

**К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО  
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

УДК 544.344.3:546.657'41'73'21

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ  
В СИСТЕМЕ  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}$  ПРИ 1373 К НА ВОЗДУХЕ**

© 2020 г. Т. В. Аксенова<sup>а,\*</sup>, А. С. Урусова<sup>а</sup>, В. А. Черепанов<sup>а</sup><sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620000, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: TV.Aksenova@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Методом рентгеновской порошковой дифракции и полнопрофильного анализа Ритвелда установлены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  ( $0.0 \leq z \leq 0.1$ , пр. гр.  $P-3m1$ ) и  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ , пр. гр.  $I4/mmm$ ). Получены зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердого раствора  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ . Показано, что все кобальтиты  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  в температурном интервале 298–1373 К на воздухе обладают практически стехиометрическим составом. Рассчитаны средние значения коэффициентов термического расширения  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8; 0.9$ ). Построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}$  при 1373 К на воздухе.

**Ключевые слова:** сложные оксиды, кристаллическая структура, содержание кислорода, термическое расширение, диаграмма состояния

DOI: 10.31857/S0044453720120031

В системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CoO}$  известно о существовании трех бинарных оксидов  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{CoO}_4$  и  $\text{Nd}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$  [1–12]. При 1373 К на воздухе устойчивым является только  $\text{NdCoO}_3$ . Кобальтит неодима  $\text{NdCoO}_3$  может быть получен по реакции твердофазного синтеза [1–3], разложением растворов нитратов [4], золь–гель-методом [5] или по цитратно-нитратной технологии [6]. В зависимости от условий термической обработки  $\text{NdCoO}_3$  кристаллизуется в кубической ( $a = 3.76 \text{ \AA}$ ) [2, 3, 7], орторомбической ( $a = 5.33 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.35 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.54 \text{ \AA}$ ) или тетрагональной ячейке ( $a = 3.83 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.91 \text{ \AA}$ ) [8]. Кислородная нестехиометрия в  $\text{NdCoO}_3$  при 1373 К на воздухе не превышает 0.003 [13]. Бинарный оксид  $\text{Nd}_2\text{CoO}_4$  может быть получен по реакции твердофазного синтеза при 1023–1173 К в атмосфере очищенного азота [9].  $\text{Nd}_2\text{CoO}_4$  имеет тетрагональную решетку типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  с параметрами:  $a = 3.85 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.64 \text{ \AA}$ . Другой член гомологического ряда Раддлслена–Поппера  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 3$ )  $\text{Nd}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ , с орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейкой ( $a = 5.364 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.452 \text{ \AA}$  и  $c = 7.23 \text{ \AA}$ ), образуется в температурном интервале 1373–1473 К при понижении давления кислорода до  $10^{-3}$  атм. [1, 10–12].

В системе  $\text{CaO—CoO}$  известно о существовании следующих бинарных оксидов:  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ ,

$\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [14–22]. Кобальтит состава  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  был получен при 873 К на воздухе золь–гель-методом [14] или при 973 К в атмосфере азота через соосаждение карбонатов [15].  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$  кристаллизуется в моноклинной ячейке с параметрами  $a = 11.490 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.772 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.8^\circ$  [14, 15]. Синтез  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  проводили по цитратно-нитратной технологии [14], разложением карбонатов [15] или золь–гель-методом [16].  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  имеет орторомбически искаженную ячейку с параметрами:  $a = 11.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.74 \text{ \AA}$  и  $c = 7.48 \text{ \AA}$  [15, 17]. Кристаллическая структура оксидов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , полученных по цитратно-нитратной технологии, была описана в рамках моноклинной ( $a = 4.832 \text{ \AA}$ ,  $b = 36.467 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.819 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.05^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/m$ ) [19] и ромбоэдрической ( $a = 9.079 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.381 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $R-3c$ ) ячеек, соответственно [19, 20]. При повышении температуры до 1373–1400 К на воздухе перечисленные выше сложные оксиды разлагаются [22], и в системе наблюдается лишь ограниченная растворимость простых оксидов друг в друге: растворимость  $\text{CaO}$  в  $\text{CoO}$  составляет 14–17 мол. %, а растворимость  $\text{CoO}$  в  $\text{CaO}$  – 7–10 мол. % [21, 22].

Фазовые равновесия в квазитройной системе  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}_z$  исследованы при 1158 К на воздухе [23]. В этих условиях существует три типа

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ , закаленных с 1373 К на воздухе (пр. гр.  $P-3m1$ )

$z$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$R_{\text{Br}}, \%$	$R_f, \%$	$R_p, \%$
0.0	3.828(1)	5.995(1)	76.16(1)	1.08	1.04	11.5
0.05	3.828(1)	6.002(1)	76.20(1)	0.873	1.08	10.1
0.075	3.828(1)	6.000(1)	76.16(1)	0.757	0.822	11.8
0.1	3.829(1)	6.002(1)	76.19(1)	1.22	1.89	11.2

твердых растворов:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-z}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.25$ ),  $\text{Ca}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-z}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-z}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) и сложный оксид состава  $\text{NdCaCoO}_{4-z}$ . Систематического изучения фазовых равновесий при 1373 К на воздухе ранее не предпринималось, однако были синтезированы твердые растворы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{1+x}\text{CoO}_{4-\delta}$ , с тетрагональной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.2$  [24–27]. Оксиды  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{1+x}\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) проявляют полупроводниковый характер проводимости  $n$ -типа и являются парамагнетиками при температуре выше 80 К [24].

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий, кристаллической структуры и свойств индивидуальных фаз, образующихся в квазитройной системе  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}$  при 1373 К на воздухе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

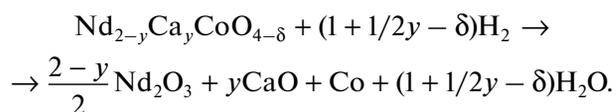
Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксид  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л), карбонат  $\text{CaCO}_3$  (“ч.д.а.”), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, и металлический кобальт. Металлический Со получали восстановлением  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 673–973 К в потоке водорода. Синтез сложных оксидов осуществляли по глицерин-нитратной технологии, ранее описанной в [28]. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 100–120 ч с промежуточными перетирами. Образцы закаливали на воздухе с 1373 К на комнатную температуру (скорость ~400–500 град/мин).

Определение фазового состава исследуемых образцов проводили на дифрактометрах Inel Equinox 3000 в Fe-излучении ( $\lambda = 1.93609 \text{ Å}$ ) и Shimadzu XRD 7000 в Cu-излучении ( $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$ ) с применением монохроматора из пиролитического графита. Съемку проводили в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  по 0.02 градуса с выдержкой в точке 2 с.

Параметры элементарных ячеек однофазных образцов были рассчитаны в программе “Celref”

и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof”.

Содержание кислорода в оксидах было определено в пяти параллелях методом йодометрического титрования, описанном [29] и в двух параллелях методом полного восстановления образцов в токе водорода при 1373 К в термогравиметрической установке (STA 409 PC, Netzsch GmbH) до простых оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , CaO и металлического кобальта Со по реакции:



Измерения относительного расширения керамических брусков при изменении температуры проводили на dilatометре DIL 402 C (Netzsch GmbH) на воздухе в температурном интервале 298–1273 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения фазовых равновесий в системе  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}$  при 1373 К на воздухе по глицерин-нитратной технологии было приготовлено 40 образцов с различным соотношением металлических компонентов.

### Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO}$

Для определения границы замещения неодима на кальций при 1373 К на воздухе были синтезированы образцы состава  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  с  $z = 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$  и  $0.15$ . По результатам РФА установлено, что образцы, соответствующие формуле  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  в интервале составов  $0.0 \leq z \leq 0.1$ , были однофазны. На рентгенограммах образцов с  $z = 0.125$  и  $0.15$  помимо основной фазы – твердого раствора граничного состава, присутствовали рефлексы, относящиеся к оксиду кальция CaO. Следовательно, состав граничного твердого раствора  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  лежит в интервале  $0.1 < z' < 0.125$ . Так как более точного определения граничного состава не проводили, при дальнейшем описании фазовых равновесий для упрощения в качестве граничного будем полагать  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ . Подобно крайнему члену ряда, твердые растворы  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  имеют гексагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе  $P-3m1$ . В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  ( $0.0 \leq z \leq 0.1$ ), уточненные бесструктурным методом Ле-Бейла.

*Система NdCoO<sub>3-δ</sub>–“CaCoO<sub>3</sub>”*

Для установления возможности образования твердых растворов на основе кобальтита неодима Nd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> были приготовлены соответствующие образцы с  $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$  и  $0.5$ . По результатам РФА установлено, что при 1373 К на воздухе замещение неодима на кальций с образованием твердого раствора не происходит, либо не превышает  $x = 0.05$ . Образцы номинального состава Nd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> с  $0.0 < x \leq 0.5$  содержали в равновесии три фазы: NdCoO<sub>3</sub>, CoO и оксид со структурой типа K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> соответствующий NdCaCoO<sub>4-δ</sub>. Аналогичное существенное сужение области гомогенности Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> было обнаружена в системе 1/2Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–CoO [30] при 1373 К на воздухе. Твердые растворы Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> полученные для Ln = Nd ( $0.0 \leq x \leq 0.25$ ) [23] и Ln = Sm ( $0.0 \leq x \leq 0.22$ ) [31] образуются на воздухе при более низкой температуре 1158 К. Уменьшение области гомогенности Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> при повышении температуры можно объяснить тем, что в более жестких восстановительных условиях ионы кобальта будут стремиться понизить среднюю степень окисления, а при незначительном увеличении кислородной нестехиометрии это возможно лишь только за счет уменьшения содержания гетеровалентного допанта – ионов кальция. Таким образом, увеличение температуры заметно уменьшает область гомогенности твердых растворов Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (Ln = Nd, Sm).

*Твердые растворы Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub>*

Для уточнения области гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов на основе кобальтита неодима Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> при 1373 К на воздухе были приготовлены образцы с  $y = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$  и  $1.1$ .

На воздухе бинарный оксид Nd<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> термодинамически нестабилен. Однако, замещение ионов Nd<sup>3+</sup> на ионы Ca<sup>2+</sup> в Nd<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> повышает среднюю степень окисления кобальта, стабилизируя фазу со структурой типа K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>. По результатам РФА, установлено, что область гомогенности Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub>, закаленных с 1373 К на воздухе, простирается от  $y = 0.7$  до  $y = 1.0$ . Поскольку образцы вне этого интервала были неоднородными, а более точного определения границ не проводили, как и ранее для простоты будем считать значения  $y = 0.7$  и  $y = 1.0$  границами области гомогенности. Образец номинального состава Nd<sub>1.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>CoO<sub>4-δ</sub> ( $y = 0.6$ ) в равновесии содержал три фазы: NdCoO<sub>3</sub> и два граничных твердых рас-

творы Nd<sub>1.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>CoO<sub>4-δ</sub> и Nd<sub>1.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>. На рентгенограмме образца Nd<sub>0.9</sub>Ca<sub>1.1</sub>CoO<sub>4-δ</sub> ( $y = 1.1$ ) помимо основной фазы, твердого раствора граничного состава NdCaCoO<sub>4-δ</sub>, присутствовали рефлексы оксидов Co<sub>0.86</sub>Ca<sub>0.14</sub>O и Ca<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>O.

Граничные составы твердых растворов в системе CaO–CoO взяты из работы [21]. Рентгенограммы однофазных оксидов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> с  $0.7 \leq y \leq 1.0$  представлены на рис. 1. Кристаллическая структура оксидов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ) была описана в тетрагональной симметрии (пр. гр. *I4/mmm*), что хорошо согласуется с данными [24, 25, 27]. В качестве примера, на рис. 2 представлена дифрактограмма NdCaCoO<sub>4-δ</sub>, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. В табл. 2 приведены уточненные методом Ритвелда параметры элементарных ячеек оксидов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ), закаленных с 1373 К на воздухе и содержание кислорода, определенное методом восстановления образцов водородом и йодометрическим титрованием. Радиусы ионов кальция и неодима ( $r_{Ca^{2+}} = 1.32 \text{ \AA}$ ,  $r_{Nd^{3+}} = 1.303 \text{ \AA}$ , к.ч. = 9) [32] отличаются незначительно, однако внутри области гомогенности увеличение концентрации кальция в Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub>, приводит к монотонному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек (рис. 3). По результатам термогравиметрических измерений и йодометрического титрования установлено, что содержание кислорода в оксидах Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> остается в пределах ошибки эксперимента практически неизменным при изменении состава и температуры (см. табл. 2). Это означает, что увеличение содержания кальция приводит к возрастанию средней степени окисления кобальта в Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> от +2.76 для  $y = 0.7$  до 2.98 для  $y = 1.0$ , и, следовательно, доля ионов Co<sup>3+</sup> увеличивается. Радиус Co<sup>3+</sup>(HS) = 0.75 Å меньше радиуса Co<sup>2+</sup>(HS) = 0.885 Å [32], что и приводит к уменьшению параметров элементарных ячеек оксидов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ) внутри области гомогенности при увеличении содержания кальция.

Для определения коэффициентов линейного термического расширения (ЛКТР) методом высокотемпературной дилатометрии порошки оксидов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> ( $y = 0.8, 0.9$ ) были спрессованы в бруски размером 4 × 4 × 25 мм и спечены при 1523 К на воздухе в течение 24 ч, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 К/ч. Относительная плотность спеченных оксидов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>CoO<sub>4-δ</sub> составила не менее 85% от теоретического значения, рассчитанного из рентгенографических данных. Форма зависимостей относительного линейного расширения керамиче-

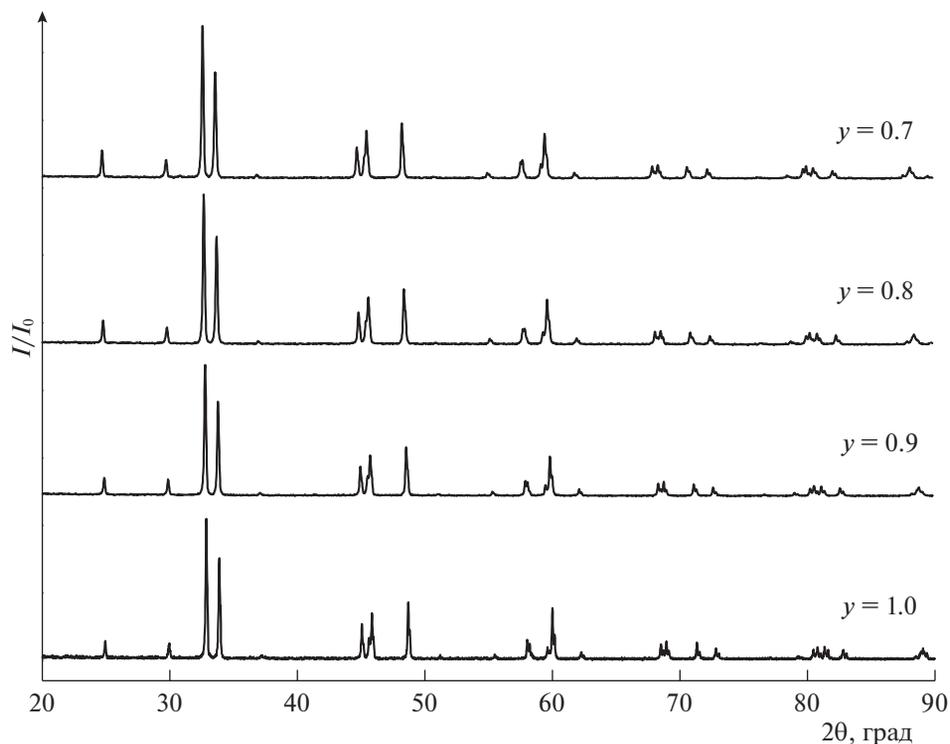


Рис. 1. Рентгенограммы однофазных твердых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ).

ских образцов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8, 0.9$ ) от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе заметно отличается от линейной (рис. 4). Полученные зависимости  $\Delta L/L_0 = f(T)$  описаны уравнениями полиномов 3-й степени (табл. 3), а

значения ЛКТР могут быть рассчитаны по уравнению:

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left( \frac{d\Delta L}{dT} \right) = b_1 + 2b_2T + 3b_3T^2. \quad (1)$$

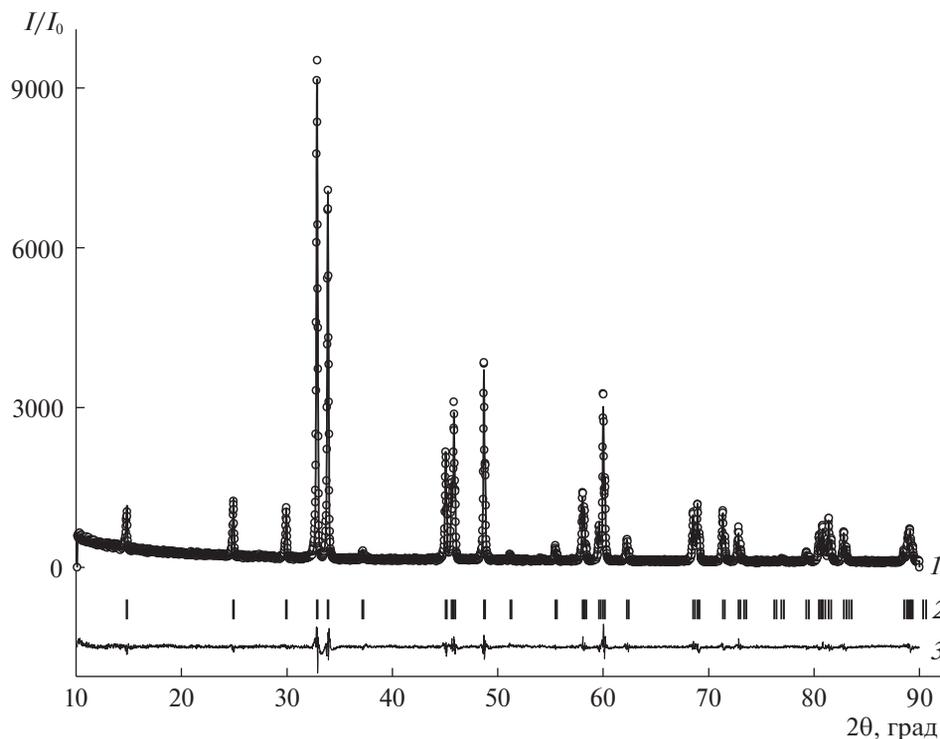
Таблица 2. Структурные параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ , закаленных с 1373 К на воздухе (пр. гр.  $I4/mmm$ )

пр. гр. $I4/mmm$ : Ca/Nd (0; 0; z), Co (0; 0; 0), O1 (0; 0.5; 0), O2 (0; 0; z)				
y	0.7	0.8	0.9	1.0
a, Å	3.769(1)	3.757(1)	3.744(1)	3.734(1)
c, Å	12.001(5)	11.972(1)	11.937(1)	11.911(1)
V, (Å) <sup>3</sup>	170.52(1)	169.03(1)	167.38(1)	166.07(1)
z(Ca/Nd)	0.361(3)	0.361(5)	0.361(4)	0.360(7)
z(O2)	0.171(1)	0.170(1)	0.167(4)	0.169(5)
c/a, Å	3.184	3.187	3.188	3.190
4 - δ	4.03 ± 0.04*	3.98 ± 0.04*	3.97 ± 0.04*	3.99 ± 0.04*
		3.95 ± 0.01**		
α	+2.76	+2.76	+2.84	+2.98
R <sub>Br</sub> , %	3.49	3.17	3.78	3.5
R <sub>f</sub> , %	2.56	2.16	2.42	2.58
R <sub>p</sub> , %	15.3	14.1	14.1	14.7

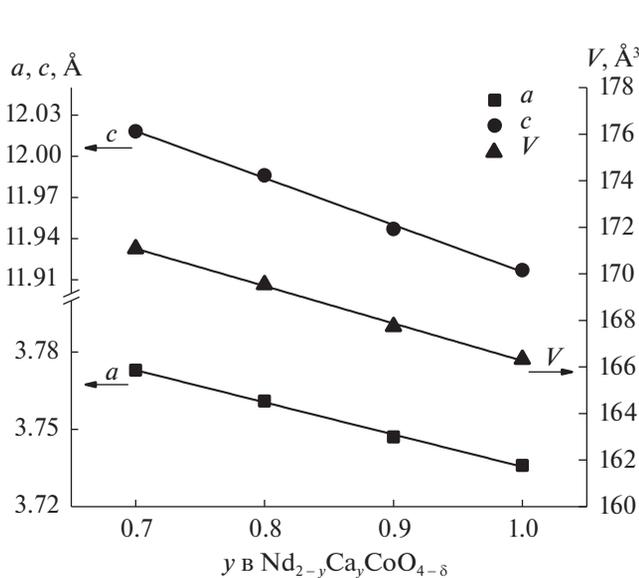
Обозначения: α — средняя степень окисления Co.

\* Йодометрическое титрование.

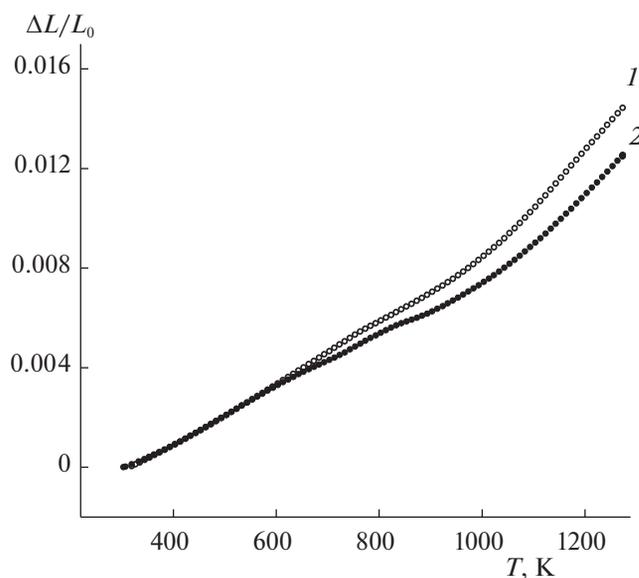
\*\* Восстановление водородом.



**Рис. 2.** Рентгенографические данные для  $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр, 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера ( $hkl$ ), 3 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости параметров и объема элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ).



**Рис. 4.** Зависимости относительного линейного расширения  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8$  (1),  $0.9$  (2)) от температуры на воздухе.

Значения  $\alpha_p$  увеличиваются при увеличении содержания кальция, замещающего неодим в  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ . Сложный нелинейный вид зависимостей  $\Delta L/L_0 = f(T)$  при практически неизменном составе оксидов по кислороду может

быть связан с рядом причин. Ионы  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрическом окружении могут переходить из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние ( $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{LS}) = 0.685 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{HS}) = 0.75 \text{ \AA}$  [32]), возможность такого перехода описана ранее для

**Таблица 3.** Коэффициенты уравнений, описывающих изобарические зависимости  $\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3$  и значения средних ЛКТР для  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8, 0.9$ ) на воздухе

Коэффициенты	$y$	
	0.8	0.9
$a$	-0.00683	-0.00662
$b_1$	$2.85413 \times 10^{-5}$	$2.65162 \times 10^{-5}$
$b_2$	$-2.77526 \times 10^{-8}$	$-2.42073 \times 10^{-8}$
$b_3$	$1.35545 \times 10^{-11}$	$1.29043 \times 10^{-11}$
$R^2$	0.99922	0.9992
$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$ ( $T = 298-1273 \text{ K}$ )	14.4	15.5
$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$ ( $T = 298-900 \text{ K}$ )	10.87	12.3
$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$ ( $T = 900-1273 \text{ K}$ )	17.84	20.54

$\text{NdCoO}_3$  [33]. Возможность изменения спинового состояния ионов  $\text{Ni}^{3+}$  в родственных оксидах со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  показана в ряде недавних работ [34–36]. Однако, изучение магнитных свойств близкого по составу  $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$  в температурном интервале 298–1173 К не подтверждает такую возможность [30]. Другой причиной, которая может приводить к анизотропному изменению параметров ячейки в оксидах со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  при увеличении температуры является процесс разупорядочения кислородной подрешетки когда атомы кислорода из слоя перовскита переходят в структурные вакансии в слое каменной соли [34, 35]:



Такой процесс не приводит к изменению нестехиометрии, однако может существенно увеличивать параметр  $c$ , и следовательно, значения ЛКТР.

#### Диаграмма состояния системы $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$

Для изображения диаграммы состояния четырехкомпонентной системы  $\text{Nd}-\text{Ca}-\text{Co}-\text{O}$  в плоскости в изобарно-изотермических условиях удобно использовать треугольник, состав в котором выражен через мольную долю по металлическим компонентам, а вершины треугольника соответствуют равновесно существующим в этих условиях простым оксидам  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{CoO}$ . Содержание кислорода при этом не определяется

**Таблица 4.** Состав фазовых полей диаграммы состояния системы  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$  при 1373 К на воздухе

№ области на диаграмме	Фазовый состав полей
1	$\text{NdCoO}_3$ и $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ ( $0.0 \leq z \leq 0.1$ )
2	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ , $\text{NdCoO}_3$ и $\text{Nd}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{CoO}_{4-\delta}$
3	$\text{NdCoO}_3$ и $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ )
4	$\text{NdCoO}_3$ , $\text{CoO}$ и $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$
5	$\text{Co}_{1-m}\text{Ca}_m\text{O}$ ( $0 \leq m \leq 0.14$ ) и $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$
6	$\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ , $\text{Co}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{O}$ и $\text{Ca}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$
7	$\text{Ca}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ( $0.0 \leq n \leq 0.07$ ) и $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$
8	$\text{CaO}$ , $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ и $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$
9	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ и $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ )

из диаграммы, а приписывается равным соответствующему термодинамически равновесному. Информация о фазовых равновесиях на стороне  $\text{CaO}-\text{CoO}$  при 1373 К на воздухе взята из [21]. На основании установленных областей гомогенности твердых растворов  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  ( $0.0 \leq z \leq 0.1$ ),  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ) и фазового состава других образцов диаграмма состояния системы  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$  при 1373 К на воздухе была разделена на 9 фазовых полей (рис. 5). Состав фазовых полей представлен в табл. 4.

Таким образом, в квазитройной системе  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$  при 1373 К на воздухе установлены границы областей существования и структура твердых растворов:  $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$  с  $0.0 \leq z \leq 0.1$  (пр. гр.  $P-3m1$ ) и  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  с  $0.7 \leq y \leq 1.0$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Изменение параметров элементарных ячеек  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ) при изменении содержания кальция в большей степени связано с изменением степени окисления ионов кобальта. В температурном интервале 298–1373 К на воздухе кобальтиты  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.0$ ) являются практически стехиометричными по кислороду ( $\delta \approx 0$ ). Рассчитанные средние коэффициенты термического расширения  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$  возрастают с увеличением содержания кальция. Диаграмма состояния системы  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$ , построенная при 1373 К на воздухе, разделена на девять фазовых полей.

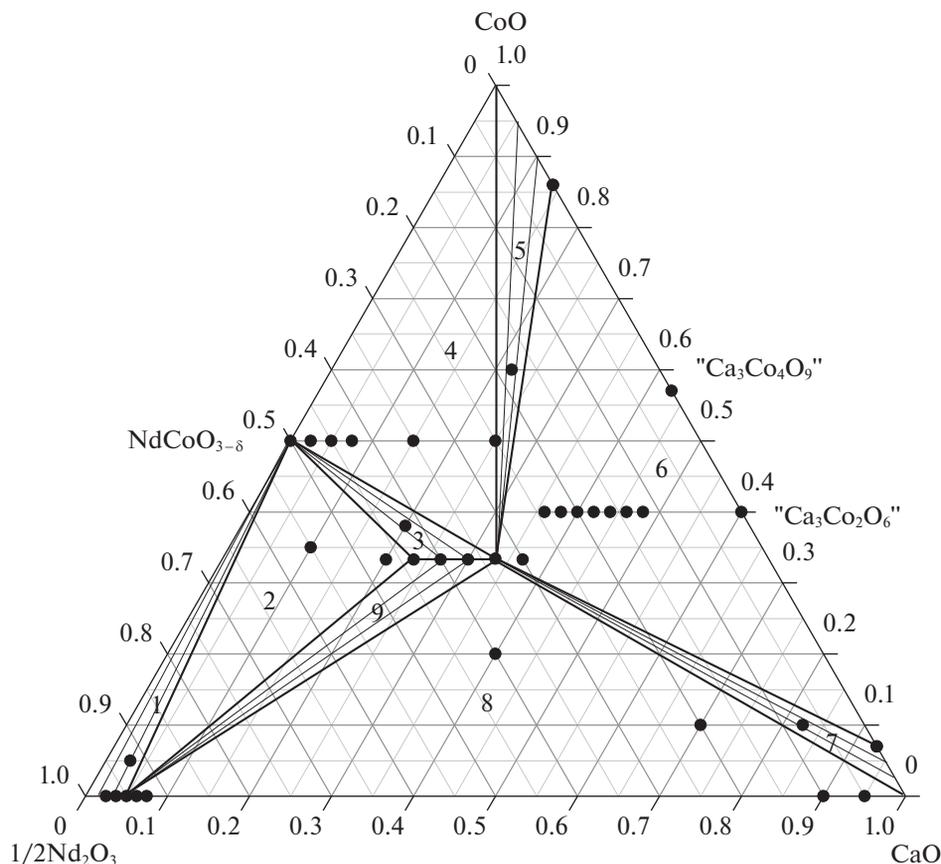


Рис. 5. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}$  при 1373 К на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FEUZ-2020-0052), и по постановлению № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A.Yu. et al. // J. Solid State Chem. 1988. V. 77. № 1. P. 1.
2. Hashimoto H., Kusunose T., Sekino T. // J. Alloys and Compd. 2009. V. 484. P. 246.
3. Tealdi C., Islam M.S., Fisher C.A.J. et al. // Progr. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 491.
4. Choudhary V.R., Mondal K.C. // Applied Energy. 2006. V. 83. P. 1024.
5. Malavasi L., Teadi C., Flor G. et al. // Sens. and Actuat. 2005. V. 105. P. 407.
6. Patil A., Parida S.C., Dash S. et al. // Thermochem. Acta. 2007. V. 465. P. 25.
7. Ali Z., Ahmad I., Amin B. et al. // Physica B. 2011. V. 406. P. 3800.
8. Bose M., Ghoshray A., Basu A. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 4871.
9. Книга М.В., Выговский И.И., Климентович Е.Е. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. С. 1171.
10. Kitayama K. // J. Solid State Chem. 1998. V. 137. P. 255.
11. Kitayama K. // Ibid. 1988. V. 76. № 2. P. 241.
12. Olafser A., Fjellvag H., Hauback B.C. // Ibid. 2000. V. 151. № 1. P. 46.
13. Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 630.
14. Tran H., Mehta T., Zeller M. et al. // Mat. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 2450.
15. Vidyasagar K., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1206.
16. Agilandeswari K., Ruban Kumar A. // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. № 3. P. 904.
17. Pei J., Chen G., Li X. et al. // Mat. Lett. 2009. V. 63. P. 1459.
18. Sotelo A., Rasekh Sh., Torres M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 221. P. 247.
19. Hervoches C.H., Fjellva H., Kjekshus A. et al. // Ibid. 2007. V. 180. P. 628.
20. Iwasaki K., Yamane H., Kubota S. et al. // J. Alloys and Compd. 2003. V. 358. P. 210.
21. Woermann E., Muan A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1455.
22. Jacob K.T., Gupta P. // J. Solid State Chem. 2015. V. 221. P. 57.

23. *Wong-Ng W., Laws W., Talley K.R. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 215. P. 128.
24. *Taguchi H., Kido H., Tabata K.* // *Physica B.* 2004. V. 344. P. 271.
25. *Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Kaluzhskikh M.S. et al.* // *Mat. Lett.* 2012. V. 75. P. 20.
26. *Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Malyshev S.A. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 2. P. 245.
27. *Thorogood G.J., Orain P., Ouvry M. et al.* // *Solid State Scien.* 2011. V. 13. P. 22113.
28. *Аксенова Т.В., Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Черепанов В.А.* // *Журн. неорганической химии.* 2017. Т. 62. № 8. С. 1092.
29. *Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 202. P. 207.
30. *Galayda A.P., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya. et al.* // *J. Alloys and Compd.* 2017. V. 718. P. 288.
31. *Wong-Ng W., Laws W., Lapidus S.H. et al.* // *Solid State Scien.* 2015. V. 48. P. 31.
32. *Shannon R.D.* // *Acta. Cryst.* 1976. V. 32. P. 751.
33. *Liu X., Prewitt C.T.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1991. V. 52. P. 441.
34. *Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.* // *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 72905.
35. *Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al.* // *Solid State Sci.* 2017. V. 72. P. 134.
36. *Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al.* // *J. Alloys and Compd.* 2018. V. 753. P. 491.