

© Исаева А. С., Кожина И. И., Тойкка А. М., Зверева И. А.

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

*Санкт-Петербургский государственный университет, СПб, Россия, 199034,
Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*

Исследованы процессы фазообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$ в области температур 1200–1500 °С. Приведены структурные характеристики соединений, известных в исследуемой системе. Установлено, что формирование твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ протекает через образование соединений LaAlO_3 , LaSrAlO_4 , SrAl_2O_4 и SrHo_2O_4 . При росте содержания гольмия, а также при увеличении температуры происходит переход от механизма, в котором лимитирующей стадией является взаимодействие LaAlO_3 и LaSrAlO_4 , к механизму, в котором определяющими являются взаимодействия SrAl_2O_4 с Ho_2O_3 и SrHo_2O_4 с Al_2O_3 .

Введение. В настоящее время все большее внимание уделяется исследованию твердых растворов в сложных оксидных системах, содержащих редкоземельные элементы, в связи с широкими потенциальными возможностями их применения в электронной технике. Твердые растворы на основе алюминатов РЗЭ и ЩЗЭ также относятся к числу перспективных материалов для создания высокотемпературной керамики, обладающей высокой механической и термической устойчивостью, поэтому исследование процессов фазообразования в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}'_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$ представляет не только фундаментальный, но и практический интерес.

В данной работе представлены результаты исследования процессов фазообразования в частном разрезе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$.

Сложные оксиды $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ являются крайними членами ряда алюминатов $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ [1], кристаллизующихся в структурном типе $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [2]. Соединения $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ относятся к перовскитоподобным слоистым фазам, построенным по блочному принципу путем чередования слоев структуры перовскита (P) и фрагментов структуры каменной соли (RS) в последовательности P_2/RS . В структуре $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Ho}$) установлено упорядочение катионов Ln^{3+} и Sr^{2+} , которые заселяют две структурные позиции (9-координированное состояние в слое P и 12-координированное состояние в слое RS). Распределение по неэквивалентным позициям зависит от природы атомов РЗЭ: в ряду $\text{La} - \text{Ho}$ происходит переход от почти статистически беспорядочного распределения катионов La^{3+} и Sr^{2+} в $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ к упорядоченному распределению с преимущественной заселенностью катионами Ho^{3+} слоя со структурой каменной соли в оксиде $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ [1, 3].

Структурно-химический механизм образования оксидов $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ изучался в работах [4–6]. Установлено, что синтез соединений со структурой P_2/RS идет через образование фаз с более простыми структурными типами P и P/RS , если эти фазы устойчивы при температуре синтеза. Это характерно для $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$), где промежуточными продуктами являются соединения LnAlO_3 (P) и LnSrAlO_4 (P/RS). Механизм образования $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) вследствие неустойчивости фазы LnAlO_3 при температуре синтеза идет через взаимодействие SrAl_2O_4 и Ln_2O_3 . Для соединений первой половины ряда $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) скорость реакции синтеза от La до Sm возрастает, температура синтеза уменьшается, что свидетельствует о большей реакционной способности LnAlO_3 и LnSrAlO_4 в случае Nd и Sm по сравнению с La -содержащими алюминатами. В ряду $\text{Gd} - \text{Ho}$ скорость синтеза $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ уменьшается, а температура синтеза увеличивается.

Механизм образования твердых растворов типа $(\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ был впервые исследован в системе $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ [7]. Показано, что он определяется содержанием неодима и температурой.

Исходные компоненты системы $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ по сравнению с компонентами системы $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ различаются между собой кинетикой образования. Так, образование $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ начинается только при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ уже при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, хотя синтез промежуточных соединений LnAlO_3 и LnSrAlO_4 начинается при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ для обеих систем. Можно предположить, что из-за разницы в температурах синтеза механизм образования твердого раствора в системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ будет иным, чем в системе $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, и это позволит более точно выявить влияние природы РЗЭ на механизм синтеза твердых растворов $(\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и его возможную зависимость от содержания гольмия и температуры.

Экспериментальная часть. Изучение фазообразования в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$ осуществляли методом изотермического «отжига-закалки» в интервале температур $1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции



В качестве исходных реагентов использовали карбонат стронция квалификации «осч» 7-2 (ТУ 6-09-01-659-91), оксиды лантана и гольмия (содержанием основного компонента 99.95 и 99.99 % соответственно) и тонкодисперсный оксид алюминия (Johnson Matthey 99.99 %, 1–15 мкм), содержащий некоторое количество γ -модификации. Шихту, приготовленную исходя из стехиометрического соотношения исходных компонентов по (1), прессовали в таблетки массой 0.5 г и диаметром 0.7 см. Обжиг образцов проводили в силитовой печи, контроль температуры осуществляли платино-родиевой термопарой. Изотермический режим термообработки обеспечивали с точностью $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью программного терморегулятора ТП-403.

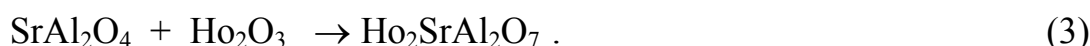
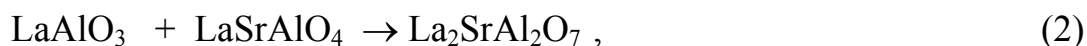
Фазовый состав и последовательность фазовых превращений контролировали рентгенографически, съемку проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение) в интервале углов $2\theta = 6\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$. Дифрактограммы однофаз-

ных твердых растворов и ряда образцов реакционной смеси были сняты на дифрактометре Philips Analytical X-ray PW3020 в интервале углов 2θ , равном $5\text{--}110^\circ\text{C}$. На рис. 1 и 2 представлены дифрактограммы продуктов 5-часового обжига при температуре 1300°C реакционных смесей, исходный состав которых соответствует стехиометрии твердых растворов $(\text{La}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $(\text{La}_{0.3}\text{Ho}_{0.7})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, и стехиометрии однофазного твердого раствора $(\text{La}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, полученного в результате 30 ч обжига при температуре 1450°C .

Обсуждение результатов. При анализе фазового состава учитывалось многообразие соединений, известных в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$, структурные характеристики которых приведены в табл. 1. Фазовый состав продукта, полученного после термообработки реакционной смеси, в зависимости от времени и температуры для трех твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ представлен в табл. 2.

Анализ данных таблицы позволяет выделить следующие основные результаты.

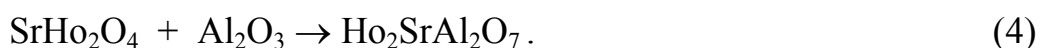
Температура синтеза 1200°C . В течение первых 1–5 ч образуются промежуточные соединения LaAlO_3 , LaSrAlO_4 и SrAl_2O_4 . В результате длительного обжига в течение 10–24 ч при содержании гольмия $x = 0.5$ и 0.7 образуются в небольшом количестве $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и следы $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. Процесс образования этих индивидуальных соединений происходит в I и II частных разрезах тройных систем, которые являются составными частями системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3) в соответствии с промежуточными реакциями



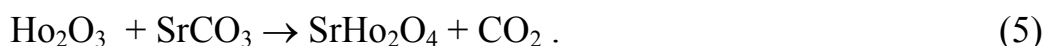
В этих же условиях при малом содержании гольмия ($x = 0.3$) сложный оксид $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ не фиксируется даже в следовых количествах, в то время как $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ обнаруживается в заметном количестве. Кроме того, наблюдаются рефлексы, которые могут быть отнесены к фазе SrAl_4O_7 или, вероятно, к твер-

дому раствору $\text{SrAl}_{4-x}\text{Ho}_x\text{O}_7$. О возможности замещения алюминия гольмием свидетельствует существование изоструктурных соединений SrAl_2O_4 и SrHo_2O_4 , а также интерлантаноида LaHoO_3 , изоструктурного LaAlO_3 . Кроме того, гольмий имеет малый ионный радиус, для шестикоординированного состояния $R_{\text{Ho}^{3+}} = 0.901 \text{ \AA}$, $R_{\text{Al}^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$ [8]. Однако в структуре SrAl_4O_7 ионы алюминия находятся в тетраэдрическом окружении, поэтому замещение Al атомами гольмия невыгодно. Неудавшиеся попытки синтеза твердых растворов $\text{SrAl}_{4-x}\text{Ho}_x\text{O}_7$ подтвердили это.

Температура синтеза $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. В реакционной смеси, обогащенной лантаном ($x = 0.3$), уже после 1 ч прокаливания в следовых количествах появляется фаза со структурой P_2/RS в виде индивидуального соединения $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, а в случае эквимольного содержания La и Ho ($x = 0.5$) – в виде твердого раствора $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. В смеси, обогащенной гольмием, фаза со структурой P_2/RS образуется только после 3 ч прокаливания. При проведении термообработки в течение 5 и 10 ч в небольшом количестве был обнаружен гольмиат стронция SrHo_2O_4 , кристаллизующийся в структурном типе шпинели. Это свидетельствует о том, что синтез $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ также протекает через промежуточную стадию



Факт взаимодействия SrHo_2O_4 и исходного оксида алюминия с образованием $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ был подтвержден независимым синтезом, согласно реакции (4), в III частном разрезе исследуемой системы (рис. 3, б). Оксид SrHo_2O_4 был предварительно синтезирован при температуре $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ по реакции



Установлено, что процесс образования $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ при использовании в качестве реагентов SrHo_2O_4 и Al_2O_3 протекает при более низкой температуре ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$), чем при использовании исходных компонентов по реакции (1).

Температура синтеза $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Наблюдается более интенсивное протекание реакции, т.е. при всех концентрациях гольмия уже через 1 ч происхо-

дит образование фазы со структурой P_2/RS . Однако в этом случае имеет место существенное влияние исходного состава реагентов. Так, при малом содержании гольмия образуется соединение $La_2SrAl_2O_7$, при эквимольном соотношении лантана и гольмия формируется твердый раствор изоморфного замещения $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$, а при $x = 0.7$ образуется твердый раствор, близкий по составу к соединению $Ho_2SrAl_2O_7$. Твердые растворы со структурой P_2/RS появляются через 3 ч для $x = 0.7$ и через 5 ч для $x = 0.3$. Однофазные образцы твердых растворов указанных составов получают после 10 ч прокаливания.

Температура синтеза 1500 °С. Через 5 ч в реакционной смеси преобладает фаза твердого раствора и наблюдаются незначительные примеси соединений Ho_2O_3 и $SrAl_2O_4$.

Непрерывный ряд твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ для $0 \leq x \leq 1$ был получен путем прокаливания при температуре 1450 °С в течение 30 ч. Длительное прокаливание необходимо для достижения равновесного распределения катионов РЗЭ по структурным позициям. На дифрактограмме твердого раствора $(La_{0.5}Ho_{0.5})_2SrAl_2O_7$ (рис. 2) все максимумы соответствуют рефлексам структурного типа $Sr_3Ti_2O_7$, в котором кристаллизуются сложные алюминаты $Ln_2SrAl_2O_7$. Об образовании непрерывного ряда твердых растворов свидетельствует монотонный характер изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от содержания гольмия (рис. 4).

Исследование процессов фазообразования в псевдобинарном разрезе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ системы $La_2O_3-Ho_2O_3-SrO-Al_2O_3$ позволяет выявить структурно-химический механизм образования твердых растворов со структурой P_2/RS . Присутствие соединений $LaAlO_3$ и $LaSrAlO_4$ в реакционной смеси при всех температурах синтеза свидетельствует о том, что процесс образования твердых растворов протекает через промежуточную стадию по реакции (2). Именно такой механизм образования характерен для начала ряда лантаноидов $Ln_2SrAl_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm$) [4, 5]. То, что в реакционной смеси наряду с $LaAlO_3$ и $LaSrAlO_4$ присутствует также Ho_2O_3 и $SrAl_2O_4$, указывает на протекание

реакции (3), которая является лимитирующей при синтезе $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ второй половины ряда лантаноидов начиная с гадолиния [6].

По характеру дифрактограмм реакционной смеси, когда твердый раствор только формируется, судить о его составе (о соотношении La и Ho) весьма затруднительно, но можно выделить следующую закономерность: образование твердых растворов, близких по составу к индивидуальным соединениям $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, фиксируется наилучшим образом при значительном различии в содержании лантана и гольмия.

Оценка состава твердого раствора в реакционной смеси была проведена путем сравнения параметров элементарной ячейки перовскитоподобной слоистой фазы типа P_2/RS в реакционной смеси (табл. 3) и в однофазных твердых растворах (рис. 4). При анализе данных табл. 3 можно отметить следующее: 1) в продукте из реакционной смеси, соответствующей твердому раствору $(\text{La}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, после 5 ч синтеза обнаруживается твердый раствор, близкий по составу $(\text{La}_{0.77}\text{Ho}_{0.23})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$; 2) в продукте, полученном из реакционной смеси, соответствующей твердому раствору $(\text{La}_{0.3}\text{Ho}_{0.7})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, – раствор, близкий по составу $(\text{La}_{0.2}\text{Ho}_{0.8})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$; 3) фаза со структурой перовскита представляет собой индивидуальное соединение LaAlO_3 , в матрице которого не наблюдается изоморфного замещения лантана на гольмий.

Образование твердых растворов, близких по составу $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, наблюдается при более низкой температуре (1300 °C), чем температура образования $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (1400 °C). При этом оксид La_2O_3 исчезает из реакционной смеси достаточно быстро, образуя LaAlO_3 и LaSrAlO_4 , а оксид Ho_2O_3 присутствует в реакционной смеси вплоть до образования однофазных твердых растворов. Это связано с более медленным протеканием реакции образования гольмий содержащего оксида и медленным вхождением атомов гольмия в матрицу твердого раствора.

Тот факт, что твердые растворы $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ в отличие от $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ образуются, хотя и в незначительной степени по реакции (4)

с участием SrHo_2O_4 , объяснить достаточно трудно. Возможно, различия обусловлены более быстрым протеканием реакции образования как чистого соединения $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, так и неодимсодержащих твердых растворов, тогда как за короткое время синтеза оксид SrHo_2O_4 не образуется. В любом случае более существенные различия в природе катионов La^{+3} и Ho^{+3} , нежели пары Nd^{+3} и Ho^{+3} , вносят специфику в механизм образования растворов $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$.

Заключение. В результате проведенного исследования установлено, что в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$ появление зародышей фаз перовскитоподобной слоистой структуры типа P_2/RS происходит при 1200 °С. Твердые растворы $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ без заметных примесей образуются при температуре 1400 °С и выше в течение 24–40 ч.

Образование твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ протекает через промежуточные соединения LaAlO_3 , LaSrAlO_4 , SrAl_2O_4 и SrHo_2O_4 . В исходной реакционной смеси, обогащенной лантаном, в интервале температур синтеза 1200–1500 °С сначала появляется индивидуальное соединение $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, а затем путем изоморфного замещения атомов лантана атомами гольмия происходит образование твердых растворов со слоистой структурой P_2/RS . При образовании твердых растворов, обогащенных гольмием, при высоких температурах атомы гольмия также входят в уже существующую матрицу твердого раствора, изменяя его состав. Такое направление процесса «замещения» вполне согласуется с фактом стабилизации слоистой структуры P_2/RS в ряду La--Ho ранее обнаруженным в ходе структурных исследований оксидов $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (04-03-32176) и программы «Университеты России» (УР.06.01.317).

Список литературы

1. Zvereva I., Smirnov Yu., Gusarov V., Popova V., Choisnet J. Complex aluminates $\text{RE}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (RE = La, Nd, Sm-Ho): cation ordering and stability of the double perovskite slab-rock salt layer P_2/RS intergrowth // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. N 2. P. 343–349.
2. Ruddlesden S. N., Popper P. The compounds $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure // *Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. N 1. P. 54–55.
3. Зверева И. А., Смирнов Ю. Е., Ваганов Д. А., Шуане Ж. Распределение катионов и межатомные взаимодействия в оксидах с гетеровалентным изоморфизмом атомов. II Сложные алюминаты $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd) // *ЖОХ.* 2000. Т. 70. № 12. С. 1957–1962.
4. Зверева И. А., Попова В. Ф., Ваганов Д. А., Тойкка А. М., Гусаров В. В. Кинетика образования фаз Руддлесдена-Поппера. I. Механизм формирования $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ // *ЖОХ.* 2001. Т. 71. № 8. С. 1254–1258.
5. Зверева И. А., Попова В. Ф., Пылкина Н. С., Гусаров В. В. Кинетика образования фаз Руддлесдена-Поппера. II. Механизм формирования $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ // *ЖОХ.* 2003. Т. 73. № 1. С. 47–52.
6. Зверева И. А., Попова В. Ф., Миссюль А. Б., Тойкка А. М., Гусаров В. В. Кинетика образования фаз Руддлесдена-Поппера. III. Механизм формирования $\text{Gd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ // *ЖОХ.* 2003. Т. 73. № 5. С. 724–728.
7. Миссюль А. Б., Марченко Е. М., Попова В. Ф., Зверева И. А. Механизм и кинетика образования твердых растворов в системе $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ // *Физ. и хим. стекла.* 2003. Т. 29. № 6. С. 839–844.
8. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides // *Acta Crystallogr. A.* 1976. V. 32. N 5. P. 751–766.

9. *Primak W., Kaufman H., Ward R.* X-ray diffraction studies of systems involved in the preparation of alkaline earth sulfide and selenide phosphors // *J. Amer. Chem. Soc.* 1948. V. 70. N 12. P. 2043–2046.
10. *Oetzel M., Heger G.* Laboratory X-ray powder diffraction: a comparison of different geometries with special attention to the usage of the CuKalpha doublet // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. V. 32. N 4. P. 799–807.
11. *Aldebert P., Traverse J. P.* Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de La_2O_3 et Nd_2O_3 // *Mater. Res. Bull.* 1979. V. 14. N 3. P. 303–323.
12. *Bartos A., Lieb K. P., Uhrmacher M., Wiarda D.* Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy // *Acta Crystallogr. B.* 1993. V. 49. N 1. P. 165–169.
13. *Schulze A. R., Mueller-Buschbaum H.* Zur Struktur von monoklinem SrAl_2O_4 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981. Bd 475. N 4. S. 205–210.
14. *Lindop A. J., Goodwin D. W.* The refined structure of $\text{SrO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr. B.* 1972. V. 28. N 8. P. 2625.
15. *Chakoumakos B. C., Lager B. C., Fernandez G. A., Baca J. A.* Refinement of the structures of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and the hydrogarnet $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{D}_4)_3$ by Rietveld analysis of neutron powder diffraction data // *Acta Crystallogr. C.* 1992. V. 48. N 3. P. 414–419.
16. *Lindop A. J., Matthews C., Goodwin D. W.* The refined structure of $\text{SrO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr. B.* 1975. V. 31. N 12. P. 2940–2942.
17. *Yamaguchi O., Narai A., Shimizu K.* New compound in the system $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. N 2. P. 36–38.
18. *Appendino P.* Equilibres a l'etat solide dans le systeme oxyde de strontium – oxyde de barium-alumine // *Rev. Intern. Hautes Temper. Refract.* 1972. V. 9. N 3. P. 297–302.

19. *Невский Н. Н., Глассер Л. Д., Илюхин В. В., Белов Н. В.* Кристаллическая структура простейшего алюмината стронция с трехмерным каркасом // ДАН. 1978. Т. 241. № 4. С. 821–824.
20. *Howard C. J., Kennedy B. J., Chakoumakos B. C.* Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition // J. Phys.: Condense Matter. 2000. V. 12. N 4. P. 349–365.
21. *Fava J., Oudalov Y. P., Reau J.-M., Le Flem G., Hagemuller P.* // Sur une nouvelle famille d'alluminates double de strontium ou d'euporium divalent et de terres rares // Compt. Rend. Acad. Sci. 1972. V. C274. N 8. P. 1837–1839.
22. *Лопато Л. М., Павликов В. Н., Лугин Л. И.* Новые соединения в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ // ЖНХ. 1969. Т. 14. № 3. С. 861–862.
23. *Schulze A. R., Mueller-Buschbaum H.* Darstellung und Untersuchung der metastabilen Verbindung $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. Bd 471. N 12. S. 59–63.
24. *Hammann J.* Etude par diffraction de neutrons a 0.31K de la structure antiferromagnetique des grenats d'aluminium-terbium et d'aluminium-holmium // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. N 9. P. 1853–1856.
25. *Hammann J., Ocio M.* Etude par diffraction neutronique a 0.4K de la Perovskite d'aluminium et d'holmium // Acta Crystallogr. A. 1977. V. 33. N 6. P. 975–978.
26. *Levin A. A.* Crystal structure of holmium aluminate HoAlO_3 // Kristallografiya 1992. V. 37. N 6. P. 1020–1021.
27. *Thomas L., Roy B., Roy R.* New rare earth – alkaline earth oxide compounds // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. N 5. P. 1243–1248.

Таблица 1
Соединения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Al}_2\text{O}_3$ и их структурные характеристики

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Литература
SrO	$Fm\bar{3}m$	$a=5.160 \text{ \AA}$; $Z=4$	[9]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$P\bar{3}c$	$a=4.758$, $c=12.991 \text{ \AA}$; $Z=6$	[10]
La_2O_3	$P321$	$a=3.9373$, $c=6.1299 \text{ \AA}$; $Z=1$	[11]
Ho_2O_3	$Ia\bar{3}$	$a=10.58 \text{ \AA}$; $Z=16$	[12]
SrAl_2O_4	$P2_1$	$a=8.4424$, $b=8.8221$, $c=5.1607 \text{ \AA}$; $\beta=93.415$; $Z=4$	[13]
SrAl_4O_7	$C2/c$	$a=13.039$, $b=9.011$, $c=5.536 \text{ \AA}$; $\beta=106.2$; $Z=4$	[14]
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$Pa\bar{3}$	$a=15.8440 \text{ \AA}$; $Z=4$	[15]
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	$P6_3/mmc$	$a=5.585$, $c=22.07 \text{ \AA}$; $Z=2$	[16]
$\text{Sr}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	$I43d$	$a=12.325$; $Z=2$	[17]
$\alpha\text{-Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$		Устойчив выше $1575 \text{ }^\circ\text{C}$	[18]
$\beta\text{-Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$		Устойчив при $1125\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$	[18]
$\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}$	$P3$	$a=17.91$, $c=7.16 \text{ \AA}$; $Z=3$	[19]
LaAlO_3	$P3m$	$a=5.364$, $c=13.11 \text{ \AA}$	[20]
LaSrAlO_4	$I4/mmm$	$a=3.755$, $c=12.62 \text{ \AA}$; $Z=2$	[21]
$\text{La}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$	$Fm\bar{3}m$	$a=5.160 \text{ \AA}$; $Z=4$	[22]
$\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$	Cc	$a=11.657$, $b=7.34$, $c=13.471 \text{ \AA}$; $\beta=115.6$; $Z=4$	[23]
$\text{Ho}_3\text{Al}_{15}\text{O}_{12}$	$Ia\bar{3}d$	$a=10.392 \text{ \AA}$; $Z=8$	[24]
HoAlO_3	$Pbnm$	$a=5.1811$, $b=5.3729$, $c=7.3741 \text{ \AA}$; $Z=4$	[25, 26]
SrHo_2O_4	$P2_1$	$a=9.75$, $b=11.6$, $c=3.47 \text{ \AA}$; $\beta=90.4$; $Z=4$	[27]
$\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$	$I4/mmm$	$a=3.7712$, $c=20.197 \text{ \AA}$	[1, 3]
$\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$	$I4/mmm$	$a=3.7090$, $c=19.448 \text{ \AA}$	[1]

Таблица 2
Состав реакционной смеси в зависимости от времени и температуры прокаливания

Режим термообработки		Фазовый состав образцов после термообработки		
T, °C	Время, ч	Содержание Ho (x), мол. дол.		
		0.3	0.5	0.7
1200	1	Исходные компоненты, LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄		
	3–5	LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄ , Ho ₂ O ₃		
	10–24	LaAlO ₃ , La ₂ SrAl ₂ O ₇ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₄ O ₇ (следы)	LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄ , Ho ₂ O ₃ , SrHo ₂ O ₄ , La ₂ SrAl ₂ O ₇ ,	LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄ , Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ (следы)
1300	1	LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄ , Ho ₂ O ₃ , La ₂ SrAl ₂ O ₇	LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄ , Ho ₂ O ₃ , Ln ₂ SrAl ₂ O ₇	LaAlO ₃ , Ho ₂ O ₃ , LaSrAlO ₄ (следы), SrAl ₂ O ₄
	3	LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄ , La ₂ SrAl ₂ O ₇	Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄ LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ln ₂ SrAl ₂ O ₇	
	5		Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄ , SrHo ₂ O ₄	
	10	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , Ho ₂ O ₃ , LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄ , SrHo ₂ O ₄	
	24	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄	LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄ SrHo ₂ O ₄	
1400	1	La ₂ SrAl ₂ O ₇ , LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄ , Ho ₂ O ₃	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , SrAl ₂ O ₄ , Ho ₂ O ₃	Ho ₂ SrAl ₂ O ₇ , LaAlO ₃ , LaSrAlO ₄ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄
	3			Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄
	5	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ (следы), Ho ₂ O ₃ , SrAl ₂ O ₄		
	10–24	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇		
1500	5	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇ , Ho ₂ O ₃ (следы), SrAl ₂ O ₄		
	10–24	Ln ₂ SrAl ₂ O ₇		

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек фаз со слоистой структурой типа P_2/RS и структурой перовскита в реакционной смеси после 5 ч прокаливания при 1300 °С и твердых растворов в зависимости от концентрации

Содержание Ho в твердом растворе	Параметр c (Å) для структуры P_2/RS		Содержание Ho в фазе со структурой P_2/RS в реак- ционной смеси	Параметр a (Å) для структуры P	
	Реакционная смесь	Твердый раствор		Реакционная смесь	LaAlO ₃
0.3	20.109	20.065	0.23	3.790	3.79
0.7	19.622	19.733	0.80	3.791	

Импульсы

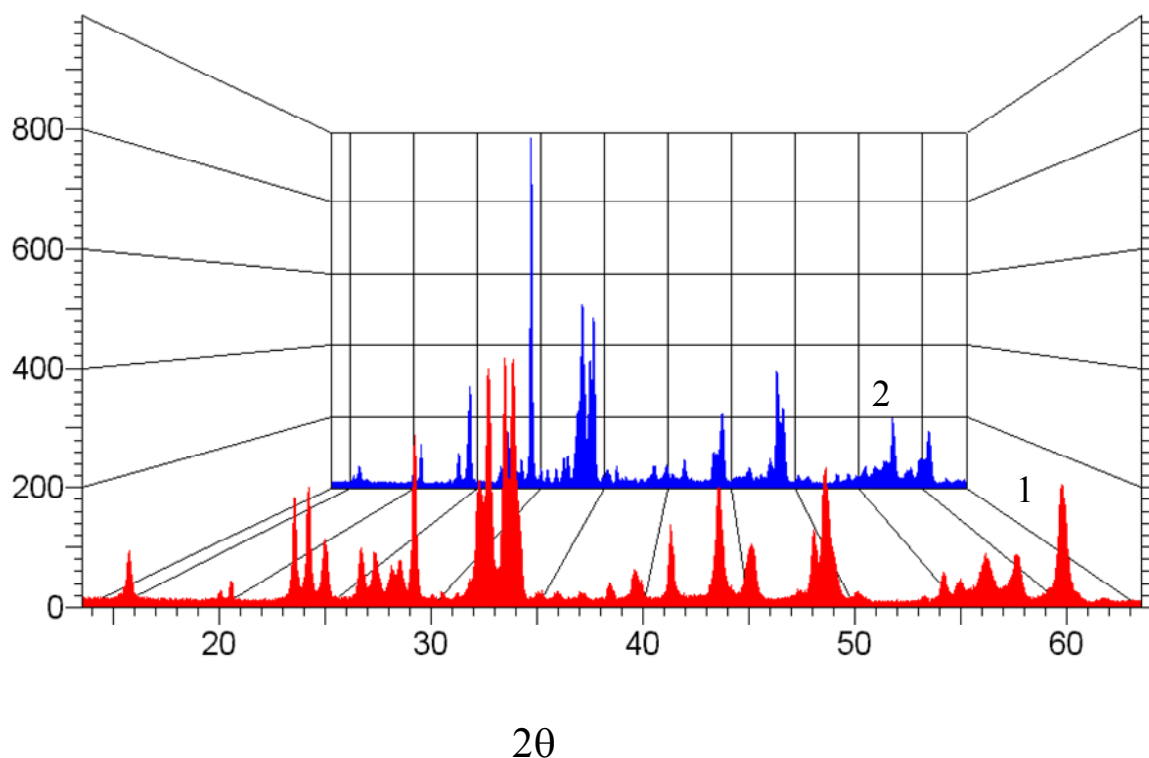


Рис. 1. Дифрактограммы реакционной смеси, исходный состав которой соответствует стехиометрии твердых растворов $(La_{0.7}Ho_{0.3})_2SrAl_2O_7$ (1) и $(La_{0.3}Ho_{0.7})_2SrAl_2O_7$ (2), после 5 ч обжига при температуре 1300 °С.

Импульсы

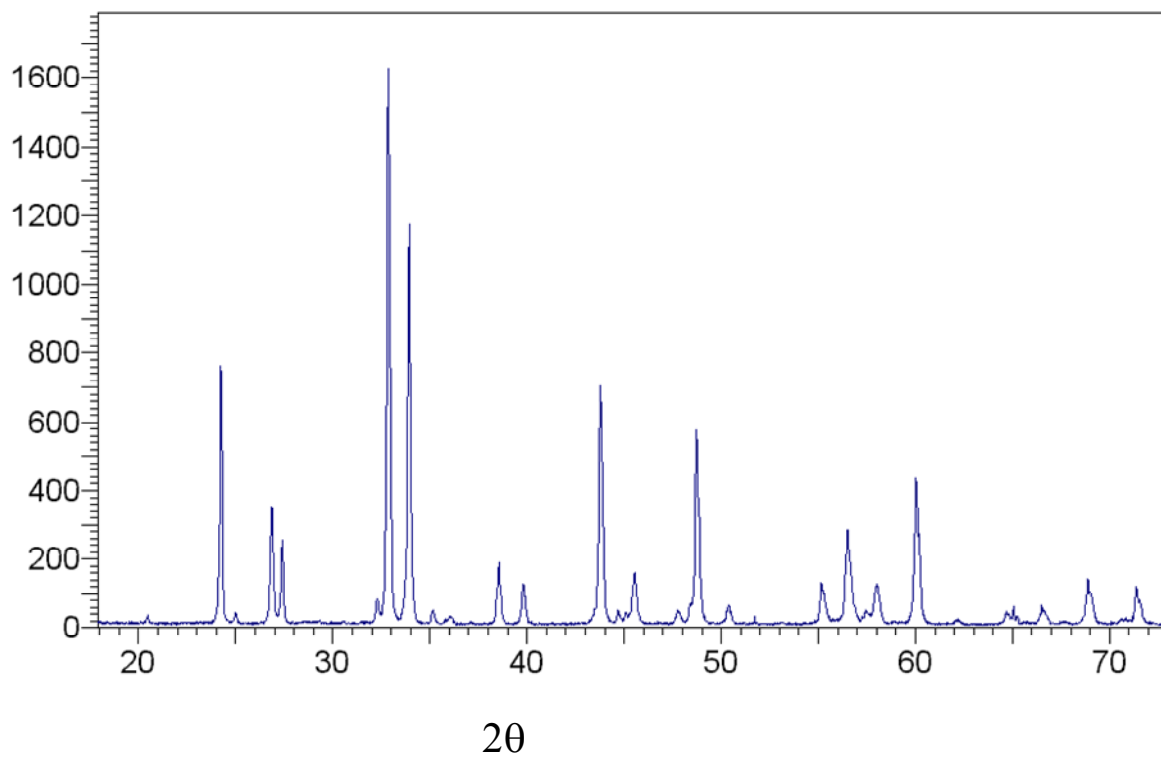


Рис. 2. Диффрактограмма твердого раствора $(\text{La}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ после 30 ч обжига при температуре 1450 °С.

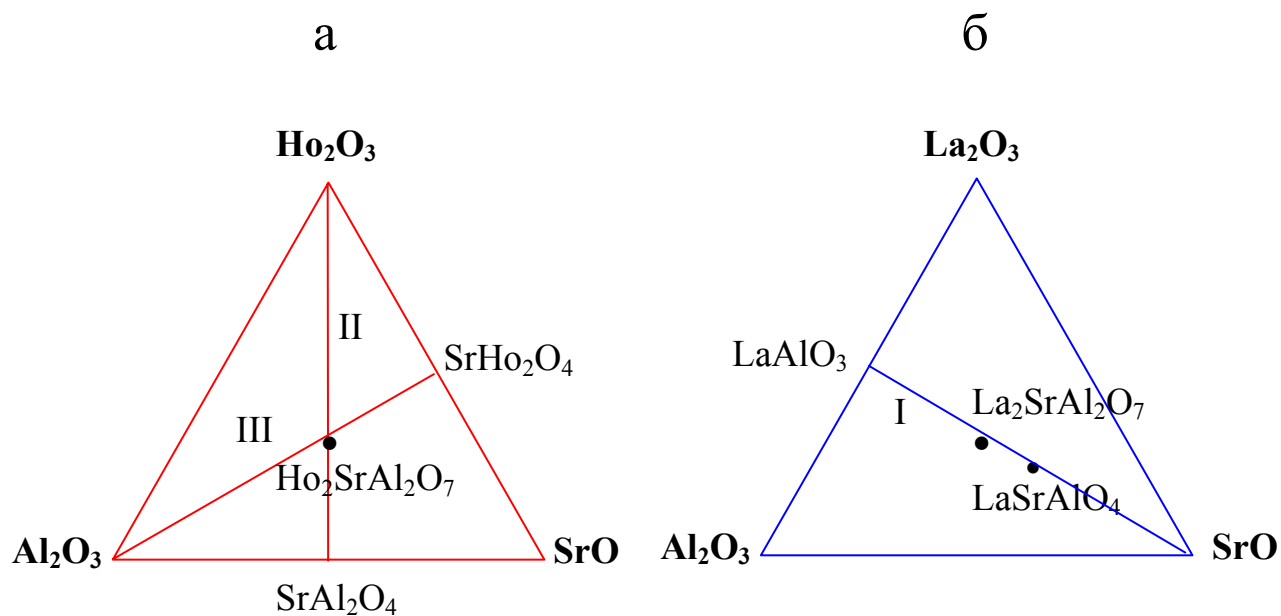


Рис. 3. Частные разрезы систем Ho₂O₃-SrO-Al₂O₃ (а) и La₂O₃-SrO-Al₂O₃ (б), в которых происходят промежуточные реакции формирования слоистой структуры типа P₂/RS при синтезе твердых растворов (La_xHo_{1-x})₂SrAl₂O₇.

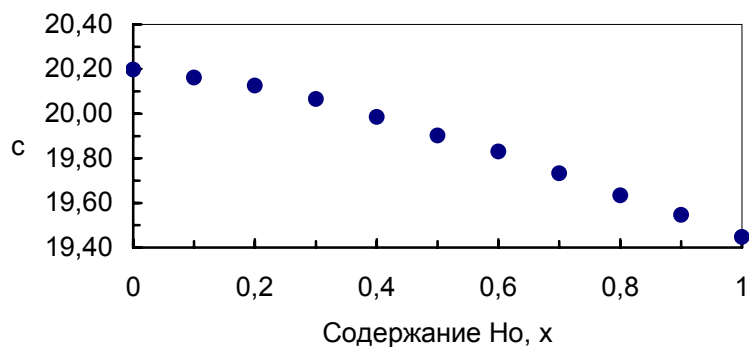


Рис. 4. Параметр *c* (Å) элементарной ячейки твердых растворов (La_xHo_{1-x})₂SrAl₂O₇ в зависимости от содержания гольмия.