

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТАХ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ

Пикалов С.М.,<sup>а</sup> Филонова Е.А.,<sup>б</sup> Ведмидь Л.Б.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> Институт металлургии УрО РАН  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

<sup>б</sup> Уральский Федеральный Университет,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
e-mail: s.pikalov@mail.ru

Структура сложных оксидов, относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера, состоит из перемежающихся перовскитоподобных слоев  $\text{LnNiO}_{3-\delta}$  с кислородными вакансиями и слоев каменной соли  $\text{Ln}_2\text{O}_{2+\delta}$ , которые могут накапливать большое количество высокоподвижного междоузельного кислорода. Замещение ионов в Ln-позиции кальцием приводит к повышению термодинамической стабильности и увеличению общей электропроводности оксидов, при этом наблюдается снижение содержания сверхстехиометричного кислорода  $\delta$  и увеличение концентрации кислородных вакансий [1]. В настоящей работе проведен высокотемпературный рентгеноструктурный анализ, позволяющий наблюдать *in situ* фазовые переходы в слоистых никелатах лантаноидов, замещенных кальцием  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr, Nd;  $x = 0.0 \div 0.4$ ).

Установлено, что структурные характеристики оксидов напрямую коррелируют с кислородной сверхстехиометрией. При комнатной температуре для всех недопированных составов, имеющих орторомбическую структуру (пр. гр. Fmmm),  $\delta$  увеличивается в ряду La(0.17)  $\rightarrow$  Pr(0.21)  $\rightarrow$  Nd(0.22). Для кальций-замещенных составов в тех же условиях при увеличении  $x$  наблюдается фазовый переход в тетрагональную структуру (пр. гр. I4/mmm), наличие которого связано с уменьшением междоузельного кислорода. Концентрация кальция  $x$ , отвечающая фазовому переходу  $O \rightarrow T$ , регистрируется для La, Pr и Nd-составов при  $x = 0.1, 0.2$  и  $0.2$ , соответственно. С увеличением температуры оксиды  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , имеющие орторомбическую структуру при 298 К, теряют междоузельный кислород и претерпевают переход в тетрагональную структуру, температура которого определяется природой лантаноида и содержанием кальция. Составы, имеющие тетрагональную структуру при 298 К, являются стабильными во всем температурном интервале, и высокотемпературные фазовые переходы для них не наблюдаются.

Литература

1. Sadykov V. A., и др. Ionics., 2018, 24(4), 1181.