

тока равна плотности предельного тока. При используемых нами режимах электролиза расчет  $i_{\text{ср}}$  дает следующие результаты:

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
$i_{\text{ср}}$ , А/дм <sup>2</sup>	27,3	36,4	45,5	54,6	63,6	72,7	81,8	90,9	100	109,1

Ожидать значительного вклада концентрационной поляризации в таких условиях маловероятно. Следовательно, единственным осложняющим фактором при покрытии сложнопрофилированных деталей может являться изменение поляризуемости катода в зависимости от длительности импульса и связанное с этим локальное распределение концентраций ионов у поверхности электрода. Вероятно, что в этом случае необходимо добиваться равномерного распределения по металлу и по току также и за счет изменения геометрии электрохимической системы.

Анализируя результаты, можно сделать вывод, что получение качественных прочносцепленных железных покрытий высокой твердости (около 9 ГПа) возможно в импульсном режиме электролиза с плотностью тока 100–120 А/дм<sup>2</sup> при определенном соотношении времени импульса ко времени паузы в интервале рН от 1,1 до 1,3.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.Н. Ремонт автотракторных деталей гальваническими покрытиями. – Кишинев: Штиинца, 1976.
2. Мичукова Н.Ю., Бомешко Е.В. Оценка промышленного использования электролитического восстановления и упрочнения деталей машин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, №3. – С. 52–54.
3. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – Киев.: Наукова думка, 1989.
4. Полукаров Ю.М., Гринина В.В. Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов // Итоги науки и техники. – Электрохимия. – 1985. – Т.22. – С. 3–53.
5. Смоляг Н.Л., Жарский И.М. Электроосаждение железа из сульфатных электролитов с использованием асимметричного переменного тока // Труды БГТУ. Сер. 3. Химия и технология неорганических веществ. – Мн.: БГТУ, 2002. – Вып.10. – С.134–139.

УДК 546.824:538.935

Н.В. Богомазова, ст. преподаватель; Н.И. Бусел, студент; Н.Я. Шишкин, доцент

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА СОСТАВА $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$

In order to study the influence of small amounts of alkaline earth cation on properties of this solid solution, the samples of the common  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$  formula were obtained, where Me-Ca, Sr, Ba, Pb. Crystalline structure and transport properties of volumetric samples and thick films as a function of compound been studied. Possible transposition mechanisms in a semiconducting phase are discussed.

Повышенный интерес к манганитам лантана возник после открытия явления колоссального магнитосопротивления в манганите лантана, допированном кальцием. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный и теоретический мате-

риал [1–4] по системам, включающим манганит редкоземельного элемента, частично замещенный двухвалентным металлом. Такие материалы характеризуются реализацией цепочки фазовых переходов при изменении температуры или степени замещения, которые связаны с различными типами структурного, электронного, магнитного упорядочения. Наличие и исследование таких переходов открывает новые сферы потенциального приложения особенностей поведения манганитов. В частности, реализация термоиндуцированного перехода металл – полупроводник при температурах, близких к комнатной, может быть использована при создании химических сенсоров газов. Нами для исследований были выбраны твердые растворы системы  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  с тем, чтобы получить материал с температурой электронно-магнитных переходов, близкой к комнатной. Для манганита лантана  $\text{LaMnO}_3$  эта температура немного превышает 100 К. Наиболее сильно повышает температуру перехода замещение иона  $\text{La}^{+3}$  ионами  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  [2]. Кроме того, введение легкоплавкого оксида свинца в шихту существенно повышает плотность керамики, что особенно важно при изучении процессов электропереноса. С целью изучения влияния природы небольших количеств ионов щелочноземельных металлов на свойства твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  были получены и исследованы образцы с общей формулой  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$ , где Me – Ca, Sr, Ba, Pb.

#### Получение образцов и методы исследования

При синтезе твердых растворов  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$  в качестве исходных веществ использовались  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , а также  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  для обеспечения стехиометрического соотношения  $\text{La}^{+3}/\text{Me}^{+2}$  и  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ . Керамическая технология получения твердых растворов включала два обжига в воздушной атмосфере с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта. С целью уменьшения испарения легкоплавкого оксида свинца первый обжиг (синтез) проводился при температуре 1173 К, при которой интенсивно протекают твердофазные реакции с образованием манганитов практически без испарения оксида свинца [5]. Температура второго обжига (спекания) составила 1473 К. Кроме объемных образцов, были получены слои синтезированных твердых растворов толщиной 0,1–0,2 мм на диэлектрических подложках из титаната-цирконата кальция с использованием метода трафаретной печати и обжига при температуре 1473 К. Рентгенофазовый анализ образцов производили на установке ДРОН-1 с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения. Измерения температурной зависимости электросопротивления таблеток всех полученных составов проводились двухзондовым методом в интервале температур 280–600 К, которые представляют интерес как наиболее реальная рабочая температура чувствительного слоя сенсора. Проведены также измерения температурной зависимости термо-ЭДС образцов всех синтезированных составов в диапазоне температур 293–600 К в воздушной среде.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

##### *Кристаллическая структура*

По данным рентгенофазового анализа, после обжига при температуре 1473 К полученные образцы были практически однофазны. Рефлексы полученных дифрактограмм соответствуют ромбоэдрическим искажениям структуры перовскита. При увеличении содержания свинца в образцах происходит увеличение межплоскостных расстояний, что может быть связано с введением более крупных ионов в кристаллическую структуру. Параметры элементарных ячеек (табл. 1); индексированные в ромбоэдрической сингонии, хорошо согласуются с данными других исследователей для свинецсодержащих систем [5].

Параметры кристаллической структуры манганитов  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$ 

Состав	$r_A, \text{Å}$	$\sigma^2 \cdot 10^3$	$a, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$	Рентген. пл-ть, г/см <sup>3</sup>	Каж. пл-ть, г/см <sup>3</sup>	Относ. пл-ть, %
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	1.397	3.8	5.475	60.10	116.35	7.20	5.24	72.8
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	1.407	3.5	5.481	60.14	116.81	7.31	5.4	73.9
$\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$	1.424	7.2	5.503	60.21	118.37	7.35	5.42	73.7
$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	1.412	4.1	5.500	60.12	118.00	7.57	6.03	79.7
$\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$	1.399	3.6	5.494	60.49	118.54	7.35	5.91	80.4

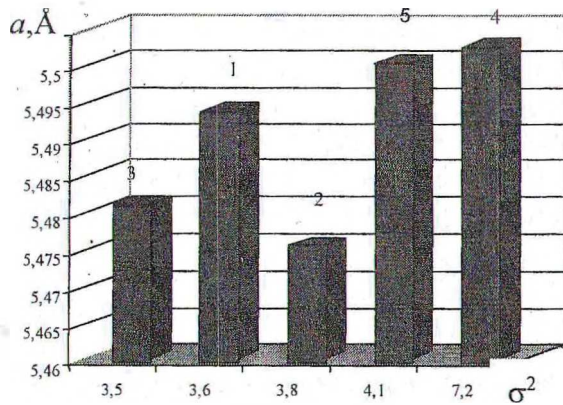


Рис. 1. Зависимость параметра  $a$  от фактора беспорядка катионов для  $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  (1) и  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$  (2-5), где  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  соответственно

ка размеров катионов в положении А перовскитной структуры  $\sigma^2$  [6], которые учитывают долю каждого иона  $x_i$  соответствующего радиуса  $r_i$  (табл. 1) и определяются как  $r_A = \sum x_i \cdot r_i$  и  $\sigma^2 = \sum x_i \cdot r_i^2 - r_A^2$ . Зависимость параметра  $a$  кристаллической решетки от величины фактора беспорядка катионов  $\sigma^2$  (рис. 1) свидетельствует о том, что в полученных материалах (за исключением состава  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,1}\text{Pb}_{0,1}\text{MnO}_3$ ) с увеличением  $\sigma^2$ , то есть искажений кристаллической структуры перовскита, происходит увеличение  $a$ . Для манганитов это часто проявляется в уменьшении температуры Кюри  $T_C$  и связанного с ним перехода металл – полупроводник [6].

#### Температурная зависимость электропроводности

Температурная зависимость электропроводности полученных нами образцов свидетельствовала о полупроводниковом характере проводимости, поскольку в большинстве случаев наблюдался отрицательный температурный коэффициент удельного электросопротивления в интервале температур от 280 до 600 К. При этом все образцы при температурах в некотором удалении от температуры перехода металл – полупроводник сохраняли ферромагнитное упорядочение. Подобный результат (ферромагнитный полупроводник) наблюдается обычно в легированных оксидных материалах на основе манганита лантана в узкой области концентраций замещающего двухвалентного иона щелочноземельного металла [1] и может свидетельствовать о несовпадении температуры Кюри (переход ферромагнетик – парамагнетик) с температурой перехода металл – полупроводник. В исследованных нами манганитах температура Кюри была выше ком-

Анализ результатов свидетельствует об увеличении параметра  $a$  при введении ионов свинца или увеличении их количества, что связывают с размерами замещающих ионов. Вместе с тем происходит уменьшение угла  $\alpha$  и, как следствие, уменьшение объема элементарной ячейки, отмеченное авторами [5]. Однако в сложных системах с подобным замещением, когда в структуру одновременно вводятся ионы разных размеров, для анализа влияния замещения на кристаллическую решетку полезно использовать параметр  $r_A$ , а также фактор беспоряд-

натной, а температура перехода металл – полупроводник ниже комнатной, то есть при комнатной температуре структура образца находится в подвижном состоянии. Такое поведение исследованных манганитов может быть связано с искажениями кристаллической структуры, которые понижают температуры переходов в замещенных манганитах, отмеченных, в частности, авторами [7] для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , когда усиление искажений решетки от ромбоэдрических к ромбическим приводило к исчезновению перехода металл–полупроводник вплоть до температур, близких к 0 К.

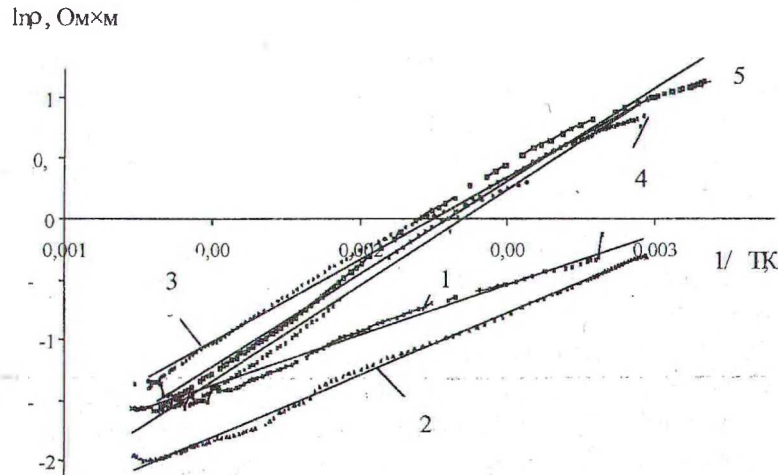


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления в координатах  $\ln\rho=f(1/T)$  для объемных образцов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  (1) и  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$  (2–5), где  $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  соответственно

Анализируя особенности перехода металл–полупроводник в исследуемых материалах, следует отметить, что в замещенных манганитах такой переход включает не просто наличие максимума на температурной зависимости электросопротивления (переход от участка с отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления к положительному), но и резкое изменение величины электросопротивления на несколько порядков в достаточно узкой области температур, прилегающей к температуре перехода [2]. Такое изменение электропроводности наблюдалось для всех твердых растворов  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$  в интервале температур от 280 до 430 К. Наиболее значительное изменение обнаружено для образца  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$  (рис. 2).

Абсолютные значения удельного сопротивления полученных материалов (табл. 2) согласуются с данными других исследователей для свинец- и стронцийсодержащих систем [1, 8]. Однако сопротивление наших образцов несколько выше, чем приводимые в литературе значения для образцов с высокой концентрацией носителей заряда, образующихся в результате замены 60% ионов  $\text{La}^{+3}$  на  $\text{Me}^{+2}$ . Известно, что формально электропроводность в этих материалах определяется концентрацией пар  $\text{Mn}^{+3}-\text{Mn}^{+4}$ . С учетом этого более высокое сопротивление образца  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$  в сравнении с  $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  (при соразмерной плотности образцов) может свидетельствовать о том, что доля электроактивных, не связанных друг с другом двухвалентных ионов в первом материале существенно ниже. При введении в  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$  ионов другой природы, а именно  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ , доля электроактивной примеси увеличивается и сопротивление уменьшается.

Таблица 2

**Параметры процессов электропереноса твердых растворов  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$**

Состав	$\rho$ , Ом·см		$d\rho/dT$ , Ом·см/К	Энергия активации, эВ
	323 К	373 К		
$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	220,2	63,9	1,56	0,144
$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$	163,9	43,5	1,20	0,141
$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$	137,9	62,5	0,75	0,117
$\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$	86,5	31,3	0,54	0,089
$\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$	63,7	33,9	0,3	0,069

Характер температурной зависимости проводимости образцов соответствует полупроводниковому активационному типу, о чем свидетельствует отрицательный температурный коэффициент удельного электросопротивления и линеаризации температурной зависимости проводимости в координатах  $\ln\rho$ ,  $1/T$  с коэффициентом достоверности 0,991–0,997 (рис. 2). То есть несмотря на высокий уровень гетеровалентного замещения (30–40%), проводящее состояние материала является возбужденным. Вместе с тем энергии активации, рассчитанные по полученным данным, имеют невысокие значения порядка 0,1 эВ, что лишь в 2–5 раз превышает среднюю тепловую энергию частиц в исследованном диапазоне температур. Такой результат также свидетельствует о том, что электрические свойства материала характеризуются некоторым переходным состоянием, то есть переход металл – полупроводник в изучаемых материалах при температурах, несильно превышающих комнатную, не завершен, хотя он начинался при температурах ниже комнатной.

Косвенным свидетельством близости к точке перехода металл – полупроводник может быть температурный коэффициент электропроводности, который возрастает вблизи температуры перехода. По нашим данным, изменение этой величины при введении различных ионов хорошо коррелирует с изменением отношения радиусов большого А ( $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ) и малого В ( $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ) катионов в решетке перовскита  $\text{ABO}_3$  и позволяет предположить наиболее высокую температуру перехода металл – полупроводник в материале  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ . Известно, что для реализации перехода металл – полупроводник в перовскитных манганитах необходима достаточно высокая концентрация носителей заряда и определенная ширина 3d-зоны, которая зависит от соотношения размеров катионов А и В [2]. Вместе с тем такие предположения не согласуются с тем, что состав  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$  характеризуется наиболее высоким значением фактора беспорядка катионов, а это приводит обычно к снижению температуры переходов в манганитах [6]. Однако на настоящем этапе развития теории физики манганитов остается неясным, являются ли искажения решетки, обусловленные допированием, критическими на фоне решеточных и магнитных эффектов [9]. Тем не менее следует учитывать, что легирование манганита лантана щелочноземельными металлами приводит к отклонению угла связи  $\text{Mn-O-Mn}$  от  $180^\circ$  и влияет на параметры описания электронной и магнитной структуры материала (например, на константу туннелирования).

Сравнение результатов исследования электрических свойств объемных образцов (рис. 2) и слоев на диэлектрической подложке (рис. 3) показывает, что наиболее высокое сопротивление в обоих случаях имеет образец состава  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ . Он же характеризуется наиболее резким изменением электросопротивления в диапазоне температур 290–400 К. Остальные образцы имеют более низкое и близкое сопротивление, несмотря на одинаковый уровень замещения. Такой результат с учетом наиболее высокой плот-

ности материала  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$  (табл. 1), а также некоторое несоответствие абсолютных значений сопротивления объемных и слоевых образцов трудно объяснить закономерностями искажений кристаллической решетки в ряду исследуемых соединений. Это может быть связано с микроструктурными межграничными явлениями в образцах, в частности с отличиями размера зерна в полученных манганитах и особенностями формирования поверхностных слоев зерна, например, вследствие отсутствия равновесия между образцом и атмосферой на стадии охлаждения [10].

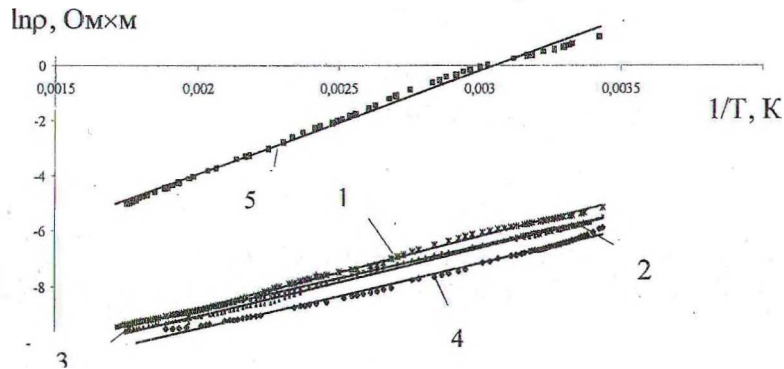


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления для толсто пленочных образцов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  (1) и  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$  (2–5), где  $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$  соответственно

Анализ температурных кривых удельной проводимости в соответствующих координатах показывает, что образцы характеризуются значением энергии активации проводимости в диапазоне температур 280–600 К порядка нескольких десятых электрон-вольта, что существенно меньше энергии межзонных переходов в подобных материалах ( $\approx 1$  эВ) [1] и указывает на перенос с участием примесных электронных состояний в запрещенной зоне манганита. Для проведения анализа реализации одного из возможных механизмов переноса в полупроводниковой фазе (зонный механизм активации носителей заряда с участием валентной зоны или примесных уровней, прыжковый механизм поляронов малого радиуса по локализованным состояниям с постоянной или переменной длиной прыжка [11]) были построены температурные зависимости электросопротивления в координатах  $\ln \rho = f(1/T)$  (рис. 2),  $\ln \rho = f(1/T^{1/4})$  и  $\ln \rho/T = f(1/T)$  (рис. 3). Полученные данные аппроксимируются линейной зависимостью в трех вышеуказанных координатах с коэффициентом аппроксимации порядка 0,98–0,99, что затрудняет однозначный выбор между возможными механизмами переноса. Причем для толсто пленочных образцов наиболее вероятным при таком анализе выглядит прыжковый механизм переноса с постоянной длиной прыжка. Для объемных образцов выбор между указанными механизмами особенно затруднен. Сложность оценки механизма электропереноса, по нашему мнению, может быть связана с промежуточным состоянием полученного нами материала (ферромагнитный полупроводник), поскольку в большинстве случаев модели описывают либо ферромагнитный металл, либо парамагнитный диэлектрик [3]. Полученные на данном этапе исследований результаты не позволяют экспериментально подтвердить какую-либо из предложенных теоретических моделей перехода металл – полупроводник в замещенных манганитах (модель двойного обмена

Зинера, модели перколяционного протекания по ферромагнитной фазе в объеме антиферромагнитного диэлектрика, концепции ян-теллеровского полярона [4]).

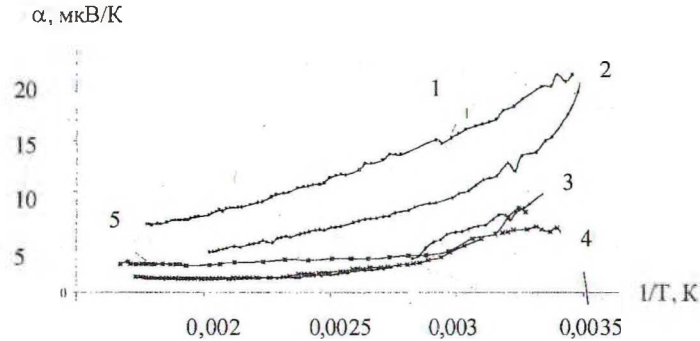


Рис. 4. Температурная зависимость термо-ЭДС для образцов состава  $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$  (1) и  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Me}_{0,1}\text{MnO}_3$  (2–5), где  $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$  соответственно

#### Термо-ЭДС

Были исследованы температурные зависимости термо-ЭДС для образцов всех составов (рис. 4). Полученные результаты хорошо согласуются с температурными зависимостями электросопротивления наших образцов (рис. 5) и литературными сведениями для аналогичных систем [9, 12]. Так, наиболее высокие значения термо-ЭДС обнаружены в наиболее проводящих образцах ( $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{MnO}_3$ ). Аналогична и температурная зависимость термо-ЭДС: наиболее слабо зависит от температуры термо-ЭДС образцов  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$ . Это свидетельствует о более высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми и, возможно, более высокой концентрации носителей заряда в первых образцах. Однако термо-ЭДС существенно зависит от подвижности носителей, которая может значительно снижаться в манганитах, например, за счет центров локализации, в качестве которых выступают вакансии кристаллической решетки [13].

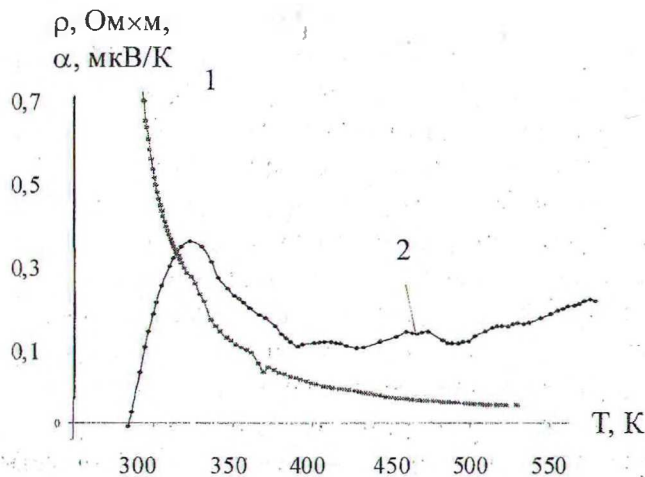


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента электросопротивления (1) и термо-ЭДС для образца состава  $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,1}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$

Характер температурных зависимостей коэффициента термо-ЭДС различных образцов имеет существенные отличия. Так, для образца  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Ba}_{0,1}\text{MnO}_3$  на кривых присутствует максимум в области температур чуть ниже комнатной (рис. 5). Такой максимум может быть связан либо с переходом металл–полупроводник (однако он не зафиксирован явно на температурных зависимостях проводимости для большинства образцов), либо с процессами образования ферромагнитных кластеров в магнитно-двухфазном состоянии манганита [14]. Все образцы обнаружили положительный знак коэффициента термо-ЭДС, указывающий на полупроводник р-типа. Величины энергии активации проводимости, рассчитанные по температурным зависимостям термо-ЭДС и электросопротивления, не совпадают, что наблюдается при поляронном механизме электропереноса [15].

### Выводы

1. В исследованных твердых растворах на основе манганита лантана, частично замещенного двухвалентными металлами, обнаружено значительное влияние природы двухзарядного иона на электрофизические свойства. Введение свинца существенно увеличивает сопротивление материала. Этот эффект может быть снижен при замене ионов свинца на ионы щелочноземельных элементов за счет увеличения доли электроактивных (акцепторных) состояний в запрещенной зоне манганита лантана.

2. Анализ температурных зависимостей сопротивления и коэффициента термо-ЭДС показывает, что наиболее вероятным механизмом электропереноса в синтезированных твердых растворах является прыжковый механизм поляронов малого радиуса по локализованным состояниям с постоянной длиной прыжка, однако более достоверная конкретизация механизма требует дополнительных исследований.

3. Высокие значения температурного коэффициента сопротивления вблизи температуры перехода металл–полупроводник в интервале температур 280–400 К указывают на потенциальную перспективность использования изученных манганитов для создания чувствительных слоев химических сенсоров газов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Coey J.M.D., Viret M., S. von Molnar Mixed-valence manganites // *Adv. Phys.* – 1999. – V. 48, No 2. – P. 167.
2. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *УФН.* – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833.
3. Каган М.Ю., Кугель К.И. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // *УФН.* – 2001. – Т. 171, № 6. – С. 577.
4. Изюмов Б.А., Скрыбин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // *УФН.* – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121.
5. Владимирова Е.В., Слободин Б.В., Скурат Л.Л. Кадмий- и свинецсодержащие твердые растворы манганита лантана // *ЖНХ.* – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1734.
6. Горбенко О.Ю., Босак А.А. Магнетосопротивление манганитов в слабых магнитных полях и его применение // *Сенсор.* – № 2. – С. 28.
7. Mitchell J.F., Argyriou D.N. et al. Structural phase diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ : Relationship to magnetic and transport properties // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, No 9. – P. 6172.



8. Парфенов В.В., Башкиров Ш.Ш., Валиуллин и др. Электрические и магнитные свойства свинец-замещенных ферриманганитов лантана // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1272.
9. Горьков Л.П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах // УФН. – 1998. – Т. 168, № 6. – С. 665.
10. Солин Н.И., Наумов С.В., Самохвалов А.А. Межграничные поверхностные явления и микроволновое магнитосопротивление в поликристаллических манганитах лантана  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 899.
11. Нейфельд Э.А., Архипов В.Е., Гумалевич Н.А., Муковский Я.М. Прыжковая полярная проводимость в монокристаллическом  $La_{0,85}Sr_{0,15}MnO_3$  // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, № 11. – С. 630.
12. Ицкевич Е.С., Крайденев В.Ф. Термо-ЭДС и электросопротивление  $La_{0,875}Sr_{0,125}MnO_3$  под гидростатическим давлением // ФТТ. – 2001. – Т. 43, № 7. – С. 1220.
13. Михалев К.Н., Лекомцев С.А., Геращенко А.П. и др. Макроскопическое фазовое расслоение в монокристалле  $La_{0,9}MnO_3$  по данным ЯМР  $^{139}La$ ,  $^{55}Mn$  и магнитной восприимчивости // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72, № 12. – С. 867.
14. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Машкауцан В.В. и др. Гигантский температурный гистерезис скорости звука и внутреннего трения в монокристалле  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$  // ФТТ. – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 482.
15. Mott N.F., Davis E.A. Electron processes in non-crystalline materials. Oxford: Claredon Press, 1979.

УДК 536.7

И.М. Жарский, профессор; А.И. Волков, доцент; О.Н. Комшилова, доцент

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Established experimentally heat of formation for scandium phosphate and other phosphates d-elements.

Имеющиеся в литературе данные показывают, что для фосфатов редкоземельных элементов в качестве растворителя используется концентрированная соляная кислота или другие минеральные кислоты [1–3].

Нами проведено изучение растворимости в модельной системе на основе фосфата скандия.

Экспериментальные исследования показали, что равновесие между твердой фазой и раствором достигается по истечении 120–140 ч.

Результаты анализа на содержание скандия и фосфора (в форме  $P_2O_5$ ) в соляной кислоте приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость  $ScPO_4$  в растворе HCl

2 M HCl		4 M HCl	
$C_{Sc^{3+}}$ моль/л	$C_{PO_4^{3-}}$ моль/л	$C_{Sc^{3+}}$ моль/л	$C_{PO_4^{3-}}$ моль/л
0.0008	0.0150	0.0016	0.0211