**Зверева, Ирина Алексеевна.**

## Упорядочение катионов и устойчивость перовскитоподобных слоистых оксидов с гетеровалентным изоморфизмом : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.01. - Санкт-Петербург, 2004. - 291 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Зверева, Ирина Алексеевна

ВВЕДЕНИЕ.

Глава 1. СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДЫ.

1.1. Основные типы слоистых перовскитоподобных оксидов

1.1.1. Фазы Руддлесдена-Попера.

1.1.2. Фазы Диона-Якобсона.

1.1.3. Фазы Ауривиллиуса.

1.1.4. Катион-дефицитные и анион-дефицитные фазы.

1.1.5. Слоистые структуры типы Т' и Т\*.

1.2. Упорядочение катионов в перовскитоподобных слоистых оксидах.

1.2.1. Типы упорядочения катионов в сложных оксидах

1.2.2. Современные представления об упорядочении катионов в фазах Рудцлесдена-Поппера.

Глава 2. ЛОКАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ В СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ ТИПА P/RS НА ПРИМЕРЕ СЛОЖНЫХ АЛЮМИНАТОВ ЬпСаАЮ4.

2.1. Способы описания кристаллической структуры оксидов ЬпСаАЮ4.

2.2. Результаты рентгеноструктурного анализа оксидов LnCaA104 (Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb).

2.3. Межатомные расстояния в алюминатах LnCaA

2.4. Гетеровалентно-стехиометрический изоморфизм в оксидах ЬпСаАЮ4.

I Ч I

2.5. Распределение катионов Ln и Са в оксидах LnCaA

Ь 2.5.1. Методика изучения ближнего порядка катионов

Ln+3 и Са+2.

2.5.2. Локальное упорядочение катионов Ln+3 и Са+2 в оксидах LnCaAlC>4.

2.5.3. Упорядочение катионных пар Ln -Са

2.5.4. Температурная зависимость параметров ближнего порядка.

Глава 3. УСТОЙЧИВОСТЬ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СЛОЖНЫХ

АЛЮМИНАТАХ ЬпСаАЮ4.

3.1. Термическая неустойчивость ЬаСаАЮ4.

3.2. Кристаллохимические аспекты устойчивости оксидов ЬпСаАЮ4.

3.2.1. Фактор толерантности.

3.2.2. Адаптация ионов к кислородным полиэдрам.

3.2.3. Влияние катионного замещения на устойчивость ЬаСаАЮ4.

3.3. Рентгенографическое изучение процесса разложения монокристаллов LaCaA104.

3.3.1. Методика изучения структуры распадающегося оксида.

3.3.2. Микроструктура распадающегося оксида ЬаСаАЮ

3.3.3. Ориентация выделений ЬаАЮз.

3.3.4. Механизм распада ЬаСаАЮ4.

Глава 4. СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТИПА P2/RS В ОКСИДАХ Ln2SrAl207.

4.1. Механизм и кинетика образования La2SrAl207.

4.2. Механизм и кинетика образования Nd2SrAl207 и Sm2SrAl

4.3. Механизм и кинетика образования Gd2SrAl

4.4. Механизм и кинетика образования Ho2SrAl

4.5. Механизм образования Eu2SrAl

4.6. Основные закономерности формирования алюминатов ^ Ln2SrAl207.

Глава 5. ПОЗИЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ В

СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ ТИПА P2/RS НА ПРИМЕРЕ СЛОЖНЫХ АЛЮМИНАТОВ Ln2SrAl207.

5.1. Структура оксидов Ln2SrAl

5.2. Результаты рентгеноструктурного анализа оксидов Ln2SrAl

5.3. Позиционное упорядочение катионов.

5.4. Анизотропия химической связи в координационных полиэдрах.

5.5. Взаимосвязь позиционного упорядочения катионов и устойчивости слоистой структуры.

5.6. Высокотемпературное исследование структуры оксида

Gd2SrAl

5.6.1. Результаты рентгеноструктурного анализа оксида Gd2SrAl207 при температуре 1273 К.

5.6.2. Сравнительный анализ анизотропии теплового расширения в слоистых структурах типа P2/RS и

P/RS.

Глава 6. ИЗОВАЛЕНТНОЕ КАТИОННОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В

СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ TMIAP2/RS.

6.1. Влияние катионного замещение Са2+ —> Sr2+ на устойчивость слоистой структуры оксида La2SrAl

6.1.1. Область существования твердых растворов La2SrbxCaxAl

6.1.2. Результаты рентгеноструктурного анализа твердых растворов La2Sri.xCaxAl207.

6.1.3. Упорядочение катионов в твердых растворах La2Sr,xCaxAl

• 6.1.4. Анизотропия химической связи в координационных полиэдрах в твердых растворах La2Sr!.xCaxAl207.

6.2. Влияние катионного замещение Са2+ -» Si\*\* на устойчивость слоистой структуры оксида La2SrAl2(>7.

6.2.1. Устойчивость твердых растворов Nd2Sri.xCaxAl

6.2.2. Результаты рентгеноструктурного анализа твердых растворов Nd2SrixCaxAl207.

6.2.3. Упорядочение катионов в твердых растворах NtbSr^CaxAbO?.

6.2.4. Анизотропия химической связи в координационных полиэдрах в твердых растворах Nd2Sri.xCaxAl207.

6.3. Сравнения эффекта катионного замещения Са2+ —> Sr2\* в алюминатах Ln2SrAl207 и купратах Ьа2СаСи2Об и Ьа^пЛСигОб+з.

6.4. Эффект катионного замещение Nd3+ —> La3+ в структуре оксида La2SrAl

6.4.1. Твердые растворы в системе La2SrAl207-Nd2SrAl

6.4.2. Распределение катионов в структуре твердых растворов.

6.4.3. Влияние позиционного упорядочения катионов на вид фазовой диаграммы.

Глава 7. НЕИЗОВАЛЕНТНОЕ КАТИОННОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В

СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ ТИПА P/RS и P2/RS.

7.1. Постановка проблемы и выбор объектов исследования.

7.2. Катионное замещение Са2+ —> Y3+ в слоистой структуре оксида УСаАЮ4.

7.2.1. Результаты кристаллохимического исследования твердых растворов Yo^Cau CrxAli-х04-5.

7.2.2. Результаты магнетохимического исследования твердых растворов Y0.9Cai.iCrxAli.xO4.s.

7.2.3. Электропроводность твердых растворов Yi.yCa1+yCrxAl,x04-5 и УСаСгхА1Ьх04.

7.3. Катионное замещение Cr-Ti и La-Sr в слоистой структуре оксида Sr3Ti207.

7.3.1. Результаты кристашюхимического исследования твердых растворов Sr3Ti2-xCrx07s и Sr3.xLaxTi2-xCrx

7.3.2. Спектральное исследование твердых растворов Sr3Ti2.xCrx07^ и Sr3.xLaxTi2.xCrx07.

7.3.3. Результаты магнетохимического исследования твердых растворов Sr3Ti2-xCrx07.s и Sr3.xLaxTi2.xCrx

Глава 8. ПАРАМАГНИТНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ КАТИОНОВ В

СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ ТИПА P/RS. ИССЛЕДОВАНИЕ d-f ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.

8.1. Постановка проблемы и современное состояние вопроса

8.2. Выбор объектов исследования.

8.3. Взаимодействие между парамагнитными атомами церия и хрома.

8.3.1. Состояние атомов церия в матрице твердых

1 растворов YCaCrxAlj.x04.

8.3.2. Магнитные свойства Y09Ce0 jCaA104 и Y0\*CeaiCauAlO4.

8.3.3. Результаты рентгеноструктурного анализа.

8.3.4. Гетеровалентное состояние атомов церия.

8.4. Взаимодействие между парамагнитными атомами неодима и хрома.

8.4.1. Результаты структурного исследования твердых растворов Yi.xNdxCaCryAli.y04 (х, у < 0.1).

8.4.2. Магнетохимическое исследования твердых растворов YixNdxCaA104 и YixNdxCaCryAl iy х, у < 0.1).

8.4.2.1. Твердые растворы Yi.xNdxCaA104.

8.4.2.2. Твердые растворы Y0.9Ndo.iCaAli.xCrx

8.4.2.3. Сравнительный анализ магнитных свойств \* твердых растворов Yo.9Ndo.iCaAli.xCrx04 и

YCaAl,xCrx04.

8.5. Взаимодействие между парамагнитными атомами гадолиния и хрома.

8.5.1. Кристаллохимическое исследование твердых растворов Yi.xGdxCaA104 и Y0.9Gdo.iCaAl1.xCrx

8.5.2. Магнетохимическое исследование твердых растворов Yi.xGdxCaA104 и Yo.9Gdo.iCaAli-xCrx04.

8.5.2.1. Результаты магнетохимического исследования твердых растворов YbxGdxCaA

8.5.2.2. Результаты магнетохимического исследования твердых растворов

Yo.yGdo. 1 CaAl i -xCrx

8.5.3. Обменные взаимодействия Gd-O-Сг.