

УДК 541.183

## ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ – ПРОДУКТАХ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

© 2011 г. А. А. Селютин<sup>1</sup>, Н. П. Бобрышева<sup>1</sup>, Н. В. Далакова<sup>2</sup>, Б. И. Белевцев<sup>2</sup>

E-mail: selutin@inbox.ru

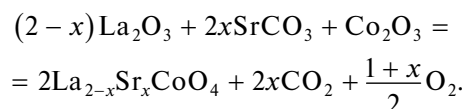
Проведено комплексное исследование межфазных границ в сложных оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  ( $0.1 < x < 1.5$ ), полученных керамическим методом. Для определения химического состава поверхностей раздела и его влияния на свойства керамики исследованы магнитные и электрические свойства, проведены рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы. Обнаружено, что механическую устойчивость образцов определяет наличие лантана в поверхностном слое.

Слоистые оксиды, в частности оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ , обладают рядом особенностей. Во-первых, большее число авторов отмечает, что при их получении помимо основной квазидвумерной перовскитоподобной фазы присутствуют примесные фазы [1–3]. Состав их окончательно не установлен: это либо трехмерная структура перовскита, либо оксид лантана. В связи с этим возникает вопрос о составе межфазных границ и их влиянии на процесс синтеза и свойства получаемых оксидов. Во-вторых, при замещении атомов лантана на стронций в антиферромагнитном  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ , скомпенсированный антиферромагнитный порядок быстро нарушается и при  $x = 0.6$  оксиды становятся ферромагнитными. Характер магнитного упорядочения далек от понимания. Полагают, что при  $x \geq 0.3$  возникают спиновые корреляции, которые при росте  $x$  постепенно создают области нескомпенсированного магнитного упорядочения, либо что по мере роста  $x$  от 0 до 0.6 быстро уменьшается  $T_N$  и далее антиферромагнитное состояние резко трансформируется в ферромагнитное [2, 4].

Для получения сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  были использованы: оксид лантана марки “о. с. ч.”, карбонат стронция марки “о. с. ч.”, оксид кобальта(III) марки “ч. д. а.”. Данные измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют об отсутствии в исходных веществах ферромагнитных примесей, которые могут искажать результаты измерений. Исходные оксид лантана и карбонат стронция предварительно прокаливали при  $T = 1073$  К для удаления адсорбированной воды и углекислого газа.

Синтез серии сложных оксидов проводили керамическим методом. Стехиометрическая смесь соот-

ветствующих оксидов и карбонатов была рассчитана по уравнению реакции



Интервал  $x$  в формуле составил  $0.0 \leq x \leq 1.5$ . Такой интервал был выбран, чтобы исследовать все возможные степени окисления кобальта и проследить изменение структуры оксидов в зависимости от  $x$  (доля стронция): либо постепенное нарастание искажений кислородного октаэдра, содержащего атомы кобальта, либо резкое расслоение после определенного значения  $x$  на две фазы (орторомбическую и тетрагональную).

В связи с тем что в литературе имеются данные о наличии примесных фаз при различных условиях синтеза, образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии с микроанализом состава образца и возможных сосуществующих фаз (МРСА). Подобное исследование ранее не проводилось.

Результаты анализа образцов, полученных при температурах 1200–1350 К, подтвердили данные РФА о том, что основной фазой является требуемая перовскитоподобная структура, а также присутствует примесная фаза –  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Образцы достаточно однородны, имеют одинаковый состав в разных точках поверхности, за исключением областей белого цвета, включающих только  $\text{La}_2\text{O}_3$ . На рис. 1 приведены электронные микрофотографии образца  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CoO}_4$ , полученного медленным охлаждением в печи и быстрой закалкой от температуры синтеза.

Полученное соотношение элементов указывает на следующее расположение их на поверхности охлажденных образцов  $\text{La} : \text{Co} : \text{Sr}$ , причем содержание стронция меньше соответствующего формуле. В закаленных образцах содержание стронция резко увеличивается. Вероятно, это связано с тем, что при закалке образцов, согласно данным РФА, образуется дополнительная фаза  $\text{La}_2\text{SrO}_x$ , и появляются об-

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет.

<sup>2</sup> Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, Харьков

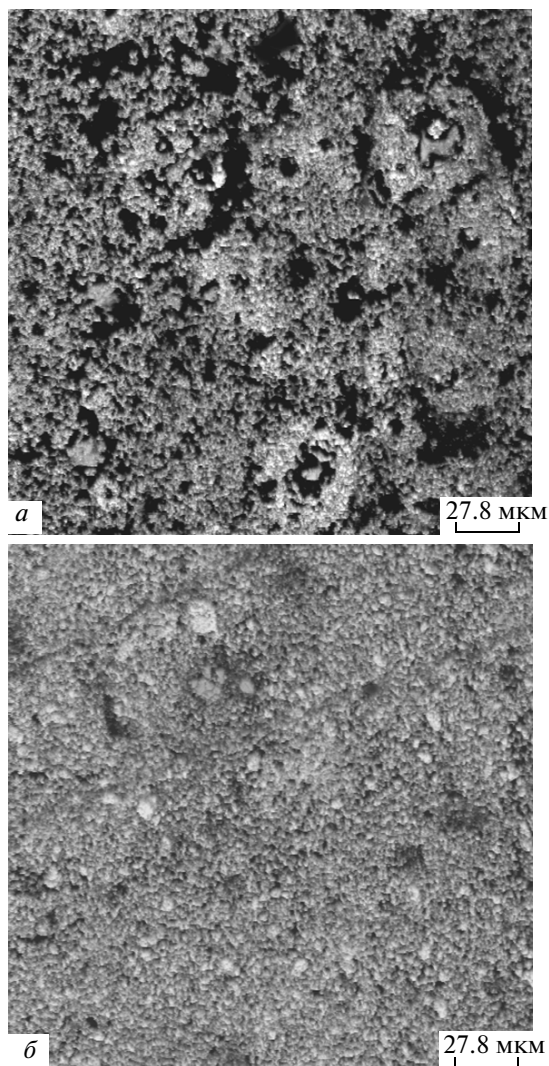


Рис. 1. Микрофотографии образца  $\text{LaSrCoO}_4$ : *a* – закалка на воздухе от температуры синтеза, *б* – охлаждение в печи.

ласти, обогащенные кобальтом. Таким образом, проведение закалки образцов вводит новую межзеренную границу и приводит к ухудшению микроструктуры оксида. При этом изменение условий синтеза изменяет химический состав межзеренных границ. Уменьшение содержания стронция в образце в результате перехода его в фазу  $\text{La}_2\text{SrO}_x$  вызывает и изменение доли кобальта в степени окисления три.

Необходимо отметить еще одну особенность кобальтатов: высокую способность к интеркаляции. Естественно, что их прикладное использование требует устойчивости к реакциям с внешними реагентами (углекислый газ и вода) и внутренним процессам деградации. Однако на воздухе образцы быстро теряют форму и рассыпаются в порошок. Аналогичное поведение наблюдали у купратов того же состава. Хотя этот процесс протекает с гораздо меньшей скоростью, но в образцах после двух–трех недель

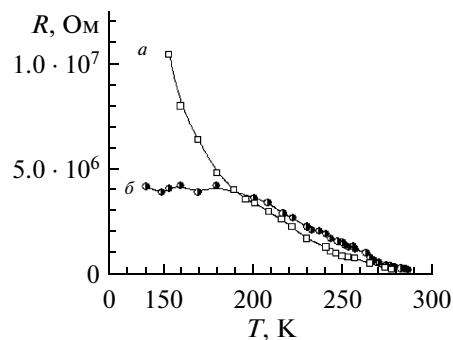


Рис. 2. Зависимость сопротивления от температуры для  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ .

хранения обнаружены примеси карбонатов щелочноземельных элементов. Механизм этого процесса для кобальтатов не выяснен. Более того, в литературе практически отсутствуют упоминания о возможности протекания реакций поверхности кобальтатов с внешней средой, хотя это, несомненно, приведет к изменению свойств вещества через определенный промежуток времени. Поскольку в поверхностном слое кристаллитов зафиксировано повышенное содержание лантана, при реакции с внешней средой основным продуктом является  $\text{La}(\text{OH})_3$ , что подтверждается данными рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Таким образом, при контакте образца с окружающей средой при комнатной температуре протекает реакция взаимодействия с парами воды в атмосфере.

Интересны и механохимические свойства. На микрофотографиях ряда образцов видно появление трещин (шириной около 0.1 мкм). Коэффициенты термического расширения (КТР) для сложных оксидов кобальта равны приблизительно  $10\text{--}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (700–1200 К). С учетом КТР быстрое охлаждение на 1000 К может привести к появлению разрывов в образце именно такого размера.

На рис. 2 приведена температурная зависимость сопротивления для  $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_4$ . Ход зависимости носит неметаллический характер, сопротивление растет с понижением температуры. Кривые *a* и *б* относятся к разным частям образца. Видно, что при низких температурах ход зависимости для них одинаков, но величины сопротивления различны и достаточно велики, т.е. действительно при низких температурах возможно появление или расширение микротрещин и условия для перколяции носителей заряда ухудшаются. По-видимому, имеет место туннельная проводимость между зернами (гранулами). При этом при высоких температурах обе кривые практически совпадают. При понижении температуры для разных частей образца энергии активации электронов, необходимые для преодоления межгранульных туннельных барьеров, сильно различаются в разных местах образца и кривые  $R(T)$  уже не совпадают.

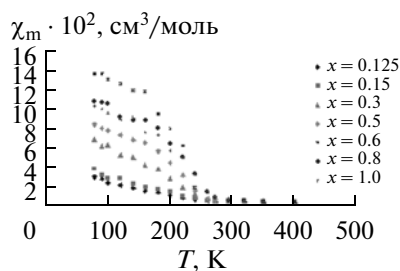


Рис. 3. Зависимость молярной магнитной восприимчивости от температуры для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  (измерение в поле 5000 Э).

Поскольку при изменении условий синтеза меняется соотношение компонентов, можно предположить, что “низкие” температуры нельзя считать достаточными для полного прохождения твердофазной реакции, поэтому был проведен синтез образцов при более высоких температурах, причем подъем температуры осуществляли постепенно. Режим предварительного прокаливания сохранялся, а температуру поднимали от 1500 до 1700 К. Согласно данным РФА, образцы имели перовскитоподобную структуру, и по данным МРСА, средний состав образцов отвечал химической формуле. Однако анализ микроструктуры показал, что соотношение элементов составляло в разных точках либо 2 : 1 либо 1 : 1. Такие соотношения отвечают перовскитоподобной тетрагональной  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  и перовскитовой структурам  $\text{LaSrO}_x$  соответственно. Кроме того, регистрируются точки, отвечающие оксиду лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Известно,

что обычной стадией твердофазной реакции является зародышеобразование, и оно проходит быстрее, когда продукт реакции структурно близок хотя бы к одному из реагентов. Исходные реагенты для синтеза – оксид лантана, карбонат стронция и оксид кобальта.  $\text{CoO}$  наиболее близок по структуре к  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ . Зародыши перовскитоподобной фазы могут образовываться на поверхности оксида кобальта, и, вероятно, в качестве примеси образуются фазы, содержащие лантан и стронций.

Магнитная восприимчивость образцов с любым содержанием стронция уменьшается с ростом температуры, переходя практически в ноль после  $T = 250$  К (рис. 3). Следовательно, во всех образцах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$  наблюдается переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние при температуре 250 К. Интересно, что при закалке восприимчивость образцов возрастает. Это хорошо согласуется с тем, что при закалке часть Sr переходит в примесную фазу, при этом уменьшается доля диамагнитного  $\text{Co(III)}$  в основной структуре и восприимчивость определяется только поведением парамагнитного  $\text{Co(II)}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa Y., Wada S., Yamada Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1993. V. 62. № 4. P. 1127.
2. Yao Q.W., Wang X.L., Cheng Z.X. et al. // J. App. Phys. 2007. V. 101(9). P. 515.
3. James M., Tedesco A., Cassidy D. et al. // J. Alloys Comp. 2006. no. 419. P. 201.
4. Chichev A.V., Dlouhá M., Vratislav S. et al. // Phys. Rev. B. 74.2006. P. 134414.