

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТАХ ЛАНТАНОИДОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ

Пикалов С.М.,^а Филонова Е.А.,^б Ведмидь Л.Б.^{а,б}

^а Институт металлургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

^б 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 δ 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), δ 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.