

## ЛИТЕРАТУРА

1. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Иванов В. О. и др.— Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1980, т. 25, с. 282.
2. Капариха А. В., Рогач Л. П., Браницкий Г. А., Свиридов В. В.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1979, № 1, с. 23.
3. Шашлов Б. А. Теория фотографического процесса.— М., 1971, с. 239.

Поступила в редакцию  
30.11.81.

НИИ ФХП, КазНИИтехфотопроект

УДК 621.315.592.4+546.73 : 546.654

И. Я. ЛЮБКИНА, И. Ф. КОНОНЮК

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$

Большинство литературы по  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$  посвящено исследованию соединений, полученных при высоких давлениях кислорода [1—3]; опубликованы также работы [4, 5], в которых изучено электрохимическое поведение этих составов, применяющихся в качестве анодов в реакции восстановления кислорода. При этом каталитическая активность сложных ферратов связана с концентрацией кислородных вакансий [4]. Ряд сложных оксидов на основе феррата стронция использовался в качестве нагревательных элементов для работы на воздухе [6]. Поэтому представляло интерес выяснить, какими электрическими свойствами обладают составы типа  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$ , синтезированные и спеченные на воздухе.

#### Экспериментальная часть

Составы  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$  синтезировали из азотнокислых солей  $Sr(NO_3)_2$  марки ч. д. а.,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , полученного из  $La_2O_3$  марки и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  марки ч. Исходные соли, взятые в заданных соотношениях, нагревали до плавления в кристаллизационной воде, упаривали и разлагали примерно при 800 °С. После перетиранья смеси оксидов подвергали дополнительному обжигу при ~900 °С в течение 4 ч. После еще одного промежуточного перетиранья порошки обжигали при 1200 °С в течение 2—6 ч. Из синтезированных порошков методом гидростатического прессования формовали образцы размером  $0,03 \times 0,005 \times 0,005$  м<sup>3</sup>. Спекание образцов проводили на воздухе при 1300—1350 °С в течение 3—10 ч. Электропроводность измеряли на воздухе четырехзондовым методом на постоянном токе по компенсационной схеме в ячейке с двухсторонним расположением платиновых зондов с помощью потенциометра Р 363/3. Фазовый состав идентифицировался по рентгенограммам, выполненным на  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Коэффициент термо-э. д. с. определялся при разности температур на концах образцов в 10—30 °С. Разброс значений электропроводности и коэффициента термо-э. д. с. не превышал  $\pm(10—15)\%$ .

#### Результаты и их обсуждение

Данные рентгенофазового анализа спеченных образцов показали, что составы с  $x \leq 0,8$  имели структуру перовскита, а на рентгенограмме  $SrFeO_{3-\delta}$  появляются дополнительные линии, что свидетельствует, возможно, о частичном разложении или значительной деформации решетки перовскита. Наиболее легко образуется  $LaFeO_3$ . Уже после предварительного синтеза при 900 °С реакция полностью завершается, и на рентгенограмме имеются все линии, характерные для  $LaFeO_3$ .

Электрические свойства составов  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$  изучались на керамических образцах, спеченных в основном при 1300 °С на воздухе в течение нескольких часов и медленно охлажденных за 12—15 ч до комнатной температуры. Такие образцы практически приводились в равновесное состояние с кислородом воздуха. Плотность, влагопоглощение и открытая пористость образцов в зависимости от  $x$  представлены в таблице. Для образцов с  $x=0,8$  и  $x=1,0$  влагопоглощение и открытую пористость

Зависимость плотности, влагопоглощения и открытой пористости образцов  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$ , спеченных при 1300 °С в течение 3 ч, от состава

x	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %	Влагопоглощение, %	Открытая пористость, %
0	5,12	77,3	—	—
0,2	5,84	92,0	0,59	3,65
0,5	4,24	69,2	5,45	24,9
0,8	3,71	—	—	—

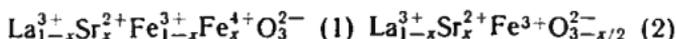
измерить не удалось, поскольку образцы с  $x=0,8$  при соприкосновении с водой растрескивались, а с  $x=1,0$  разрушались полностью.

Зависимость удельного сопротивления при комнатной температуре от состава показана на рис. 1. Максимальным удельным сопротивлением обладают образцы  $LaFeO_3 - 1,3 \cdot 10^4$  Ом·м. При замещении 0,2 г-атомов La в  $LaFeO_3$  на стронций происходит уменьшение сопротивления до  $1,3 \cdot 10^{-1}$  Ом·м. При дальнейшем увеличении  $x$  до 0,5 удельное сопротивление уменьшается до  $2,7 \cdot 10^{-4}$  Ом·м, а затем несколько увеличивается до  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $8 \cdot 10^{-4}$  Ом·м при  $x=0,8$  и 0,95 соответственно. Образцы  $SrFeO_{3-\delta}$  сразу после спекания при 1380 °С на воздухе имели удельное сопротивление  $(5-7) \cdot 10^{-3}$  Ом·м и постепенно увеличивали его, поскольку приобретали при хранении на воздухе трещиноватую структуру.

Температурная зависимость удельного сопротивления изображена на рис. 2. Во всем интервале значений  $x$  исследованные образцы имели полупроводниковый характер проводимости на участке температур от комнатной до 350–550 °С с энергиями активации проводимости 0,3; 0,28; 0,14; 0,12; 0,10 и 0,14 эВ при  $x$  равных 0; 0,2; 0,5; 0,8; 0,95 и 1,0 соответственно. Для всех составов, за исключением  $LaFeO_3$ , характерен переход от полупроводникового характера проводимости к металлическому. Температура перехода варьирует от 350 до 550 °С в зависимости от состава.

При увеличении замещения лантана на стронций происходит переход от положительных значений величины термо-э. д. с. к отрицательным (рис. 3). Так, для  $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$  величина коэффициента термо-э. д. с. при температуре, близкой к комнатной, составляет 140 мкВ/град, для  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$  — приблизительно нулевая, а для  $La_{0,2}Sr_{0,8}FeO_3$  — 15 мкВ/град. Таким образом, при  $x=0,2$  доминирует дырочная проводимость, а при  $x=0,8$  — электронная.

Введение двухвалентного  $Sr^{2+}$  вместо  $La^{3+}$  в  $LaFeO_3$  может приводить к образованию или  $Fe^{4+}$ , или кислородных вакансий, или того и другого, т. е. могут иметь место следующие типы разупорядочения:



Таким образом, результаты изучения электрических свойств (рис. 1, 2) показывают, что замещение иона  $La^{3+}$  в  $LaFeO_3$  на  $Sr^{2+}$  в количестве 20 ат. % вызывает уменьшение сопротивления практически на 5 порядков, что связано, вероятно, с разупорядочением по типу (1), которое при-

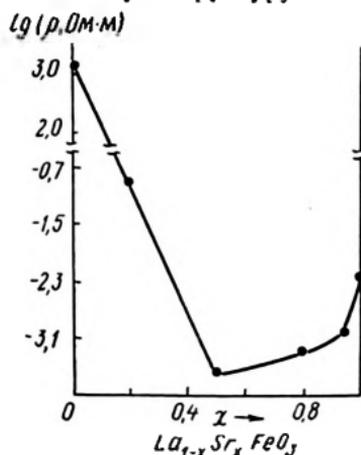


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$  при комнатной температуре от состава

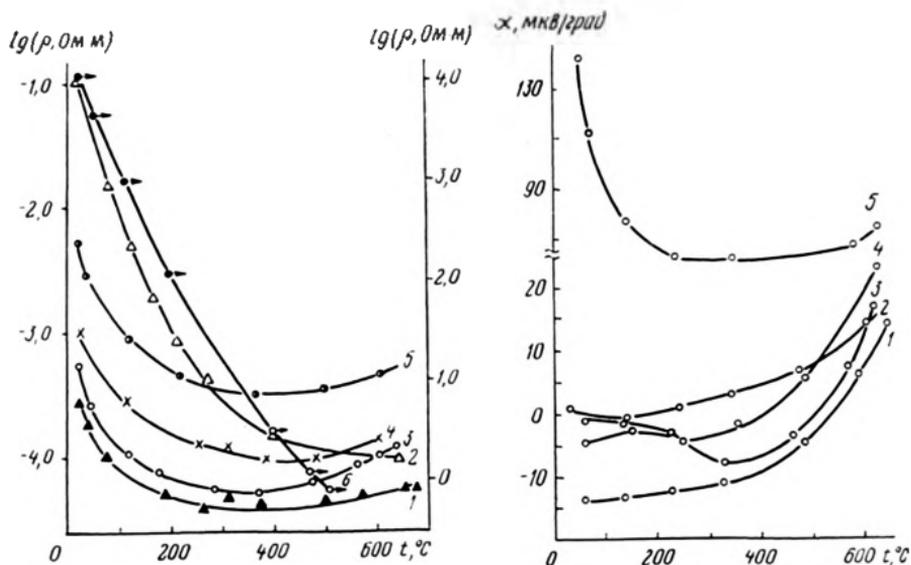


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов состава  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$  для  $x=0$  (6); 0,2 (2); 0,5 (1); 0,8 (3); 0,95 (4) и 1,0 (5), спеченных при  $1300^\circ C$  (1—4,6) в течение 2 ч и  $1350^\circ C$  (5) в течение 2 ч

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термо-э. д. с. образцов состава  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$  при  $x=0,2$  (5); 0,5 (2); 0,8 (1); 0,95 (3) и 1,0 (4)

водит к образованию разновалентных ионов железа. Термо-э. д. с. при  $x=0,2$  имеет положительный знак, т. е. проводимость является дырочной. В данном случае дырки можно рассматривать локализованными на ионах  $Fe^{4+}$ . Замещение иона  $La^{3+}$  на близкий по величине ион  $Sr^{2+}$  сопровождается образованием иона  $Fe^{4+}$ , радиус которого меньше радиуса иона  $Fe^{3+}$ . Поэтому в случае разупорядочения по типу (1) параметр решетки должен уменьшаться с ростом  $x$ . Действительно, согласно [7], в ряду  $0 \leq x \leq 0,2 (La_{1-x}Sr_x)FeO_3$  имеет орторомбическую структуру перовскита с постоянными решеткой, уменьшающимися с увеличением  $x$ . Этот факт подтверждает, что определяющую роль при  $x=0,2$  играет разупорядочение по типу (1). При дальнейшем замещении лантана стронцием ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ) вновь падает сопротивление (см. рис. 2, кривая 1). Согласно [7], происходит также дальнейшее уменьшение постоянных решетки с ростом  $x$  до 0,5. Вероятно, и на этом участке преобладает разупорядочение по типу (1). Это подтверждается и данными работы [8], согласно которой максимальное количество  $Fe^{4+}$  наблюдается при  $x=0,5$ . Результаты исследования термо-э. д. с. (см. рис. 3, кривая 4) показывают, что при  $x=0,5$  коэффициент термо-э. д. с. близок к нулю, т. е. невозможно различить, какой тип проводимости преобладает. Это, в свою очередь, подтверждает, что образцы содержат сравнимые количества ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$ .

С увеличением  $x$  до 0,8 и 0,95 сопротивление несколько увеличивается (рис. 2, кривые 2, 3), а также происходит переход от дырочной проводимости к электронной. Такие составы можно рассматривать как феррат стронция, в котором часть ионов  $Fe^{4+}$  восстанавливается до  $Fe^{3+}$ , чтобы компенсировать замещение ионов  $Sr^{2+}$  на ионы  $La^{3+}$ . Ионы  $Fe^{3+}$  и представляют в данном случае места локализации избыточных электронов. С увеличением  $x$  концентрация ионов  $Fe^{3+}$  уменьшается, и сопротивление сложного оксида должно резко увеличиваться. Однако при этом повышается дефицит ионов кислорода, который компенсируется ростом концентрации ионов  $Fe^{3+}$ . В результате суперпозиции этих двух факторов концентрация ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$ , видимо, изменяется не очень сильно, поэтому и электропроводность сложного оксида с увеличением  $x$  также

уменьшается не столь существенно. Дополнительный обжиг образцов в токе кислорода не приводил к изменению удельного сопротивления, т. е. значительно не уменьшал концентрации кислородных вакансий, поскольку, согласно [1], весьма сложно получить стехиометрический феррат стронция.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. MacChesney J. B., Sherwood R. C. and Potter F.— J. Chem. Phys., 1965, v. 4, № 6, p. 1907.
2. MacChesney J. B., Jetzt J. J., Potter J. F., Williams H. J. and Sherwood R. C.— J. Amer. Ceram. Soc., 1966, v. 49, № 12, p. 644.
3. Taguchi H. and Takahashi G.— Jap. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, № 6, p. 1117.
4. Bronoel G., Grenier J. C. and Reby J.— Electrochim. Acta, 1980, v. 25, № 8, p. 1015.
5. Matsumoto Y., Kurimoto J. and Sato E.— Electrochim. Acta, 1980, v. 25, № 5, p. 539.
6. Brixner L. H., Chester W.— Pat. USA, № 3, p. 511, 786.
7. Gallagher P. K. and MacChesney J. B.— Simposia of the Faraday Soc., 1967, № 1, p. 40.
8. Jonker G. H.— Physica, 1954, v. 20, № 11, p. 1118.

Поступила в редакцию  
25.10.82.

НИИ ФХП

УДК 771.534.55+772/773

Г. В. АЖАР, Т. В. ГАЕВСКАЯ, Л. П. РОГАЧ,  
В. Д. СТАШОНОК, О. А. ШЕВЧЕНКО

### ОСОБЕННОСТИ УСИЛЕНИЯ СЕРЕБРЯНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ В НИКЕЛЬ-БОРОГИДРИДНОМ ФИЗИЧЕСКОМ ПРОЯВИТЕЛЕ

Практическая пригодность малосеребряных фотослоев определяется тем, что они должны обеспечивать достижение фотографических характеристик (ФХ), соответствующих характеристикам их полностью серебряных аналогов.

В данной статье проанализирована возможность использования никелевого физического борогидридного проявителя (НБФП) для усиления серебряного изображения, полученного на различных фотоматериалах. Объектом исследования выбраны малосеребряные пленки ФТ-ФП и МЗ-3 с содержанием серебра 0,8 и 0,4 г/м<sup>2</sup> соответственно [1] и полностью серебряная серийно выпускаемая пленка МЗ-3Л с содержанием серебра 6,0 г/м<sup>2</sup>. Исследование полностью серебряных пленок представило интерес для оценки возможностей исправления недопроявленных фотоснимков.

Методика эксперимента включала экспонирование, проявление в растворе химического проявителя УП-2, фиксирование в тиосульфатном растворе в течение удвоенного времени осветления эмульсионного слоя, активирование (регалогенирование) в феррицианидном растворе и усиление в течение необходимого времени в растворе никелевого физического проявителя состава (НБФП-1), моль/л: никель хлористый — 0,2, натрий пиррофосфорнокислый — 0,1, аммиак — 0,8, едкий натр — 0,05, борогидрид натрия — 0,026, а также в растворе такого же состава, но со стабилизирующей добавкой (НБФП-2) — поверхностно-активным веществом (ПАВ). Проявитель в отсутствие добавки устойчив в течение 30—40 мин [2], введение ПАВ позволяет повысить устойчивость раствора до 24 ч.

Ошибка эксперимента при определении светочувствительности ( $S$ ) составила 15—20, коэффициента контрастности ( $\gamma$ ) — 8—10, оптической плотности ( $D$ ) — 10—15 %.

С увеличением времени усиления наблюдается рост  $S$  и  $\gamma$ , которые достигают максимального значения за 10—17 и 6—12 мин соответственно (рис. 1). Вводимые ПАВ, выполняющие функцию стабилизаторов про-