi.org/10.1126/science.1092963>
6. Zhao L.-D., Lo S.-H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. // Nature. 2014. V. 508. P. 373.  
<https://doi.org/10.1038/nature13184>
7. Zhao L.-D., Tan G., Hao S., He J., Pei Y., Chi H., Wang H., Gong S., Xu H., Dravid V.P., Uher C., Snyder G., Wolverton J.C., Kanatzidis M.G. // Science. 2016. V. 351. P. 141.  
<https://doi.org/10.1126/science.aad3749>
8. Rhyee J.-S., Lee K.H., Lee S.M., Cho E., Kim S.I., Lee E., Kwon Y.S., Shim J.H., Kotliar G. // Nature. 2009. V. 459. P. 965.  
<https://doi.org/10.1038/nature08088>
9. Chung D.-Y., Hogan T., Brazis P., Rocci-Lane M., Kannewurf C., Bastea M., Uher C., Kanatzidis M.G. // Science. 2000. V. 287. P. 1024.  
<https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1024>
10. Raj B., van de Voorde M., Mahajan Y. Nanotechnology for Energy Sustainability. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.  
<https://doi.org/10.1002/9783527696109>
11. Kim S.I., Lee K.H., Mun H.A., Kim H.S., Hwang S.W., Roh J.W., Yang D.J., Shin W.H., Li X.S., Lee Y.H., Snyder G.J., Kim S.W. // Science. 2015. V. 348. P. 109.  
<https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>
12. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-04569-5>
13. Zavjalov A., Tikhonov S., Kosyanov D. // Materials. 2019. V. 12. P. 2895.  
<https://doi.org/10.3390/ma12182895>
14. Ohta H., Kim S., Mune Y., Mizoguchi T., Nomura K., Ohta S., Nomura T., Nakanishi Y., Ikuhara Y., Hirano M., Hosono H., Koumoto K. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 129.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1821>
15. Zhang R., Wang C., Li J., Koumoto K. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 6. P. 1677. doi . 03619.x  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010>
16. Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V., Balabanov A.E., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Parkhomenko S.V., Brodskii R.Ye., Baumer V.N., Kosyanov D.Yu., Shichalin O.O., Papynov E.K., Li J. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 6537.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.137>
17. Zavjalov A.P., Shichalin O.O., Tikhonov S.A., Kosyanov D.Yu. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1093. P. 012034.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1093/1/012034>
18. Tikhonov S.A., Zavjalov A.P., Kosyanov D.Yu. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1093. P. 012031.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1093/1/012031>
19. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.  
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
20. Ancharov A.I., Baryshev V.B., Chernov V.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 543. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.021>
21. Evdokov O.V., Titov V.M., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. № 1–2. P. 194.  
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.03.001>
22. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Ya., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. № 1–2. P. 76.  
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.164>
23. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
24. Klementiev K.V. VIPER. (Visual Processing in EXAFS Researches) for Windows. Users Manual and Tutorial with Comments on Analysis Methods in EXAFS. Version of manual 2.20. Version of program 11.00. Barcelona, Spain: 2012. 54 p. <https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/VIPERmanual220.pdf>.
25. Klementiev K.V. XANES Dactyl scope. A Program for Quick and Rigorous XANES Analysis for Windows. Users Manual and Tutorial. Version of manual 1.10. Version of program 6.00. Barcelona, Spain: 2012. 23 p. <https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/XDmanual110.pdf>.
26. Lyubas G.A., Ledentsov N.N., Litvinov D., Gerthsen D., Soshnikov I.P., Ustinov V.M. // J. Exp. Theor. Phys. 2002. V. 75. P. 179.  
<https://doi.org/10.1134/1.1475718>
27. Tsodikov M.V., Slivinskii E.V., Yushchenko V.V., Kitaev L.E., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Teleshev A.T. // Russ. Chem. Bull. 2000. V.49. № 12. P. 2003.  
<https://doi.org/10.1023/A:1009567807897>
28. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Tsodikov M.V., Navio J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2001. V. 470. № 1–2. P. 331.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01068-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01068-3)

29. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Tsodikov M.V., Navio J.A., Restrepo G., Macias M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2001. V. 470. № 1–2. P. 347. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01072-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01072-5)
30. Trukhan N.N., Romannikov V.N., Shmakov A.N., Vanina M.P., Paukshits E.A., Bukhtiyarov V.I., Kriventsov V.V., Danilov I.Y., Kholdeeva O.A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 59. № 2–3. P. 73. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00287-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00287-7)
31. Kholdeeva O.A., Mel'gunov M.S., Shmakov A.N., Trukhan N.N., Kriventsov V.V., Zaikovskii V.I., Malyshchev M.E., Romannikov V.N. // Catal. Today. 2004. V. 91–92. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.034>

## Application of Some Techniques Using Synchrotron Radiation to the Study of a Promising Composite Thermoelectric Material SrTiO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>

A. P. Zavjalov<sup>1, 2, \*</sup>, G. A. Lyubas<sup>2, \*\*</sup>, M. R. Sharafutdinov<sup>2, 3, \*\*\*</sup>,  
V. V. Kriventsov<sup>4, \*\*\*\*</sup>, D. Yu. Kosyanov<sup>1, \*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>SEC “Advanced Ceramic Materials”, Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia

<sup>2</sup>Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, 630128 Russia

<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Facility SKIF, Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Kol'tsovo, 630559 Russia

<sup>4</sup>Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: Zav\_Alexey@list.ru

\*\*e-mail: sciencenano@yandex.ru

\*\*\*e-mail: Marat@solid.nsc.ru

\*\*\*\*e-mail: Kriven@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: Kosyanov.diu@dvfu.ru

The results of a study of biphasic ceramics SrTiO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>, previously proposed as a promising *n*-type thermoelectric material, obtained using synchrotron radiation techniques at the shared research center “Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center”, are presented. In particular, it has been demonstrated by *in-situ* heating X-ray diffraction that the reaction between the powder components SrCO<sub>3</sub> (strontianite) and TiO<sub>2</sub> (anatase) to obtain SrTiO<sub>3</sub> (tausonite) is not the driving force in the preparation of ceramics by spark plasma sintering of the reaction mixture. For two spectral methods – X-ray luminescence and XANES spectroscopy, the spectrum of biphasic ceramics was compared with a model spectrum obtained from the spectra of single-phase ceramics as reference samples. The X-ray luminescence method revealed a shift to the high-energy region and a narrowing of the spectrum of biphasic ceramics, which may indicate size quantization (the presence of a two-dimensional electron gas) in the system. Changes were found in the XANES spectrum of biphasic ceramics in the region in which its shape can significantly depend on the symmetry of the nearest environment of Ti<sup>4+</sup> atoms. However, it is difficult to interpret these data without numerical simulation.

**Keywords:** SrTiO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>, composite ceramics, reactive spark plasma sintering, synchrotron radiation, X-ray diffraction, *in-situ* heating X-ray diffraction, X-ray luminescence, near-edge fine structure of X-ray absorption spectrum, XANES, two-dimensional electron gas.