

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НИКЕЛИТОВ ЛАНТАНА

Федорченко В.П.<sup>1</sup>, Кольчугин А.А.<sup>1</sup>, Матвеев Е.А.<sup>1</sup>, Лашкарев Г.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга, 683032, г. Петропавловск-Камчатский, ул. Пограничная 4, Россия, E-mail: laba50@mail.ru

<sup>2</sup> Институт проблем материаловедения им. И.М.Францевича НАН Украины, 03680, Киев-142, Украина, E-mail: geolash@ipms.kiev.ua

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в сложных оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  (M – щелочно-земельный металл), стимулировало исследования изоструктурных многокомпонентных керамик. Одной из таких систем являются твердые растворы (ТР) на основе никелита лантана ( $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ).  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  изоструктурен ВТСП  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Поэтому исследования физических свойств указанных ТР представляют существенный интерес. Замещение одних катионов другими изменяет в широких пределах свойства твердых растворов. Прослеживание закономерностей этих изменений наиболее удобно в условиях сохранения пространственной группы их кристаллической решетки.

В последнее время, к никелитам проявляют большой интерес в связи с возможностью их применения в качестве твердых электролитов топливных ячеек. Однако данные о синтезе и физических свойствах керамики этих составов в литературе практически отсутствуют. Имеются лишь некоторые сведения об электронной структуре  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  ( $x=0; 0.1; 0.2; 0.3$ ).

Объектами исследования были ТР  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  ( $x=0; 0.1; 0.2; 0.25; 0.3; 0.35; 0.4$ ). Ионный радиус  $\text{Ca}^{2+}$  очень близок к ионному радиусу  $\text{La}^{3+}$  (0.100 нм и 0.103 нм соответственно), что позволяет сохранить структуру кристаллической решетки и проследить влияние замещающего компонента на свойства твердого раствора.

Изучение указанных ТР необходимо для понимания механизмов, формирующих свойства сложных оксидов в зависимости от способа синтеза и контролируемого введения компонента замещения в пределах области гомогенности.

Фазовый анализ никелитов выполнялся с использованием дифрактометра ДРОН-1.5 на

излучении  $\text{Cu K}_\alpha$ . Обработку дифрактограм проводили при помощи программного обеспечения PCPDFWin.

Для исследования коэффициента теплового расширения в интервале температур 300-700К, была разработана и изготовлена установка. Её основными узлами являются трубчатая печь и оптический длинномер ИЗВ-2(7). Измерения удлинения образца выполняли с погрешностью  $\sim 1$  мкм.

На основании рентгеновского анализа установлена однофазность всех синтезированных составов. Твердые растворы замещения  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  имеют структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ).

С увеличением атомной доли кальция  $x$  период  $a$  уменьшается. Исключение составляет состав с  $x=0.3$ . Аналогичная зависимость наблюдается для изменения периода  $c$ .

Рентгеновская плотность никелитов практически линейно убывает с ростом содержания Ca, что связано с замещением им более тяжелого атома La, масса которого в два раза больше.

Зависимость КТР  $\alpha$  от  $x$  представлена в таблице:

$x$	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4
$\alpha, \times 10^{-5}, K^{-1}$	1,36	1,32	1,28	1,28	1,41	1,28	1,26

Состав  $x=0,3$  имеет особенность, выражающуюся в существенном возрастании величины КТР. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения кристаллохимического строения твердых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$ .