

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель М. Л., Кабо Г. Я. Термодинамика орг. соед.: Межвуз. сб. / Горьк. гос. ун-т., 1979, с. 111.
2. Илпел Э., Аллинжер Н., Энжигал С., Моррисон Г. Конформационный анализ.— М., 1969.
3. Moulines J., Bats J.-P., Petraud M.—Tetrahedron Lett., 1972, p. 2971.
4. Lewin A. H., Winstein S.—J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2464.
5. Сергеев Н. М., Субботин О. А.—Успехи химии, 1978, т. 47, с. 477.

Поступила в редакцию
12.02.81.

Кафедра физической химии

УДК 621.315.592.4+546.73:546.654

С. П. ТОЛОЧКО, И. Ф. КОНОНИЮК, Л. В. МАХНАЧ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА И СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ И МЕДЬЮ

Составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ в области значений $x=0,3-0,8$ обладают металлическим характером проводимости, низкими значениями удельных сопротивлений, могут проявлять нестехиометрию по кислороду, не разлагаются с образованием других фаз до достаточно высоких температур 1350—1400 °С [1—3]. Совокупность электрических и химических свойств предопределяет использование стронций-замещенных составов кобальтита лантана в качестве электродных, резистивных, каталитически- и электрохимически активных материалов. Однако в каждом конкретном случае практического применения возникает необходимость дополнительного регулирования механических, электрофизических и других свойств предлагаемых составов. Последнее может достигаться введением различного рода добавок, изменением технологических параметров получения и т. д.

В данной работе проводилось исследование условий синтеза и электропроводности $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, в котором часть кобальта замещалась ионами никеля или меди.

Экспериментальная часть

Соединения $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3+y}$ ($x=0,25-0,75$) и $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3+y}$ ($x=0,2-0,8$) синтезировались из соответствующих азотнокислых солей; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч); $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ч. д. а.); $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч). Исходные соли, взятые в задаваемых соотношениях, нагревались до плавления в кристаллизационной воде, выпаривались и разлагались при температурах до 900 °С. Полученные смеси окислов перетирались и подвергались дополнительному обжигу. Никельзамещенные составы обжигались при 1200—1300 °С в течение 2—10, а медьзамещенные — при 900 °С в течение 6 ч. Из синтезированных порошков методом гидростатического прессования формировались образцы $\sim 3,0 \times 0,5 \times 0,5$ см под давлением 630 МН/м². Спекание образцов с никелем проводилось на воздухе в течение нескольких часов при 900, 1100 и 1300 °С, а с медью — при 900, 1000, 1100 °С. Плотность образцов оценивалась по их массам и геометрическим размерам, а также с помощью гидростатического взвешивания. Электропроводность измерялась на воздухе четырехзондовым методом на постоянном токе в ячейках с односторонним и двусторонним расположением Pt-зондов. Поправка на пористость не вводилась. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-1 при комнатной температуре с использованием $\text{Cu}-K_\alpha$ излучения. Коэффициенты термического расширения (КТР) измерялись с помощью кварцевого dilatометра; коэффициенты термоэдс — в интервале температур 30—700 °С.

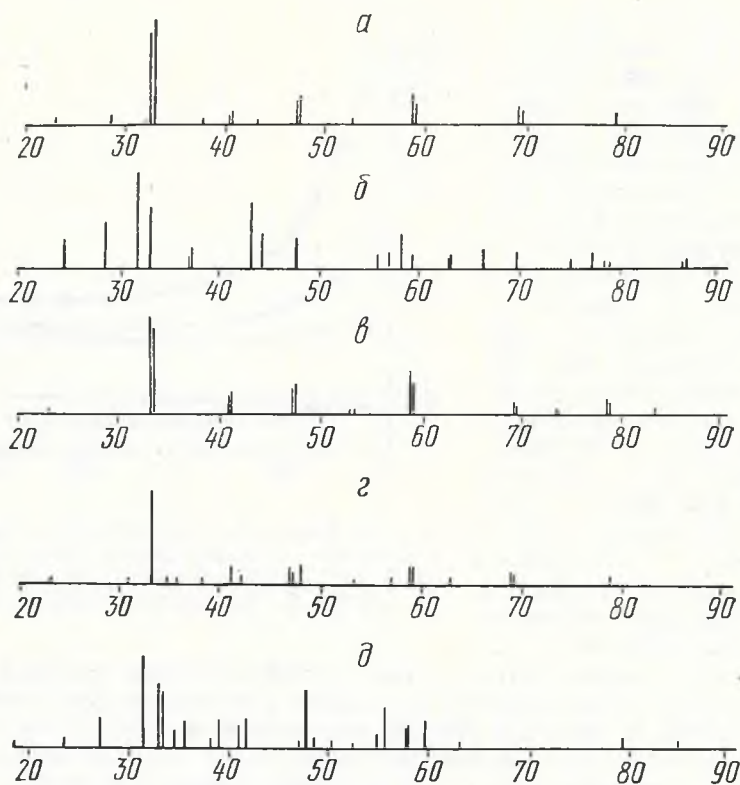


Рис. 1. Штрихрентгенограммы порошков состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_x \times \text{Co}_{1-x}\text{O}_{3\pm y}$ при x 0,25 (а); 0,75 (б); $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3\pm y}$ при x 0,2 (в); 0,5 (з); 0,8 (д)

Результаты и их обсуждение

На рис. 1(а, б) представлены результаты рентгенофазового анализа $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3\pm y}$ в зависимости от содержания никеля. При $x < 0,25$ соединения сохраняют структуру перовскита, но для состава с $x = 0,25$ можно отметить появление малых количеств NiO и фазы со структурой K_2NiF_4 . Повышение содержания никеля $x = 0,5; 0,75$, а также температур синтеза от 900 до 1300 °С приводит к накоплению фаз со структурой NiO и K_2NiF_4 и при больших x материал преимущественно состоит из них. Образцы обоих составов, спеченные при 900 °С, имеют полупроводниковый характер проводимости (рис. 2, кривая 5) со значениями энергии активации 0,1—0,15 эВ. С повышением температуры спекания энергия активации несколько уменьшается. Характер проводимости образцов состава с $x = 0,25$, спеченных при 900 °С, металлический, а с увеличением температуры спекания наблюдается появление небольшого участка с отрицательным ТКС (см. рис. 2, кривая 1).

Как показали данные рентгенофазового анализа составов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3\pm y}$ (см. рис. 1, в, з, д), при содержании меди $x = 0,2$ сохраняется структура перовскита, а повышение температуры спекания от 900 °С до 1100 °С приводит к искажению кубической структуры до ромбоэдрической. Для составов с $x = 0,5$ характерно сосуществование фазы перовскита с новыми фазами — CuO и типа La_2CuO_4 . При $x = 0,8$ идентифицируется преимущественное наличие фаз со структурой K_2NiF_4 и CuO, содержание которых возрастает с температурой обжига.

Спекание при 1100 °С прессовок состава с $x = 0,8$ из порошков, синтезированных при 900 °С, сопровождается их растрескиванием и вспучиванием вследствие структурной перестройки.

Характер электропроводности составов с $x = 0,5$ и $x = 0,8$, синтезированных при 900 °С и спеченных в виде прессовок при 900, 1000 °С, — по-

лупроводниковый (см. рис. 3 кривые 2, 4). Энергии активации полупроводниковых участков невелики (0,01—0,012 эВ). Составы с $x \leq 0,2$ обладают металлическим характером проводимости, низкими значениями удельных сопротивлений $(2-0,7) \cdot 10^{-3}$ ом·см и положительным ТКС (рис. 3, кривая 1). Электропроводность и плотность материалов при $x \geq 0,5$ с повышением температуры спекания увеличиваются, но лишь в интервале 900—1000 °С (см. таблицу). Спекание при 1100 °С в течение 1—2 ч сопровождается уменьшением электропроводности и плотности, вплоть до разрушения образцов ($x \geq 0,8$) (см. таблицу).

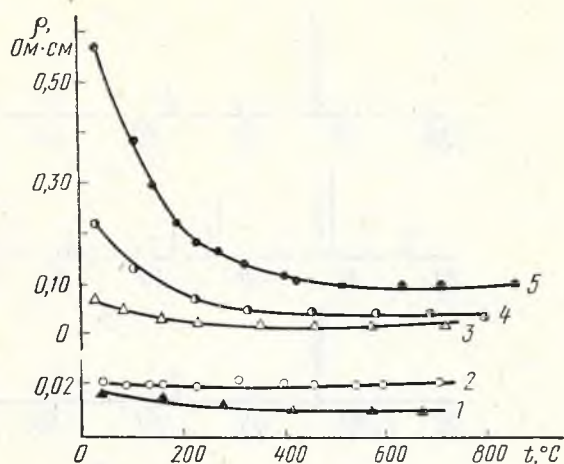


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности составов $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_{3\pm y}$ (1, 2); $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_{3\pm y}$ (3—5). Спекание 900 (2, 5); 1100 (1, 4); 1300 °С (3)

При этих условиях синтеза и последующем обжиге образцов конкурируют, очевидно, два процесса — спекание и изменение фазового состава материалов. И если при 1000 °С на значение величин удельного сопротивления и плотности влияет преимущественно процесс спекания, то при 1100 °С решающее значение приобретает эффект перестройки структуры.

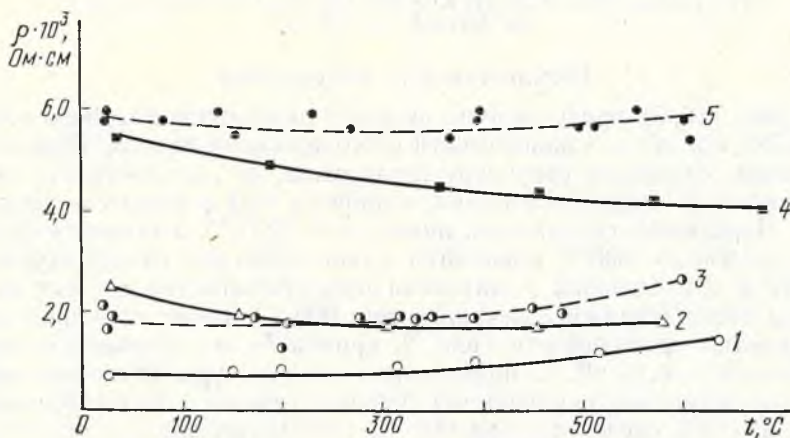


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности образцов состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3\pm y}$ при x 0,2 (1); 0,5 (2, 3); 0,8 (4, 5): 1, 2, 4 — синтез при 900, 3, 5 — 1100 °С. Спекание образцов при 1000 °С

Образцы составов $x=0,5; 0,8$, синтезированные при 1100 °С, после спекания в виде прессовок при 1000 °С обладают практически металлическим характером проводимости и ТКС близким к нулю (см. рис. 3, кривые 3, 5; таблицу).

Следует, однако, отметить, что при снятии кривых температурной зависимости электропроводности образцов, спеченных в таких условиях, наблюдается значительный разброс в значениях удельных сопротивлений при многократных испытаниях.

Результаты измерения коэффициентов термо-эдс (α) исследуемых составов приведены в таблице и на рис. 4. Характерно, что при небольших концентрациях вводимого никеля ($x=0,25$) материал обладает элект-

Электрофизические свойства Ni-и Cu-замещенного $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$

Состав	Температура, °C		Время спекания, ч	Плотность, г/см ³	Удельное сопротивление, ом·см	Коэффициент термо-эдс, мкВ/град	КТР в температурном интервале 20—600 °C, $\times 10^{-6}$ град ⁻¹
	синтеза	спекания					
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	1300	1300	13	4,9	$0,5 \cdot 10^{-3}$	-1,5	19,0
Ni — замещенные составы							
$x = 0,25$	1300	1300	2	5,1	$2,6 \cdot 10^{-2}$	-8,6	14,2
$x = 0,50$	1300	1300	2	5,49	$4,7 \cdot 10^{-1}$	+64	13,5
$x = 0,75$	1300	1300	2	5,53	$6,5 \cdot 10^{-2}$	+10,6	13,3
Медь-замещенные составы							
$x = 0,2$	900	900	2	3,87	$1,75 \cdot 10^{-3}$	—	—
	900	1000	2	4,76	$0,7 \cdot 10^{-3}$	+1,2	19,3
$x = 0,5$	900	900	2	3,94	$4,4 \cdot 10^{-3}$	—	—
	900	1000	2	5,31	$2,6 \cdot 10^{-3}$	—	17,1
$x = 0,8$	900	1100	2	4,2	разрушается	—	—
	900	1000	2	4,55	$5,6 \cdot 10^{-3}$	—	13,3
$x = 0,5$	1100	1000	2	5,50	$2,0 \cdot 10^{-3}$	+5,5	—
$x = 0,8$	1100	1000	2	5,35	$6,0 \cdot 10^{-3}$	+5,3	—

тронной проводимостью. С повышением содержания никеля знак коэффициента термо-эдс становится положительным (см. таблицу).

Для медьзамещенных составов коэффициенты термо-эдс при комнатной температуре имеют небольшие положительные значения (1—6 мкВ/град.). При небольших концентрациях меди коэффициент термо-эдс с ростом температуры меняет знак с положительного на отрица-

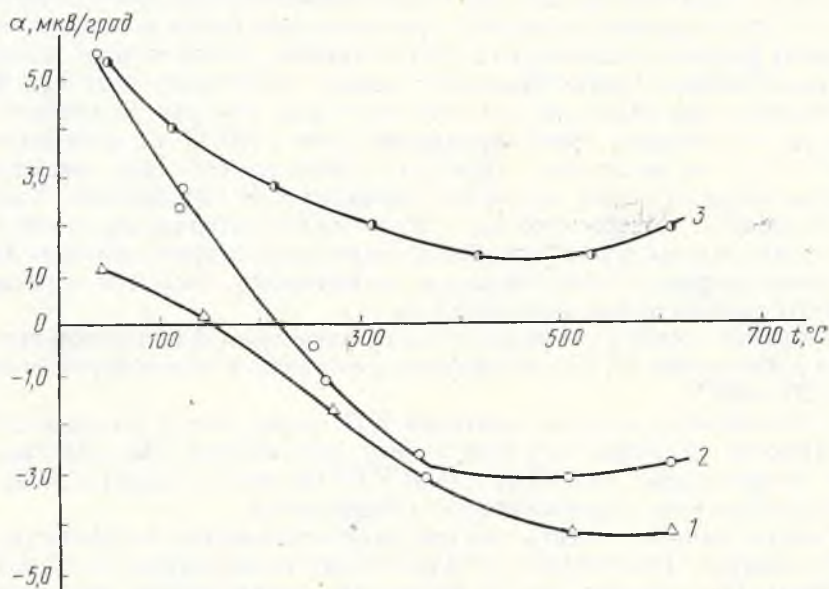


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термо-эдс состава $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3\pm y}$ при $x = 0,2$ (1); $0,5$ (2); $0,8$ (3)

тельный, что указывает на изменение характера проводимости с дырочного на электронный в интервале температур 100—250 °С.

Согласно принципу электронейтральности кристаллической решетки, при замещении Co^{+3} в $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ двухвалентными ионами Ni^{+2} (Cu^{+2}), компенсация заряда может быть осуществлена, по крайней мере, тремя способами:

а) в результате появления дополнительного количества ионов Co^{+4} , поскольку при замещении La^{+3} ионами Sr^{+2} предполагается образование ионов Co^{+4} или кислородных вакансий, или того, или другого [1];

б) за счет изменения валентности ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} до образования Ni^{+3} и Cu^{+3} ;

в) благодаря образованию анионных вакансий.

В результате появления ионов в нескольких валентных состояниях можно было бы ожидать некоторого уменьшения удельных сопротивлений исследуемых соединений. Как показали данные рентгенофазового анализа, замещение с сохранением перовскитной структуры происходит лишь при небольших содержаниях ионов никеля и меди ($x \leq 0,25$). При этом характер электропроводности металлический, но величины удельных сопротивлений несколько выше, чем у $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (см. таблицу), что вероятно, объясняется образованием в процессе замещения анионных вакансий. Повышение содержания ионов Ni и Cu приводит к выделению в структуре материалов новых фаз — типа K_2NiF_4 и NiO (CuO). Фаза со структурой K_2NiF_4 может соответствовать соединениям La_2NiO_4 (La_2CuO_4) и твердому раствору $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_4$. Появление новых фаз соответствует термодинамическим данным [4] и объясняется неустойчивостью перовскитных структур $\text{LaNi}(\text{Cu})\text{O}_3$ выше 900 °С [5].

Поскольку при $x \geq 0,25$ исследуемые материалы состоят из нескольких фаз, характер изменения их электрических характеристик зависит от свойств каждой фазы. Известно, что La_2NiO_4 и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ обладают полупроводниковым характером проводимости с небольшими значениями энергии активации ($E_{\text{LaSrNiO}_4} = 0,01$ эВ) [6, 7]; La_2NiO_4 — дырочный проводник при комнатной температуре и меняет тип проводимости с повышением температуры; $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ — электронный полупроводник; La_2CuO_4 обладает дырочной проводимостью и металлическими свойствами.

Полупроводниковые участки на кривых электропроводности можно объяснить наличием соединений с полупроводниковой проводимостью, а также и контактными явлениями при появлении новых фаз. Влияние последнего фактора очевидно при снятии кривых температурной зависимости электропроводности образцов с медью, синтезированных при 900 °С и спеченных при более высоких температурах (см. рис. 3, кривые 2, 4). Эти же материалы, синтезированные при 1100 °С и спеченные при 1000 °С, т. е. не меняющие структуру в процессе спекания, имеют практически металлический характер проводимости (аналогично La_2CuO_4 ; $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$). Содержание фаз NiO и CuO в материалах, очевидно, не так велико, чтобы играть преобладающую роль в проводимости. Знак и величина коэффициентов термо-эдс, по-видимому, сложным образом зависят от составляющих материал фаз.

В таблице приведены результаты измерения коэффициентов термического расширения (КТР) исследуемых составов в температурном интервале 20—600 °С.

У замещенных никелем составов КТР ниже, чем у $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, и практически не зависит от содержания заместителя. Медь-замещенные составы при малых x ($x = 0,2$) имеют КТР близкий к $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, который с увеличением содержания меди понижается.

Следует также отметить, что при замещении медью получают прочные и плотные материалы при более низких температурах спекания (см. таблицу). Объясняется это, по-видимому, способностью медь-содержащих составов спекаться с образованием легкоплавких эвтектик, возможностью появления жидкой фазы на границах зерен [8].

Выводы

При замещении иона Co^{+3} в $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ ионами Ni^{+2} и Cu^{+2} образуются соединения с перовскитной структурой лишь при небольших количествах заместителей ($x \leq 0,2$), и, по-видимому, соответствуют твердым растворам $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}(\text{Cu})_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Дальнейшее увеличение содержания никеля и меди приводит к выделению в структуре новых фаз — $\text{NiO}(\text{CuO})$ и типа K_2NiF_4 . Удельные сопротивления полученных материалов несколько возрастают по сравнению с $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$. Температурная зависимость электропроводности для никель-замещенных составов приобретает полупроводниковый характер. Введение меди в $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ позволяет получить прочные и плотные материалы при более низких температурах спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Obayashi H., Kudo T., Gejo T.— Jap. J. Appl. Phys., 1974, v. 13, № 1, p. 1.
2. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M.— J. Solid State Chem., 1980, v. 33, № 2, p. 169.
3. Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Махнач Л. В.— Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 6, с. 1031.
4. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. J.— Mater. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 649.
5. Голуб А. М., Сидорик Л. С. и др.— Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 10, с. 1866.
6. Janguly P., Rao C. N. R.— Mater. Res. Bull., 1973, v. 8, № 4, p. 405.
7. Gopalakrishnan J., Colsmann J., Router B.— J. Solid State Chem., 1977, v. 22, № 2, p. 145.
8. Айзенкольб Ф.— Успехи порошковой металлургии. М., 1969.

Поступила в редакцию
28.09.81.

НИИ ФХП

УДК 77.075

Г. А. БРАНИЦКИЙ, И. Н. ЕВТУХОВИЧ, А. В. КАПАРИХА,
Л. П. РОГАЧ, В. Д. СТАШОНОК

УСИЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЗА СЧЕТ ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛИ

В фотографической практике для усиления слабовидимых изображений на галогенидосеребряных слоях используются различные приемы, например, перевод серебра в окрашенное соединение, осаждение на нем дополнительного количества серебра или какого-либо другого непрозрачного соединения из раствора [1].

В настоящей работе изучена возможность повышения контраста и оптической плотности слабовидимого изображения, получаемого на различных типах серийно выпускаемых фотографических материалов, за счет осаждения на проявленном серебре меди из раствора медного боргидридного проявителя (МБП) [2].

Рассматриваемый способ усиления слабых изображений позволяет регулировать оптическую плотность и контраст в нужных пределах, что расширяет возможность применения этого способа в полиграфии, криминалистике, при реставрации архивных фотографий, изготовлении фотшаблонов и др.

В опытах пользовались серийно выпускаемыми фотопленками, которые условно можно разделить на две группы: I со средней и высокой чувствительностью (Фото-32, Фото-65, Фото-250, Изопанхром-17); II с низкой чувствительностью (мелкозернистые пленки Микрат-Н, ФТ-31, ФТ-ПП, МЗ-ЗЛ).

Для изучения эффекта усиления изображений условия экспонирования, проявления и фиксирования пленок выбирались так, чтобы на сен-