2. Установлено, что при температуре, близкой к комнатной, удельная намагниченность и величина коэрцитивной силы ферритов со степенью замещения x = 0,1; 0,2 больше, чем у феррита $\mathrm{SrFe}_{12}\mathrm{O}_{19}$, что указывает на их перспективность для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение. М.: ИЛ, 1962. 504 с.

2. Летюк Л. М. и др. Технология производства материалов магнито-электроники. М.: Металлургия, 1994. 416 с.

3. Taguchi H. et al. // 7th International Conference on Ferrites, Bordeaux, 3—6 september, 1996: Bordeaux Convention Center France. Bordeaux, 1996. P. 3—4.

4. Mocuta H. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 364, Iss. 1-2. P. 48-52.

5. Lechevallier L. et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 316, Iss. 2. P. e109—e111.

6. Lechevllier L. et al. // J. of Phys: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 175203—175212. 7. ICDD JCPDS № 84—1531.

8. Гортер Е. В. // УФН. 1955. Т. 57, № 2. С. 279-346.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54-165

Н. Н. ЛУБИНСКИЙ, Г. С. ПЕТРОВ, Л. А. БАШКИРОВ, Е. В. ИВАНОВА, И. А. ВЕЛИЧКО, И. Н. КАНДИДАТОВА

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПО КОБАЛЬТУ КОБАЛЬТИТОВ ПРАЗЕОДИМА

Известно, что электрофизические свойства кобальтитов лантана и других редкоземельных элементов со структурой перовскита в значительной степени определяются спиновым состоянием ионов Co³⁺, находящихся при температурах, близких к 0 К, в низкоспиновом состоянии $(t_{2\sigma}^6 e_{\sigma}^0)$, вследствие чего их электропроводность мала. При повышении температуры ионы Со³⁺ постепенно переходят в промежуточно- $(t_{2g}^5 e_g^1)$ и высокоспиновое $(t_{2g}^4 e_g^2)$ состояние [1—5]. При таком спиновом переходе на t_{2g} -орбиталях образуются дырки, ответственные за *p*-тип проводимости, а перешедшие на *e*_o-орбиталь электроны ответственны за *n*-тип проводимости [1—5]. В зависимости от интервала температур электроны на t_{2e} -, e_e -орбиталях являются локализованными на ионах кобальта или находятся в делокализованном состоянии и образуют о-зону проводимости. Кроме этого, электропроводность кобальтитов зависит от протекания реакции диспропорционирования типа $2 \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Все это приводит к тому, что при повышении температуры в кобальтитах со структурой перовскита протекает размытый фазовый переход полупроводник — металл, связанный с резким возрастанием концентрации носителей тока в зоне

проводимости, и их электропроводность увеличивается на несколько порядков, а затем начинается постепенное ее уменьшение [6].

В литературе хорошо освещено влияние нестехиометрии по кислороду на электронную и кислород-ионную электропроводность кобальтитов [3, 4]. Вместе с тем влияние нестехиометрии в катионной подрешетке кобальтитов на их электропроводность и другие физико-химические свойства изучено недостаточно [7—9].

Целью настоящей работы является изучение влияния избытка ионов Co^{3+} в катионной подрешетке кобальтитов празеодима $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15) на их кристаллическую структуру, электропроводность и термо-ЭДС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные образцы получали керамическим методом из оксидов \Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Co_3O_4 . Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали, добавляли этанол и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6». Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50—75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5—7 мм и затем отжигали при 1473 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5 × 5 мм², которые отжигали при температуре 1473 К на воздухе в течение 6 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_{α} -излучения пошаговым методом съемки (с шагом по углу 20, равным 0,03 градуса, и выдержкой в каждой точке 3 с) в диапазоне углов 20 от 20 до 80 градусов.

Для идентификации твердых растворов были использованы данные картотеки Международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD JCPDS). Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов празеодима измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300-1050 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером $5 \times 5 \times 4$ мм³ путем вжигания серебряной пасты.

Коэффициент термо-ЭДС (S) определяли относительно серебра в интервале температур 300—1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения (3—5) К·мин⁻¹ при градиенте температур 20—25 К на образцах размером $5 \times 5 \times 27$ мм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученных образцов кобальтитов показал, что все образцы были однофазными и кристаллизовались в кубической структуре перовскита. Параметры элементарной ячейки кобальтитов $PrCo_{1+x}O_3$ и

(Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1+x}O₃ приведены в табл. 1. Данные свидетельствуют, что параметры кристаллической ячейки практически не изменяются при варьировании содержания избыточного кобальта в образцах.

Таблица 1

Соединение PrCo _{1+x} O ₃	а, нм	$V10^3$, нм 3	Соединение $(\Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1+x}O_3$	а, нм	V 10 ³ , нм ³
$PrCoO_3$	0,75691	433,643	$(\Pr_{0,5}Nd_{0,5})CoO_{3}$	0,75520	430,707
PrCo _{1,05} O ₃	0,75668	433,242	$(Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1,05}O_3$	0,75540	431,051
PrCo _{1,10} O ₃	0,75675	433,370	$(Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1,10}O_3$	0,75548	431,82
PrCo _{1,15} O ₃	0,75688	433,600	$(Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1,15}O_3$	0,75522	430,753

Параметры кристаллической решетки (*a*) и объем элементарной ячейки (*V*) кобальтитов PrCo_{1+x}O₃, (Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1+x}O₃

Результаты измерений удельной электропроводности (σ , См/см) образцов (рис. 1) показали, что зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} носят S-образный характер, при этом наблюдается размытый фазовый переход полупроводник металл, сопровождающийся значительным увеличением σ с ростом температуры. Для трех линейных участков зависимостей $\ln \sigma$ от T^{-1} были рассчитаны значения энергии активации электропроводности ($E_{A_1}, E_{A_2}, E_{A_3}$), которые приведены в табл. 2. Данные свидетельствуют, что максимальные значения энергии активации электропроводности наблюдаются в области промежуточных температур, где наиболее интенсивно происходит переход полупроводник — металл. При этом величина энергии активации электропроводности в области низких и промежуточных температур слабо зависит от величины x.



Рис. 1. Зависимость Ing от 1/T для кобальтитов систем $PrCo_{1+x}O_3$ (a) и $(Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1+x}O_3$ (б)



Puc. 2. Температурная зависимость энергии активации электропроводности (E_A) , рассчитанной по значениям производной $d\ln\sigma/dT^{-1}$ для кобальтитов систем $\operatorname{PrCo}_{1+x}O_3(a)$ и $(\operatorname{Pr}_{0.5}\operatorname{Nd}_{0.5})\operatorname{Co}_{1+x}O_3(b)$ при x = 0 (1); 0,05 (2); 0,10 (3); 0,15 (4)

В настоящей работе также рассчитаны значения энергии активации электропроводности по значениям производной $d\ln\sigma / dT^{-1}$ в отдельных точках зависимости $\ln\sigma = f(T^{-1})$, которые приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что зависимости E_A от T для обеих систем имеют максимум, температура которого ($T_{I_{AOAHbx}}$) соответствует температуре фазового перехода полупроводник — металл. Следует отметить, что этот переход совершается не скачком, а постепенно. При температурах выше $T_{I_{AOAHbx}}$ энергия активации электропроводности в широком интервале температуру уменьшается монотонно, что указывает на постепенное увеличение доли фазы с металлическим типом проводимости в образцах. В табл. З приведены значения энергии активации электропроводности для кобальтитов празеодима: в случае $\PrCo_{1+x}O_3$ при температурах 350, $T_{I_{AOAHbx}}$, 800 К.

Сравнение данных по энергиям активации, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что значения E_A , рассчитанные по линейным участкам зависимости $\ln \sigma = f(T^{-1})$, близки к значениям E_A (при соответствующих температурах), полученным при дифференцировании этих зависимостей.

Таблица 2

Значения энергии активации электропроводности (E_A) в области низких, промежуточных, высоких температур ($E_{A_4}, E_{A_3}, E_{A_3}$, соответственно) для кобальтитов $\operatorname{PrCo}_{1+x}O_3$, ($\operatorname{Pr}_{0,5}\operatorname{Nd}_{0,5}$) $\operatorname{Co}_{1+x}O_3$

Соединение, PrCo _{1+x} O ₃	E_A , əB			Соединение,	E_A , əB		
	E_{A_1}	$E_{\!A_2}$	E_{A_3}	$(\mathrm{Pr}_{0,5}\mathrm{Nd}_{0,5})\mathrm{Co}_{1+x}\mathrm{O}_3$	E_{A_1}	E_{A_2}	E_{A_3}
PrCoO ₃	0,25	0,62	0,12	(Pr _{0.5} Nd _{0.5})CoO ₃	0,28	0,54	0,32
PrCo _{1.05} O ₃	0,23	0,53	0,16	$(Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1.05}O_3$	0,31	0,69	0,10
PrCo _{1.10} O ₃	0,19	0,49	0,18	$(Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1.10}O_3$	0,32	0,55	0,37
PrCo _{1,15} O ₃	0,25	0,57	0,14	$(Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1,15}O_3$	0,31	0,62	0,09

Таблица 3

Энергии активации электропроводности (E_A) кобальтитов, рассчитанные по производной $d\ln\sigma/dT^{-1}$: для $\operatorname{PrCo}_{1+x}O_3$ при температурах 350, T_{EAMARC} , 700 К и для ($\operatorname{Pr}_{0.5}\operatorname{Nd}_{0.5}\operatorname{)Co}_{1+x}O_3$ при температурах 350, T_{EAMARC} , 800 К

Соединение, PrCo _{1+x} O ₃	E_{A} aB			Соединение,	$E_{\rm A}$, əB		
	350 K	$T_{E_{AOaHow}}$, K	700 K	$(\mathrm{Pr}_{0,5}\mathrm{Nd}_{0,5})\mathrm{Co}_{1+x}\mathrm{O}_3$	350 K	$T_{E_{AOaHbw}}$, К	800 K
PrCoO ₃	0,26	0,63	0,19	(Pr _{0.5} Nd _{0.5})CoO ₃	0,28	0,60	0,30
PrCo _{1.05} O ₃	0,27	0,57	0,21	(Pr _{0.5} Nd _{0.5})Co _{1.05} O ₃	0,29	0,76	0,11
PrCo _{1.10} O ₃	0,27	0,52	0,19	$(Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1.10}O_3$	0,28	0,61	0,37
PrCo _{1 15} O ₃	0,26	0,61	0,22	$(Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1.15}O_3$	0,31	0,68	0,10

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС (S) приведены на рис. 3. Из полученных данных видно, что вблизи комнатной температуры величина S отрицательна, при увеличении температуры от 300 до \approx 350 К S принимает минимальное значение, при дальнейшем росте температуры он возрастает,



Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) кобальтитов систем $\Pr Co_{1+x}O_3$ (a) и ($\Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1+x}O_3$ (б)



Рис. 4. Температурная зависимость фактора мощности (*P*) для систем $\Pr Co_{1+x}O_3$ (*a*) и $(\Pr_{0.5}Nd_{0.5})Co_{1+x}O_3$ (*б*)

при = 430 К проходит через 0, при = 480 К достигает своего максимального значения, а затем постепенно уменьшается. При этом максимальные значения S для стехиометричных образцов $PrCoO_3$ и $(Pr_{0,5}Nd_{0,5})CoO_3$ несколько меньше, чем для нестехиометричных.

На основании значений σ и S по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$ были рассчитаны значения фактора мощности (P) (рис. 4). Из рис. 4 видно, что нестехиометричные образцы имеют гораздо большее значение фактора мощности, чем стехиометричные. Максимальные значения фактора мощности для образцов $PrCo_{1,15}O_3$ и ($Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1,05}O_3 \approx 60$ и = 140 мкВт / ($K^2 \cdot m$) соответственно) значительно превышают известные максимальные значения P для кобальтитов состава LaCo_{0,8}Ti_{0,2}O_{2,86}, LaCo_{0,8}Ni_{0,2}O_{2,95} (P = 28,2 и 9,5 мкВт / ($K^2 \cdot m$) соответственно) [10], рекомендуемых для практического использования в термоэлектрических устройствах. Поэтому указанные выше кобальтиты празеодима являются более перспективными термоэлектриками.

выводы

Установлено, что нестехиометричные по кобальту кобальтиты празеодима $\Pr{Co_{1+x}O_3}$, $(\Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1+x}O_3$ кристаллизуются в кубической структуре перовскита, параметры элементарной ячейки которых слабо зависят от величины x.

Показано, что зависимость логарифма удельной электропроводности (σ) от обратной температуры носит *S*-образный характер, на ней наблюдается размытый фазовый переход полупроводник — металл, сопровождающийся значительным увеличением электропроводности с ростом температуры. По трем линейным участкам зависимости $\ln \sigma = f(T^{-1})$, а также путем дифференцирования данных зависимостей рассчитаны величины энергии активации электропроводности (E_A). Установлено, что величина E_A слабо зависит от содержания избыточного кобальта в образце. Показано, что коэффициент термо-ЭДС (S) вблизи комнатной температуры отрицательный, при увеличении температуры от 300 до = 350 К S принимает минимальное значение, при дальнейшем росте температуры он возрастает, проходит через 0 при = 430 К, при = 480 К достигает своего максимального значения, а затем постепенно уменьшается.

На основании рассчитанных значений фактора мощности (P) показано, что нестехиометричные по кобальту кобальтиты празеодима $PrCo_{1,15}O_3$, $(Pr_{0,5}Nd_{0,5})Co_{1,05}O_3$ являются перспективными для практического применения оксидными термоэлектрическими материалами.

Настоящая работа выполнена в рамках программы ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» (задание № 47).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhide V. G., Rajoria D. S., Rama Rao // Phys. Rev. 1972. Vol. 6, № 3. P. 1021-1032.

2. Radaelli P. G., Cheong S.-W. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 6. P. 094408-1—094408-9.

3. Zobel C., Kriener M., Bruns D. et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 3. P. 020402-1—020402-3.

4. Itoh M., Mori M., Yamaguchi S., Tokura Y. // Physica B. 1999. Vol. 259. P. 902-903.

5. Sun J. R., Li R. W., Shen B. G. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89, № 2. P. 1331–1335.

6. Raccah P. M., Goodenough J. B. // Phys. Rev. 1967. Vol. 115, No 3. P. 932-943.

7. Шевченко С. В., Башкиров Л. А., Петров Г. С. и др. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 1. С. 88—94.

8. Петров Г. С., Шевченко С. В., Лубинский Н. Н. и др. // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. веществ. 2007. Вып. XV. С. 12—16.

9. Шевченко С. В., Лубинский Н. Н., Башкиров Л. А. и др. // Труды БГТУ. Сер. III. Химическая технология неорган. веществ. 2008. Вып. XVI. С. 21—24.

10. Robert R., Bocher L., Trottmann M. et al. // J. Solid State Chem. Vol. 179. 2006. P. 3893-3899.

УДК 621.793.3+546.98

О. В. РЕВА, Т. Н. ВОРОБЬЕВА

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОДЛОЖКИ

введение

Осажденные из растворов пленки палладия характеризуются высокой износо- и коррозионной стойкостью, твердостью, хорошей электропроводностью и способностью к пайке. По этим причинам они перспективны для замены золота в электрических контактах и микросхемах, нанесения защитных и функциональных покрытий в циркониевых трубках реакторов при по-