

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

АНТИПИН АЛЕКСАНДР МАКСИМОВИЧ

СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ

$Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$), Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$)

И ЛЕГИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Алексеева О.А.

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	11
1.1. Редкоземельные молибдаты системы $Ln_2O_3 - MoO_3$	11
1.1.1. Фазообразование и структура соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$	13
1.1.2. Полиморфизм и строение оксимолибдатов Ln_2MoO_6	19
1.2. Физические свойства редкоземельных молибдатов.....	27
1.2.1. Электрофизические свойства соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$	29
1.2.2. Физические свойства Ln_2MoO_6	38
1.3. Выводы из литературных данных и постановка задачи	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1. Исследования методами электронной микроскопии.....	45
2.1.1. Растровая электронная микроскопия	46
2.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия	49
2.2. Масс-спектрометрия в индуктивно связанной плазме.....	51
2.3. Прецизионные рентгеноструктурные исследования при комнатной температуре.....	53
2.4. Прецизионные рентгеноструктурные исследования при низких температурах.....	62
2.5. Структурные исследования с использованием синхротронного излучения	76
2.5.1. Прецизионные дифракционные исследования	77
2.5.2. Исследования методами EXAFS- и XANES- спектроскопии	80
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$)	84
3.1. Монокристаллы $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$	84

3.2. Монокристаллы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, легированные ванадием, вольфрамом, свинцом, кальцием	102
3.3. Обобщение полученных результатов	128
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА $Ln_2\text{MoO}_6$ ($Ln = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}$).....	130
4.1. Монокристаллы Nd_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и La_2MoO_6	130
4.2. Монокристаллы La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и Nd_2MoO_6 , легированные магнием...	144
4.3. Обобщение полученных результатов	153
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	155
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ..	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В настоящее время растёт потребность в полифункциональных материалах для высокотехнологичных отраслей. К их числу относятся редкоземельные молибдаты – обширный класс соединений, который привлекает внимание исследователей всего мира с конца XX века. Фундаментальный интерес связан с разработкой новых и оптимизацией существующих методов получения этих материалов, изучением фазообразования и строения фаз. Практический интерес непосредственно связан с перспективами использования проводящих, оптических, люминесцентных, сегнето- и пьезоэлектрических свойств.

Молибдаты редкоземельных элементов образуются в системе оксидов $Ln_2O_3 - MoO_3$ ($Ln = La - Lu$) и в зависимости от соотношения оксидов обладают различной структурой и свойствами. Многие соединения этой системы, полученные в области 25-50 мол. % Ln_2O_3 , обладают полифункциональными свойствами. Так, например, известны соединения $Gd_2(MoO_4)_3$ обладающие сегнетоэлектрическими и люминесцентными свойствами; оксимолибдаты состава Ln_2MoO_6 со сложным полиморфизмом, высокой химической стойкостью, люминесцентными, электрофизическими свойствами; фазы Хуберта – группа соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ со смешанной электронно-ионной проводимостью и другие. Из литературных данных известно, что различные изо- и гетеровалентные замещения в редкоземельных молибдатах могут приводить к изменению их структуры и свойств.

Поиск новых функциональных материалов на основе соединений системы $Ln_2O_3 - MoO_3$ ($Ln = La-Lu$) и их всестороннее исследование вносят существенный вклад в развитие современного материаловедения и физики твёрдого тела. Химический состав, строение и структурная обусловленность физических свойств этих соединений отличаются и в каждом конкретном случае требуют детального рассмотрения для установления закономерных связей между структурой и их физическими свойствами.

Цель настоящей работы – установление особенностей строения монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, и легированных соединений на их основе – $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{V}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$, моноклинной модификации монокристаллов Nd_2MoO_6 , тетрагональных модификаций монокристаллов La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 , Nd_2MoO_6 и легированных магнием соединений на их основе; выявление закономерных связей между их химическим составом и атомной структурой.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- с использованием рентгеновского и синхротронного излучения провести при различных температурах дифракционные исследования структуры монокристаллов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и легированных на их основе соединений;
- проанализировать строение монокристаллов с учётом данных, полученных методами электронной микроскопии, масс-спектрометрии, XANES- и EXAFS-спектроскопии;
- исследовать влияние изо- и гетеровалентных замещений катионов $\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ и Mo на детали атомного строения на основе проведенных комплексных исследований.

Научная новизна. В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование строения монокристаллов двух семейств соединений Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). С использованием комплементарных методов химического, электронного и синхротронного анализа уточнены детали строения монокристаллов. Впервые для соединений семейства $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ экспериментально доказан факт частичного взаимозамещения катионов в позициях редкоземельных металлов и молибдена, расщепления основных позиций атомов кислорода и присутствия в структуре атомов избыточного междузельного кислорода. Впервые на монокристаллах изучено влияние легирующих примесей

Pb, W, V, Ca на кристаллическую структуру соединения $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. Получены новые сведения о полиморфных модификациях оксимолибдатов Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$). Установлена возможность существования при комнатной температуре двух тетрагональных фаз Nd_2MoO_6 : высокотемпературной centrosymmetricной $I4_1/acd$ в метастабильном состоянии и нецентросимметричной $I-4c2$. Понижение симметрии при понижении температуры происходит за счёт смещения кислородных позиций при сохранении относительных положений катионов структуры. Впервые изучено строение монокристаллов низкотемпературной моноклинной модификации Nd_2MoO_6 и строение тетрагональных оксимолибдатов Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$), легированных магнием. Показано, что частичное замещение атомов Mo^{6+} атомами Mg^{2+} приводит к разупорядочению кислородных позиций и уменьшению их заселенности.

Практическая значимость. В результате комплексного исследования монокристаллов двух семейств соединений редкоземельных молибдатов Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) и $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$) получены новые экспериментальные данные об их строении и строении легированных соединений на их основе. Структурная информация для всех изученных кристаллических материалов депонирована в международную базу данных неорганических структур (ICSD/CCDC). Полученные результаты могут быть использованы научными коллективами для совершенствования методики направленного синтеза монокристаллов системы оксидов $Ln_2O_3 - MoO_3$ с заданными физическими свойствами, а также для развития фундаментальных исследований редкоземельных молибдатов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Атомное строение монокристаллов двух семейств $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) и легированных Pb, W, V, Ca или Mg соединений на их основе.
2. В структурах монокристаллов $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ имеет место частичное взаимозамещение катионов в позициях Nd (Pr) и Mo, расщепление позиций атомов кислорода и присутствие в октаэдрических полостях флюоритоподобной структуры избыточного кислорода.
3. Атомы кальция или свинца в легированных этими элементами монокристаллах $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ частично замещают атомы неодима, а атомы ванадия или вольфрама – атомы молибдена. Введение примесей ванадия, кальция и свинца влияет на концентрацию избыточного кислорода в структуре.
4. Монокристаллы Nd_2MoO_6 в зависимости от температуры синтеза могут существовать при комнатной температуре в низкотемпературной моноклинной, пр. гр. $I2/c$ или в метастабильной высокотемпературной тетрагональной фазе, пр. гр. $I4_1/acd$.
5. Монокристаллы La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 , существующие при высокой температуре в centrosymmetric пр. гр. $I4_1/acd$, при комнатной температуре соответствуют неcentrosymmetric пр. гр. $I-4c2$. Понижение симметрии происходит за счёт смещения кислородных позиций при сохранении относительных положений катионов структуры.
6. В легированных магнием соединениях Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) атомы примеси частично замещают в структурах атомы молибдена и находятся вблизи его основных позиций. Внедрение в структуру атомов магния приводит к расщеплению основных редкоземельных и кислородных позиций.

Достоверность полученных результатов. Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием комплекса современного высокоточного экспериментального оборудования, специализированного программного обеспечения, а также наличием публикаций в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных изданиях и докладами на различных тематических конференциях.

Личный вклад автора. Основу работы составляют исследования монокристаллов методом прецизионного рентгеноструктурного анализа, выполненные автором в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Полученные экспериментальные данные обработаны с использованием комплекса специализированного программного обеспечения, интерпретированы и сопоставлены с имеющимися в литературе сведениями лично автором. Использованные в диссертации данные по результатам измерений методами электронной микроскопии, спектроскопии поглощения и масс-спектрометрии в индуктивно связанной плазме, а также структурных исследований с использованием синхротронного излучения получены в Институте кристаллографии, Курчатовском институте и Европейском центре синхротронных исследований при участии автора. Совместно с сотрудниками Института ведущим научным сотрудником Дудкой А.П. и ведущим инженером Вериним И.А. проведена модернизация рентгеновского дифрактометра HUBER. Постановка фундаментальной задачи и выработка основных подходов к её решению осуществлялись научным руководителем к.ф.-м.н. Алексеевой О.А. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем и соавторами научных публикаций. Объекты для исследований предоставлены сотрудниками кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. Воронковой В.И., к.ф.-м.н. Харитоновой Е.П. и к.ф.-м.н. Орловой Е.И.

Апробация результатов работы Работа была отмечена первой премией на студенческом конкурсе научных работ Института кристаллографии им. А.В.

Шубникова 2012 г., премией имени академика Н.В. Белова на конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН 2014 г., а также удостоена премии «Международной академической издательской компании «Наука/Интерпериодика» за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах». Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 14-02-31135 руководитель, 14-02-00531 исполнитель, 18-29-12005 исполнитель).

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (РИНЦ, Scopus, Web of Science) и включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ. Материалы работы доложены и обсуждены на следующих национальных и международных научных конференциях:

- Научная конференция ЛАЭУ-100. Рентгеноструктурные исследования. Нижний Новгород. 2012;
- VII Национальная кристаллохимическая конференция. Суздаль. 2013;
- XI Курчатовская молодежная научная школа. Москва. 2013;
- RACIRI Summer school 2013: "Advanced Materials Design at X-ray and Neutron Facilities: Soft Matter and Nano Composites". Peterhof. 2013;
- XII Курчатовская молодежная научная школа. Москва. 2014;
- Сопещение и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах. Гатчина. 2014;
- XXXIII научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова. Нижний Новгород. 2014;
- Второй Байкальский материаловедческий форум. Улан-Удэ. 2015;
- XIII Курчатовская молодёжная научная школа. Москва. 2015;
- VI Международная конференция кристаллофизика и деформационное поведение материалов. Москва. 2015;
- Russian-Japanese scientific and technical seminar "Modern methods of analysis

- of structures and their application in materials science. Moscow. 2015;
- Первый российский кристаллографический конгресс. Москва. 2016;
 - VIII Национальная кристаллохимическая конференция. Суздаль. 2016;
 - 30th Meeting of the European Crystallographic Association. Basel. 2016;
 - 24 IUCR congress and General Assembly. Hyderabad. 2017;
 - Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов. Москва. 2017;
 - 4th European Crystallography School. Warsaw. 2017;
 - IX Национальная кристаллохимическая конференция. Суздаль. 2018;
 - III Байкальский материаловедческий форум. Улан-Удэ. 2018;
 - LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. Санкт-Петербург. 2019;
 - XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Dedicated to the memory of Academician E.S. Fedorov. Апатиты. 2019.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка основных публикаций по теме диссертации из 13 наименований и списка литературы из 106 наименований. Общий объем диссертации – 170 страниц, включая 57 рисунков и 32 таблицы.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Редкоземельные молибдаты системы $Ln_2O_3 - MoO_3$

Редкоземельные молибдаты – обширный класс соединений, который привлекает внимание исследователей всего мира ещё с 60-х годов XX века. Научный интерес в основном был связан с поиском новых соединений, изучением методов синтеза, фазообразования и структуры и сопровождался бурным развитием физико-химических методов диагностики материалов и экспериментального оборудования. Значительные успехи были достигнуты советской школой исследователей Мохосоевым, Ефремовым, Гетьманом, Роде, Клевцовыми, Труновым, Базаровой, Хайкиной и др. Не менее успешными были работы и зарубежных учёных Хуберта, Фори, Фурнье, Беван, Кроса и др. Редкоземельные молибдаты образуются в системе $Ln_2O_3 - MoO_3$ ($Ln = La-Lu$) и в зависимости от соотношения оксидов $Ln_2O_3:MoO_3$ имеют различный химический состав, структуру и физические свойства (рис. 1).

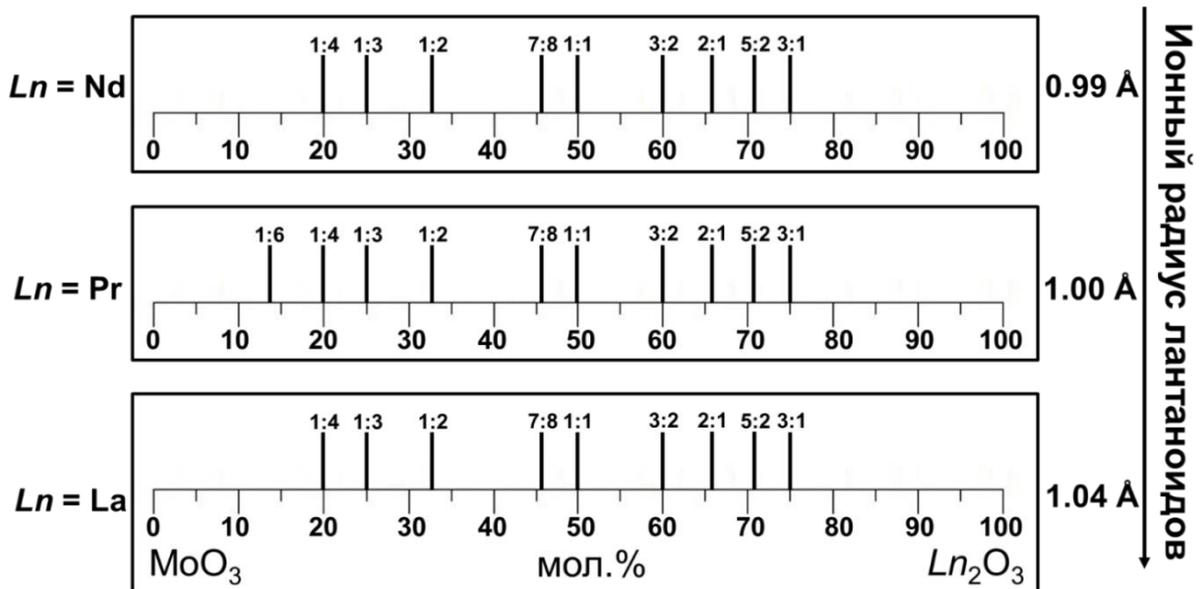


Рисунок 1. Соединения в системах $Ln_2O_3 - MoO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$).

В системе $Ln_2O_3 - MoO_3$ в области с высоким содержанием молибдена с различными редкоземельными катионами образуются соединения составов

$Ln_2Mo_6O_{21}$ (1:6), $Ln_2Mo_4O_{15}$ (1:4), $Ln_2Mo_3O_{15}$ (1:3), $Ln_2Mo_2O_9$ (1:2), $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (5:6), $Ln_7Mo_8O_{56}$ (7:8), Ln_2MoO_6 (1:1). Фазовые превращения в кристаллах с высоким содержанием РЗЭ происходят при температурах выше 1400°C, поэтому в большинстве работ приводятся фазовые диаграммы систем только для области 100-60 мол. % MoO_3 [1]. При температурах выше 1400°C синтезируются соединения: $Ln_6Mo_2O_{15}$ (3:2), Ln_4MoO_{12} (2:1), $Ln_9Mo_4O_{39}$ (9:4), $Ln_{10}Mo_2O_{21}$ (5:2), Ln_3MoO_{12} (3:1), $Ln_{10}MoO_{15}$ (5:1). В зависимости от типа редкоземельного катиона и характера плавления можно выделить четыре основных типа фазовых диаграмм систем $Ln_2O_3 - MoO_3$: $Ln = La$, $Ln = Pr - Tb$, $Ln = Dy - Lu$, $Ln = Sc$ [2]. В каждой из них образуются молибдаты Ln_2MoO_6 (1:1) и $Ln_2Mo_3O_{12}$ (1:3), а также для всех РЗЭ обнаружены родственные флюориту по строению фазы. В то же время большая группа соединений образуется лишь с ограниченным числом РЗЭ ($Ln_2Mo_2O_9$, $Ln_2Mo_4O_{15}$ и др.). Для некоторых соединений определены области гомогенности, хорошо отработаны методики роста, иные остаются не изученными вовсе, что дополнительно затрудняет синтез новых и классификацию известных фаз и, очевидно, требуют детального анализа.

Многие редкоземельные молибдаты обладают интересными с практической точки зрения физическими свойствами. Активное изучение фазообразования этого класса соединений во второй половине XX века редко сопровождалось изучением их свойств, однако, полученные данные о строении и известные структурные прообразы позволили отчасти предсказать свойства материалов в соответствии с принципом Неймана [3]. Современные же исследования материалов, наоборот, строятся вокруг новых физических свойств, закономерностей и явлений. Растёт потребность высокотехнологичных отраслей в полифункциональных материалах, т.е. материалах, обладающих сразу несколькими функциональными свойствами. К числу таких материалов относятся некоторые редкоземельные молибдаты, обладающие химической стойкостью, сегнетоэлектрическими свойствами, высокой ионной и смешанной электронно-ионной проводимостью.

1.1.1. Фазообразование и структура соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$

В 1973-1975 гг. Хубертом впервые была обнаружена группа соединений состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, где δ изменяется от 0 до 0.5 [4, 5]. Эти соединения были получены в системе $Ln_2O_3 - MoO_3$ в восстановительных условиях для $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ и имели состав $Ln_5Mo_3O_{16}$. Особенность этих соединений состоит в том, что их обжиг на воздухе не приводит к изменению структуры, хотя состав соединений по кислороду изменяется и составляет $Ln_5Mo_3O_{16.5}$. В работе Хуберта было также подтверждено, что только соединения с Pr и Nd могут быть получены обычной твердофазной реакцией на воздухе. Состав сложных оксидов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ находится в пределах областей гомогенности флюоритоподобных твердых растворов в системах $Ln_2O_3 - MoO_3$ [4-11]. Область гомогенности твердых растворов зависит от размера ионов Ln^{3+} , температуры синтеза и состава окружающей газовой фазы. Кроме того, как показано в [5], при достижении величины $\delta \approx 0.5$, то есть при полном окислении ионов молибдена, в $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ возможен распад флюоритоподобных фаз на молибдаты с другой структурой. Например, молибдат $La_5Mo_3O_{16.5}$ распадается на La_2MoO_6 и $La_2Mo_2O_9$ [5]. Предполагалось, что фазы $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ с другими лантаноидами также сохраняют флюоритоподобную структуру только при $\delta < 0.5$. Монокристаллы восстановленных молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16}$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$) были синтезированы в недавней работе Кортеза [12]. Соединения выращены в потоке расплавленного хлорида цезия в вакууме при $T = 900^\circ C$ и длительной температурной выдержке. Показано, что крупные катионы цезия обладают превосходной способностью растворять частицы O^{2-} в растворе, способствуя росту крупных монокристаллов с высоким выходом.

Хуберт первый исследовал структуру восстановленного соединения $Nd_5Mo_3O_{16}$ [4] и обнаружил её сходство со структурой флюорита CaF_2 (рис. 2 а) [13]. Кубическая структура молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ подобна структуре $CdTm_4Mo_3O_{16}$ с удвоенным параметром флюоритовой элементарной ячейки $a = 10.99 \text{ \AA}$, пр. гр. $Pn-3n$, [6-8, 14]. Параметры кубических ячеек окисленных

образцов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ с $\delta \approx 0.5$ больше, чем у восстановленных фаз $Ln_5Mo_3O_{16}$ [6]. В структуре $Nd_5Mo_3O_{16}$ в рамках пр. гр. $Pn-3n$ определены пять независимых кристаллографических атомных позиций: атомы Nd1 находятся на оси 4-го порядка (12e), Nd2 – на оси 3-го порядка (8c), Mo – на оси 4-го порядка (12d), O1 – на оси 3-го порядка (16f) и O2 – в общем положении (48i), позиции атомов кислорода O1 и O2 заняты полностью [4]. Атом Mo окружен четырьмя атомами O2, атом Nd1 – четырьмя атомами O1 и четырьмя атомами O2, атом Nd2 – двумя атомами O1 и шестью атомами O2. Координационные полиэдры Nd1O₈ и Nd2O₈ – искаженные кубы. MoO₄-тетраэдры в структуре не имеют ни общих вершин, ни общих граней. Структура $Nd_5Mo_3O_{16}$ составлена из NdO₈ – полиэдров, соединяющихся по ребрам, и Mo-тетраэдров [4]. В более поздней работе [15] с помощью нейтронного излучения изучено строение изоструктурного соединения $Pr_5Mo_3O_{16}$ (рис. 2 б) проанализировано валентное состояние атомов: Mo находится в образце в состоянии окисления +5.52(2), ион Pr1 +3.26(1), Pr2 +2.887(9).

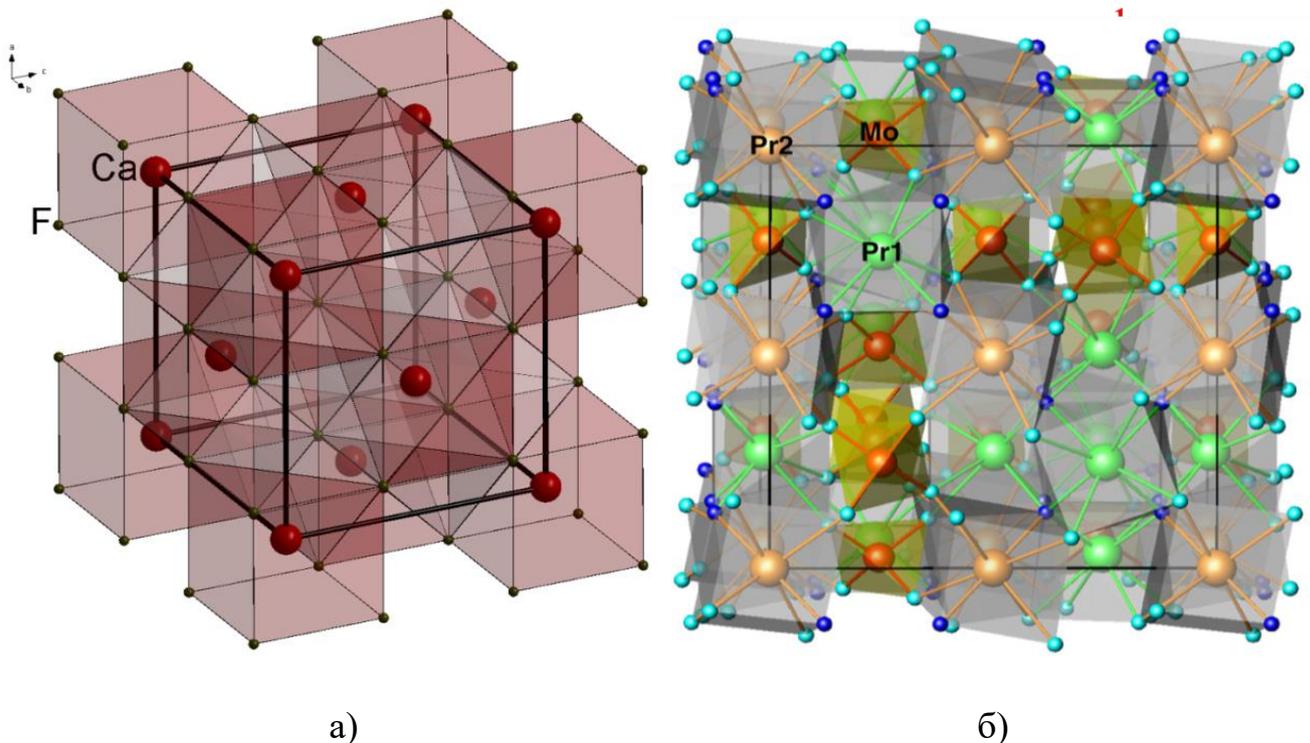


Рисунок 2. Модели кристаллических структур: флюорита CaF_2 по данным [13] – (а); соединения $Pr_5Mo_3O_{16}$ по данным [15] – (б).

В [15] отмечено, что так как структура восстановленного соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ не содержит вакансий по кислороду, то избыточный кислород в отожженном на воздухе образце состава $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, возможно, находится в обширных полостях структуры, прилегающих к тетраэдрам MoO_4 . Наличие в структуре $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ полостей обусловлено деформацией кислородных полиэдров, необходимой для того, чтобы обеспечить свойственную РЗЭ (к.ч. = 8) и Мо (к.ч. = 4) координацию при «флюоритовом» законе их размещения в кристаллической структуре двойных оксидных фаз [16]. В работе [17] при исследовании строения редкоземельных оксимолибдатов состава Ln_2MoO_6 были получены данные, свидетельствующие об очень малых скоростях их структурных фазовых превращений, сопровождающихся перераспределением в структуре катионов. С возможностью частичного замещения катионов Ln и Мо друг другом в структуре соединений $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ связывают различие интервалов областей гомогенности их твердых растворов с флюоритовой структурой [15, 18]. Так как тетраэдры MoO_4 имеют существенно меньший объем, чем объемы полиэдров LnO_8 , то увеличение концентрации тетраэдров MoO_4 во флюоритовых фазах и возможное частичное замещение ионов Ln^{3+} ионами Mo^{6+} , будет приводить к нарастанию искажений в соседних крупных полиэдрах LnO_8 . Поскольку радиус ионов Nd^{3+} меньше радиуса ионов Pr^{3+} , то при введении большего количества тетраэдров MoO_4 в состав флюоритовых фаз искажения полиэдров NdO_8 будут меньше, чем у полиэдров PrO_8 и, как следствие, протяженность области гомогенности твердого раствора с неодимом больше, чем у твердого раствора с празеодимом [15, 18, 19]. В работе [12] методом монокристалльного РСА изучены структуры восстановленных молибдатов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Выявлена недозаселённость позиции $\text{Ln}2$ ($8c$), однако остальные атомные позиции заселены полностью и итоговые химические формулы четырёх молибдатов имеют вид $\text{Ce}_{4.918}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Pr}_{4.880}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Nd}_{4.910}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и $\text{Sm}_{4.952}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Согласно анализу валентных усилий, проведённому в этой работе, валентность атомов Мо в структурах лежит в диапазоне 5.71-5.78, а редкоземельных элементов 2.91-3.30.

Фори [20] с помощью частичного замещения редкоземельного элемента в составе $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ двухвалентными ионами Cd, Pb, Ca, Sr значительно расширил этот класс флюоритоподобных соединений. В бинарной системе $MeMoO_4 - Ln_2MoO_6$, ($Me = Cd, Pb, Ca, Sr, Ln = La - Eu, Y$) в соотношении 2:1 и 3:1 были получены поликристаллические редкоземельные молибдаты. Для кадмия и свинца это образцы $CdLn_4Mo_3O_{16}$ ($Ln = La, Pr - Yb, Y$) и $PbLn_4Mo_3O_{16}$ ($Ln = La, Pr - Eu$). Для кальция и стронция соединения имеют состав: $CaLn_6Mo_4O_{22}$, $SrLn_6Mo_4O_{22}$ ($Ln = La$, от Pr-Gd). В работе [21] в системе $CdMoO_4 - Y_2MoO_6$ были получены монокристаллы $CdY_4Mo_3O_{16}$. В процессе синтеза монокристаллов авторами была получена и другая фаза, однако структурному исследованию подвергалась только кубическая фаза с параметром элементарной ячейки $a = 10.688(2) \text{ \AA}$ и пр. гр. $Pn-3n$. Легированное соединение изоструктурно беспримесному $Nd_5Mo_3O_{16}$ и описано авторами как производная от флюорита. Ионы Y^{+3} полностью занимают позицию $12e$, а ионы Cd^{+2} совместно с Y^{+3} занимают позицию $8c$. Позднее, в работе [22] на воздухе в системе $CdMoO_4 - Ln_2MoO_6$ были синтезированы поликристаллические образцы $CdLn_4Mo_3O_{16}$ для $Ln = Ho, Y, Gd, Eu$. Все они имеют кубическую флюоритоподобную структуру и кристаллизуются в рамках пр. гр. $Pn-3n$, параметры элементарных ячеек уменьшаются с уменьшением ионного радиуса редкоземельного катиона. По данным порошкового РСА избыточный кислород в структурах не был выявлен. Также в работе проводились исследования термической стабильности образцов с использованием ДТА при температуре до 1200°C [22]. Для соединений с гадолинием, иттрием и гольмием наблюдался слабый эндотермический эффект, в соединениях с европием никаких тепловых эффектов не обнаружено. Термическая стабильность в диапазоне $1200-1300^\circ\text{C}$ была дополнительно исследована с помощью порошкового рентгеновского анализа. Рентгенограммы $CdY_4Mo_3O_{16}$ и $CdHo_4Mo_3O_{16}$ содержали дифракционные линии двух других редкоземельных молибдатов Ln_2MoO_6 и $Ln_2(MoO_4)_3$. Рентгенодифракционные измерения молибдата гадолиния показали наличие сразу трех твердых фаз – $CdGd_4Mo_3O_{16}$, Gd_2MoO_6 и $Gd_2(MoO_4)$. После температурной обработки $CdEu_4Mo_3O_{16}$ дополнительных фаз в составе образца не

выявлено. Таким образом, показано, что термостойкость соединений зависит от типа редкоземельного элемента и падает с уменьшением ионного радиуса [22].

В недавней работе [23] в тройной оксидной системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ были синтезированы поликристаллические образцы $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$. По данным порошкового рентгеновского анализа они кристаллизуются в кубической ячейке с параметром $a = 11.2250(1)$ Å. Методом Ритвельда авторы уточнили структуру соединения в рамках пр. гр. $Pn-3n$. Показано, что новое соединение изоструктурно молибдатам $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, подробно описано сходство со структурой флюорита CaF_2 . Атомы Nb^{5+} занимают в структуре позиции атомов $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$, расчётная валентность позиции Nb/Mo составила +5.67. В работе также исследована возможность легирования $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ атомами Ba^{2+} , Ta^{5+} , Y^{3+} , Sr^{2+} (рис. 3).

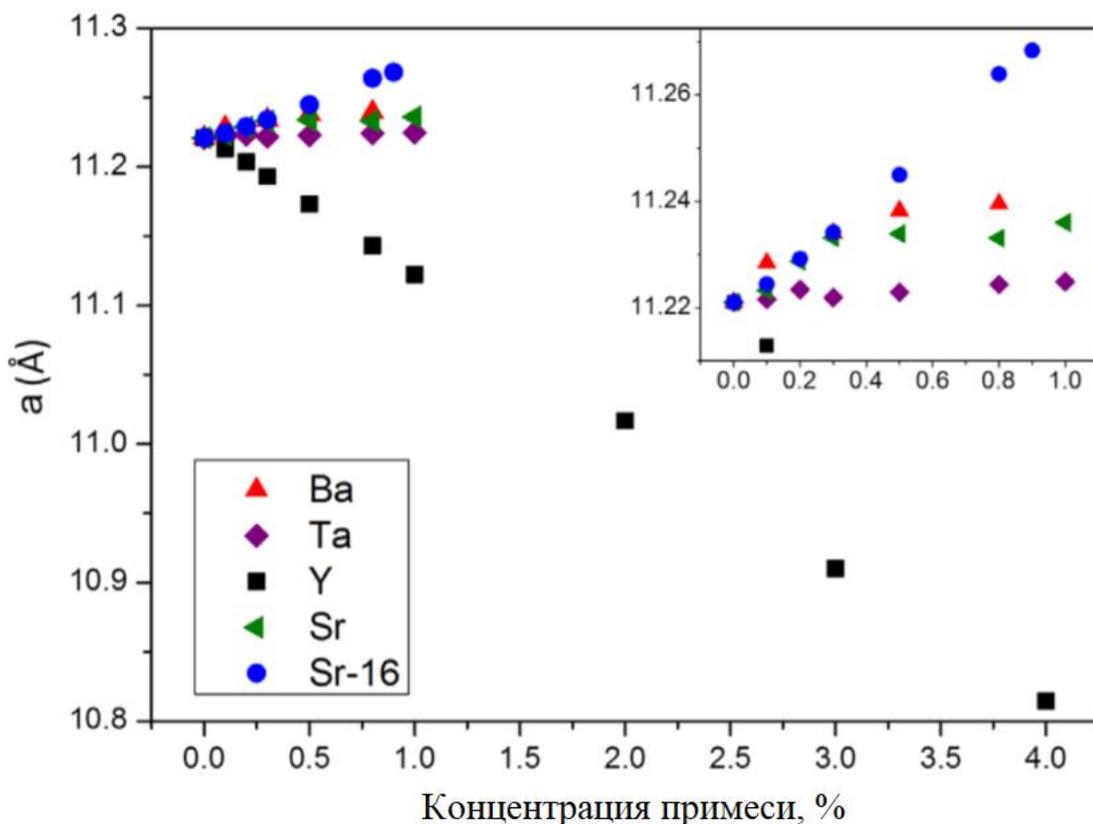


Рис. 3. Динамика изменения параметров элементарных ячеек образцов $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$, легированных Ba, Ta, Y, Sr, Sr-16 [23].

При легировании стронцием планировалось получение стехиометрического (Sr-16) и нестехиометрического (Sr) составов с различным количеством кислорода. На основе данных о параметрах элементарных ячеек авторами [23] показано, что атомы Ba, Ta и Sr не входят в состав структуры $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$. При легировании атомами Y стехиометрического состава Sr-16 параметры элементарных ячеек линейно изменяются в соответствии с ионными радиусами легирующих элементов, что свидетельствует об их вхождении в состав соединения. Отмечается так же, что при повышении концентрации Y он способен полностью заместить атомы La [23]. Кристаллическая структура легированных соединений в рамках данной работы не изучалась.

В работе [24] проведены исследования поликристаллических образцов $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 1, 2, 3, 4, 5$). По данным РФА однофазные кубические флюоритоподобные твердые растворы $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ существуют в области $x \leq 2$. При повышении концентрации самария в соединении на рентгенограммах были обнаружены пики, соответствующие фазам Sm_2MoO_6 и $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, а при концентрации самария $x = 5$ пики, соответствующие $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ практически полностью отсутствовали. Анализ межатомных расстояний в соединениях с различной концентрацией самария, показал, что расстояния Nd1–O1, Nd1–O2 и Mo–O2 практически не изменяются. В то же время наблюдается уменьшение минимального расстояния в координационном полиэдре Nd2 с 2.287(1) до 2.21(2) и возрастание максимального с 2.601(2) до 2.66(2), что может свидетельствовать о дальнейшем искажении структуры в том же направлении, что и при переходе от структуры CaF_2 к структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [24].

1.1.2. Полиморфизм и строение оксимолибдатов Ln_2MoO_6

Первый член ряда редкоземельных оксимолибдатов La_2MoO_6 впервые был синтезирован сплавлением La_2O_3 и MoO_3 Силеном и Лундборг [25]. Позднее было установлено [26, 27], что оксимолибдаты могут образовываться со всеми редкоземельными элементами в различных полиморфных модификациях. Полиморфизм и структура соединений с общей формулой Ln_2MoO_6 были предметом ряда исследований и научных дискуссий [1, 17, 25-29]. Так, в работе [26] твердофазным синтезом при температуре 1050–1100°C для $Ln = La, Pr, Nd$ были получены поликристаллы высокотемпературной тетрагональной фазы и для $Ln = Ce, Pm-Lu$ при температуре 900–950°C низкотемпературной моноклинной фазы. Аналогичные полиморфные модификации были обнаружены и другими авторами [27, 30], причём в [30] тетрагональными были лишь молибдаты La и Pr, а в [27] La, Pr, Nd и Sm.

В работе [17] изучено поведение оксидного $Nd_2Mo_3+MoO_3$ и карбонатного спеков $Nd_2(CO_3)_3+MoO_3$ при повышении температуры. Показано, что при температурах до 800°C спеки ведут себя одинаково, однако при повышении температуры структурные превращения проходят по-разному. В карбонатной системе образуется «неизвестная» флюоритовая фаза, а переход в высокотемпературную тетрагональную фазу не наблюдается даже при длительной выдержке. В оксидной системе в интервале температур 800–1050°C наблюдалось совместное существование моноклинной, тетрагональной и «неизвестной» флюоритоподобной фаз. Длительная выдержка при 1100°C не привела, однако, к образованию однофазных тетрагональных кристаллов. Таким образом, действительная область стабильности тетрагональной фазы находится при более высоких температурах, а при более низких температурах тетрагональные фазы Nd_2MoO_6 могут находиться в метастабильном состоянии. В более поздних работах было показано, что «неизвестная» кубическая флюоритоподобная фаза соответствует соединениям типа $Ln_5Mo_3O_{16}$ [4], существующим вблизи оксимолибдата. Фаза $Ln_5Mo_3O_{16}$ проявляется в керамических образцах в случае

отсутствия предварительного обжига редкоземельного оксида с целью удаления воды и углекислого газа, что приводит к сдвигу состава образцов в область соединения $Ln_5Mo_3O_{16}$. В [17] все фазы были получены с помощью кристаллизации из раствора в расплаве, что также могло привести к появлению в расплаве кубической фазы в качестве побочной. В работах [17, 29] по результатам серии экспериментов показано, что реальное образование той или иной фазы и её устойчивость зависят от температуры синтеза и наличия чужеродных примесей в основе растворов.

Оригинальный способ синтеза оксимолибдатов La_2MoO_6 был предложен бразильскими учёными [31]. Методом катионного комплексообразования из нитратов La и Mo получены поликристаллы La_2MoO_6 . В смешанный в стехиометрической пропорции раствор нитратов в качестве комплексообразователя добавляли раствор лимонной кислоты в соотношении (1:2). После гомогенизации раствора выдерживали при температуре $80^\circ C$ для выхода воды и NO_2 . Полученный материал подвергали пиролизу при $T = 500^\circ C$ [31]. По данным растровой электронной микроскопии образцы имели пористую структуру, полученную из-за выхода воды и углекислого газа в процессе синтеза. Данные РФА подтвердили принадлежность поликристаллов к тетрагональной фазе оксимолибдатов La_2MoO_6 .

Первые структурные исследования оксимолибдатов Ln_2MoO_6 высокотемпературной тетрагональной фазы были выполнены в работе [25]. Для La_2MoO_6 определена элементарная ячейка с параметрами $a = 4.089 \text{ \AA}$, $c = 15.99 \text{ \AA}$ и группа $I-42m$. Элементарная ячейка содержит четыре независимые кристаллографические позиции – La, Mo, O1 и O2 (рис. 4). Согласно этой структурной модели атомы лантана ($4e$) в структуре окружены шестью атомами кислорода, а атомы молибдена ($2b$) имеют тетраэдрическое окружение. В [17] на рентгенограммах растертых кристаллов La_2MoO_6 отмечалось наличие дополнительных линий, не индицирующихся в предположении элементарной ячейки с параметрами: $a = 4.089 \text{ \AA}$, $c = 15.99 \text{ \AA}$, пр. гр. $I-42m$, $Z = 2$. В работе [29] также наблюдались дополнительные слабые линии и авторы предположили

кратное увеличение объема элементарной ячейки с базисными векторами $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$, $\mathbf{b} = -\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$, $\mathbf{c} = 2\mathbf{c}_0$, а также иную структурную модель в рамках пр. гр. $I4_1/acd$.

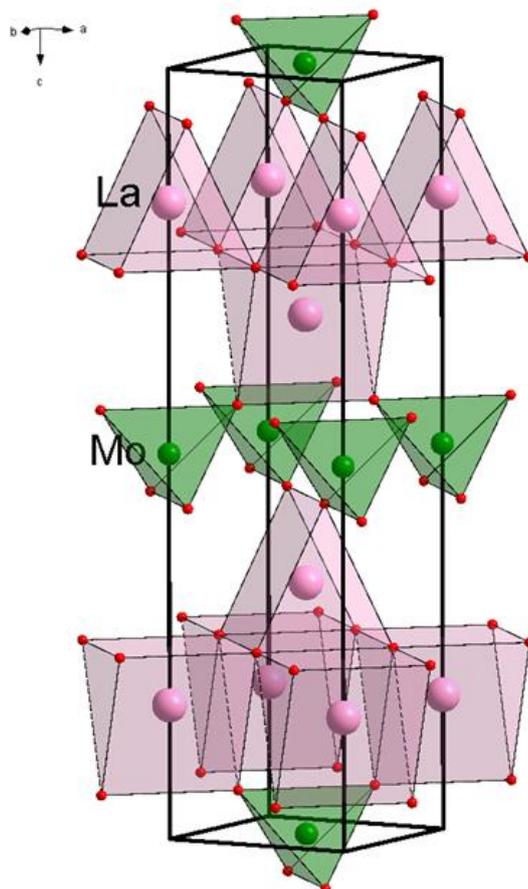


Рисунок 4. Модель кристаллической структуры La_2MoO_6 по данным [25].

Переход к увеличенной ячейке подтверждается индцированием в рамках всех слабых сверхструктурных отражений, присутствующих на порошковых рентгенограммах Ln_2MoO_6 для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ [29]. Авторы работы [28], изучая строение тетрагональной фазы La_2MoO_6 методом нейтронной дифракции, также обнаружили серию сверхструктурных рефлексов, и описали строение оксимолибдата в рамках увеличенной элементарной ячейки и пр. гр. $I4_1/acd$. При уточнении модели структуры La_2MoO_6 в пр. гр. $I-42m$ [29] координаты тяжелых атомов были близки к определенным в [25], но распределение атомов кислорода оказалось принципиально иным.

Прообразом строения оксимолибдатов тетрагональной фазы, как и для соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, является структура флюорита CaF_2 [13], в котором атомы Ca окружены восьмью атомами кислорода (рис. 2 а). В структуре оксимолибдатов атомы металлов располагаются по узлам трёхслойной плотнейшей упаковки и соответствуют позициям Ca в структуре CaF_2 (рис. 5 а). При этом атомы РЗЭ окружены восьмью атомами кислорода, а атомы молибдена всего четырьмя [29].

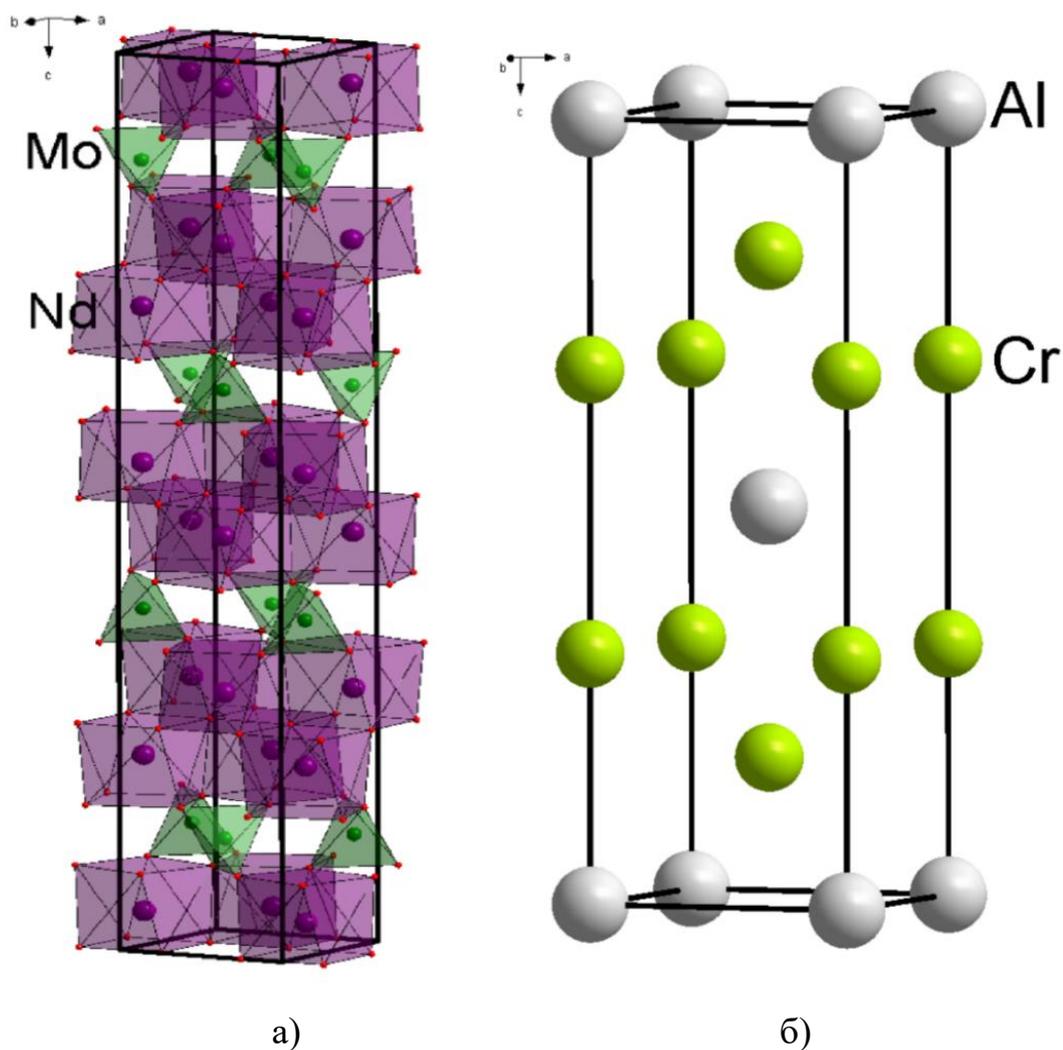


Рисунок 5. Модели кристаллических структур: оксимолибдата $\beta-Nd_2MoO_6$ – б [29], интерметаллида $\beta-Cr_2Al$ – в [32].

Различие в координации металлов приводит к смещениям атомов кислорода относительно позиций в структуре прообраза. Таким образом, форма кислородного восьмивершинника вокруг атома РЗЭ представляет собой

скрученный искаженный куб, а молибденовые тетраэдры вытянуты вдоль оси c . Модель кристаллической структуры удобно рассматривать как слоистую, где два различных слоя редкоземельных восьмивершинников проложены одним слоем молибденовых тетраэдров. Чередование слоёв металлов вдоль оси c аналогично обнаруженному в интерметаллиде $\beta\text{-Cr}_2\text{Al}$ [32] (рис. 5 б).

Низкотемпературная моноклинная модификация соединений состава Ln_2MoO_6 образуется только с редкоземельными катионами меньшего радиуса – от Sm до Lu и Y [26]. В работах [26, 27] по порошковым рентгенограммам рассчитаны параметры элементарных ячеек для моноклинных оксимолибдатов, где с уменьшением величины редкоземельного катиона уменьшаются параметры и объем элементарных ячеек (табл. 1).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек моноклинных оксимолибдатов Ln_2MoO_6 по данным [27].

Ln	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β , град	$V, \text{Å}^3$
Sm	5.470	11.272	15.791	90.92	973.5
Eu	5.439	11.218	15.735	90.89	960.0
Gd	5.425	11.185	15.678	90.85	951.1
Tb	5.396	11.119	15.626	90.78	937.5
DY	5.371	11.071	15.573	90.78	925.9
Ho	5.349	11.028	15.516	90.65	915.2
Er	5.328	10.985	15.479	90.59	905.3
Tm	5.310	10.933	15.419	90.48	895.1
Yb	5.290	10.895	15.387	90.35	886.8
Lu	5.274	10.875	15.346	90.19	880.2
Y	5.351	11.022	15.510	90.67	914.7

В работе [17] проведено первое детальное исследование строения кристаллов моноклинной фазы Sm_2MoO_6 . Авторами работы выявлено сходство структуры

оксимолибдата со структурой обширного семейства оксивольфраматов Ln_2WO_6 ($Ln = La - Lu$) шеелитового типа [33] (рис. 6 а, б).

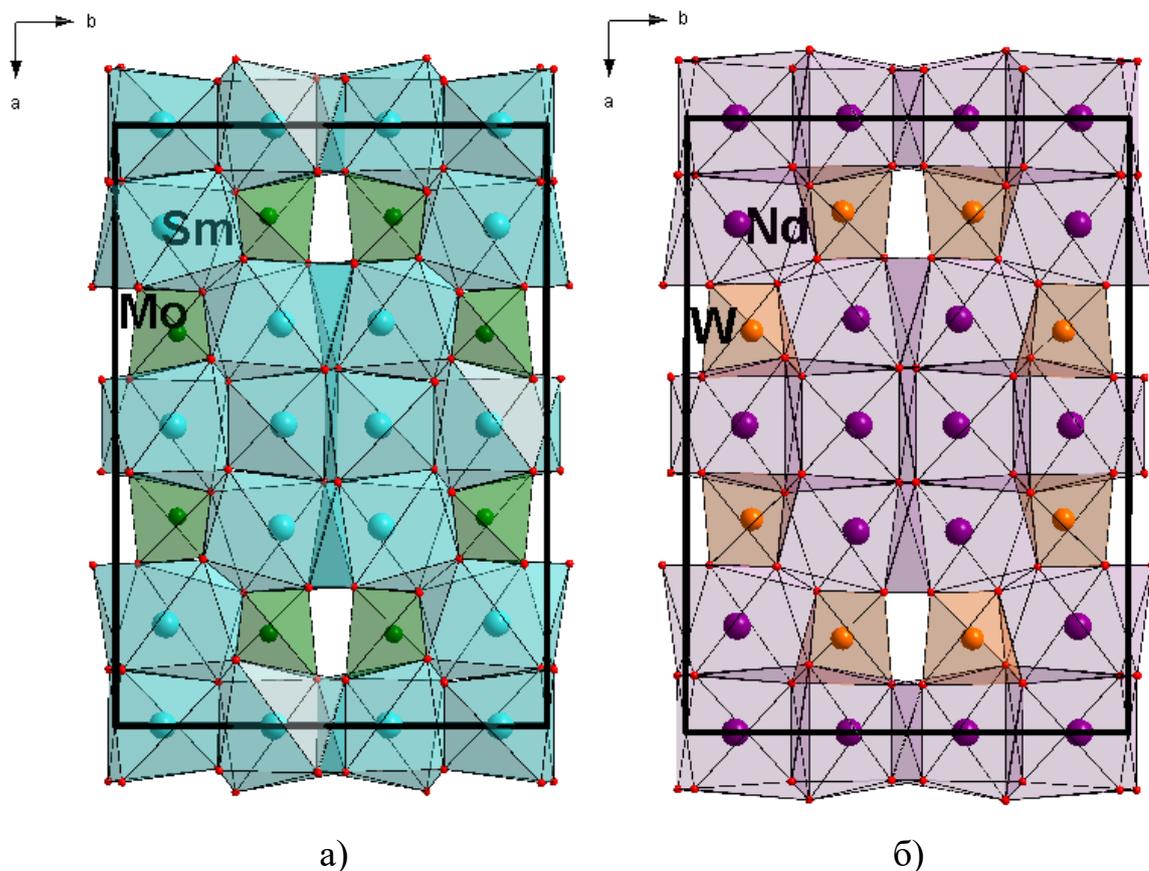


Рисунок 6. Модели кристаллических структур оксимолибдата Sm_2MoO_6 по данным [17] – (а); оксивольфрамата Nd_2WO_6 по данным [33] – (б).

На это указывали сходство дифрактограмм и геометрия элементарной ячейки, которая имеет простую связь с шеелитовой: $a = 3a_{ш}$, $b = c_{ш}$, $c = b_{ш}$ и угол β , близкий к 90° [17]. В процессе расшифровки структуры оксимолибдата в рамках пространственной группы $C2/c$ выявлены три различных типа Sm-восьмивершинников и один тип Mo-тетраэдра. В более поздней работе [28] по результатам нейтронодифракционных экспериментов получена аналогичная модель кристаллической структуры низкотемпературной фазы Tb_2MoO_6 . Авторы [28] также предположили, что размер иона РЗЭ играет ключевую роль в определении симметрии кристалла. Небольшие лантаноиды, такие как Tb, занимают меньше места, и атомы кислорода для создания необходимого кислородного окружения вынуждены смещаться в низкосимметричные позиции.

Степень такого вынужденного искажения кристаллической решетки может быть охарактеризована величиной углов β моноклинной элементарной ячейки. Аналогичная ситуация наблюдается в других структурных рядах, таких как перовскиты [34].

Координационные числа редкоземельных металлов в соединениях Ln_2MoO_6 меняются незначительно и лежат в пределах 7-8 и уменьшаются от La к Lu. Для некоторых членов ряда возможны оба варианта координационного окружения. Координационные числа для атомов молибдена в оксимолибдатах могут принимать значения от 4 до 6 [1].

Данных о фазообразовании и строении легированных оксимолибдатов в литературе практически нет. В работах [35-36] изучались люминесцентные свойства поликристаллических оксимолибдатов и оксивольфраматов Ln_2MeO_6 ($Ln = La, Gd, Lu, Y$; $Me = Mo, W$), легированных европием. Подробных структурных исследований в работах не проводилось, сообщается лишь о том, что легированные соединения изоструктурны беспримесным и кристаллизуются в моноклинной ячейке (пр. гр. $C2/c$) с параметрами $a \approx 15 \text{ \AA}$, $b \approx 11 \text{ \AA}$, $c \approx 5 \text{ \AA}$, $\beta \approx 90^\circ$. Возможные структурные изменения и их роль в изменении физических свойств в работах также не уточнялись [35-36]. В работе Воронковой [37] синтезирована и подробно изучена серия поликристаллов $(PbO)_x(Nd_2MoO_6)_{(1-x)/2}$, где $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$. При температуре синтеза 900°C для $x = 0.1$ получены образцы моноклинной фазы, при температуре 800°C для $x = 0.2$ получена смесь моноклинной и тетрагональной фаз, а при дальнейшем увеличении концентрации свинца кристаллизация проходит только в виде тетрагональной фазы при температуре $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Отмечается, что при $T \sim 900^\circ\text{C}$ наблюдались две различные по параметрам ячейки тетрагональные фазы (T1 и T2) (рис. 7). Отмечено, что с увеличением содержания свинца в образцах количество фазы T2 увеличивается, а количество фазы T1 уменьшается. Однофазные образцы T2 были получены только для $x = 0.6$ при $T = 750^\circ\text{C}$. При повышении температуры синтеза выше $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ наблюдалась только фаза T1. Термогравиметрический анализ образцов демонстрирует, что образцы

испытывают значительную потерю веса выше 1000-1100°C, вероятно, связанную с частичной потерей Pb, что приводит к изменению состава образца по мере приближения к составу беспримесного Nd₂MoO₆.

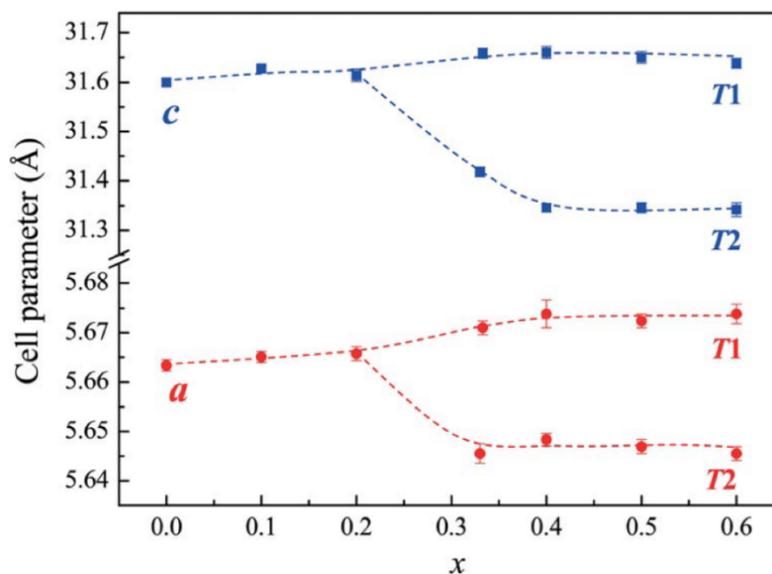


Рисунок 7. Параметры элементарных ячеек двух тетрагональных фаз $(\text{PbO})_x(\text{Nd}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$ при различных концентрациях примеси по данным [37]

Термогравиметрические данные показывают, что синтез образцов при температуре 900°C или ниже не сопровождается потерей массы. Таким образом, стабильность легированных свинцом оксимолибдатов лежит в области до 900°C [37]. Данные высокотемпературного порошкового дифракционного анализа подтвердили присутствие нецентросимметричной фазы T2 (пр. гр. *I-42m*) и центросимметричной фазы T1 (пр. гр. *I41/acd*), существующей только при температурах выше 840°C. Это объясняет наличие двух тетрагональных фаз в образцах, содержащих свинец, синтезированных выше фазового перехода [37].

1.2. Физические свойства редкоземельных молибдатов

Многие редкоземельные молибдаты системы $Ln_2O_3 - MoO_3$ обладают интересными с практической точки зрения физическими свойствами – оптическими, магнитными, люминесцентными, проводящими, сегнето- и пьезоэлектрическими, и другими. Работы по их изучению имели несистематический характер и не всегда согласовывались с полученными данными о строении фаз. Наибольшее число публикаций посвящено сегнетоэлектрическим, люминесцентным и проводящим свойствам, при этом свойства многих редкоземельных молибдатов системы $Ln_2O_3 - MoO_3$ до сих пор остаются не изученными. Среди соединений системы обладающих сегнетоэлектрическими свойствами [38], наиболее хорошо изучен молибдат гадолиния (ГМО) $Gd_2(MoO_4)_3$ [39, 40]. Его сегнетоэлектрические свойства были обнаружены в 1966 году [41, 42] и с тех пор изучаются. При температуре Кюри 432 К ромбоэдрическая полярная фаза переходит в тетрагональную неполярную, с элементарной ячейкой вдвое меньшего объема. Величина спонтанной поляризации беспримесных кристаллов ГМО составляет 1.7×10^{-3} Кл/м², коэффициент диэлектрической проницаемости – 10 [38]. Известно, что легирование кристаллов ГМО приводит к изменению температуры Кюри и диэлектрической проницаемости образцов [38]. Молибдат гадолиния сочетает в себе и хорошие акустические свойства, что позволило создать на их основе акустоэлектронные радиокомпоненты [43].

Люминесцентные свойства были обнаружены в кристаллах $Gd_2(MoO_4)_3$ [44-46] и Ln_2MoO_6 [35], легированных ионами Eu^{3+} . Квантовый выход оксимолибдатов, однако, существенно ниже, чем у изоструктурных оксивольфраматов Ln_2WO_6 , что, по мнению авторов [47] связано с поглощением света вольфрам-кислородными группами с последующим переносом энергии к ионам-активаторам. В дальнейшем исследования люминесценции получили широкое развитие в соединениях двойных молибдатов шеелитового типа ($LiLn(MoO_4)_2$, $NaLn(MoO_4)_2$, $KLa(MoO_4)_2$ и др.) Опубликовано множество статей и

монографий, посвященных этой тематике, однако при строгом рассмотрении двойные редкоземельные молибдаты относятся к отдельному классу соединений.

Проводящие свойства соединений системы $Ln_2O_3 - MoO_3$ впервые были изучены в 1989 году для состава $Nd_5Mo_3O_{16}$ [48]. Согласно этим данным, соединение обладает смешанной кислород-электронной проводимостью (10^{-2} См/см при 670°C). В 2000 году Лакорре впервые была обнаружена высокая кислородная проводимость (6×10^{-2} См/см при 580°C) другого соединения этой оксидной системы – $La_2Mo_2O_9$ (LM) [49-51]. По данным [49] LM обладает структурным фазовым переходом, при температуре 580°C низкотемпературная моноклинная α -фаза [52] переходит в высокотемпературную кубическую β -фазу [50], при этом проводимость соединения возрастает на два порядка. Это соединение послужило базовым соединением нового семейства кислородных проводников LAMOX.

Открытие проводимости соединений LM дало новый мощный импульс к изучению фазовых соотношений, строения и свойств соединений в системах с оксидом молибдена, появилось множество работ по изучению чистых и замещённых соединений, обладающих не только проводящими, но и другими интересными физическими свойствами [53, 54].

1.2.1. Электрофизические свойства соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$

Проводящие свойства фаз Хуберта впервые были изучены в 1989 году [48]. В работе изучена динамика изменения проводящих свойств для ряда редкоземельных элементов (La, Pr, Nd, Sm, Gd) в зависимости от условий синтеза и, как следствие, с различным количеством кислорода (рис. 8).

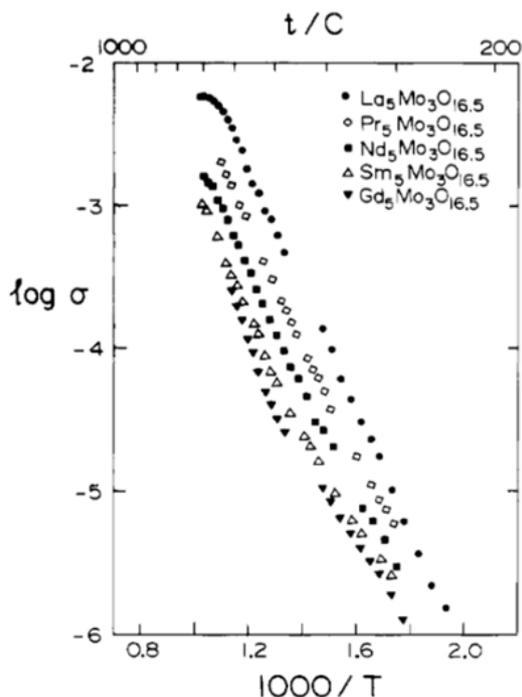


Рисунок 8. Проводимость фаз $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$) [48].

Согласно этим данным, проводимость окисленных флюоритоподобных фаз в основном обусловлена движением ионов кислорода. Вследствие присутствия в структуре атомов молибдена смешанной валентности Mo^{5+}/Mo^{6+} в восстановленных молибдатах $Ln_5Mo_3O_{16}$ доминирует электронная проводимость, и ее величина на несколько порядков больше проводимости полностью окисленных фаз $Ln_5Mo_3O_{16.5}$ (рис. 9). Наиболее высокая проводимость составила $\sim 10^{-2}$ См/см при 670°C . По данным работы проводимость в этих окисленных соединениях с избытком кислорода может быть связана с движением ионов кислорода во флюоритоподобной ячейке по полостям, частично занятым избытком ионов кислорода.

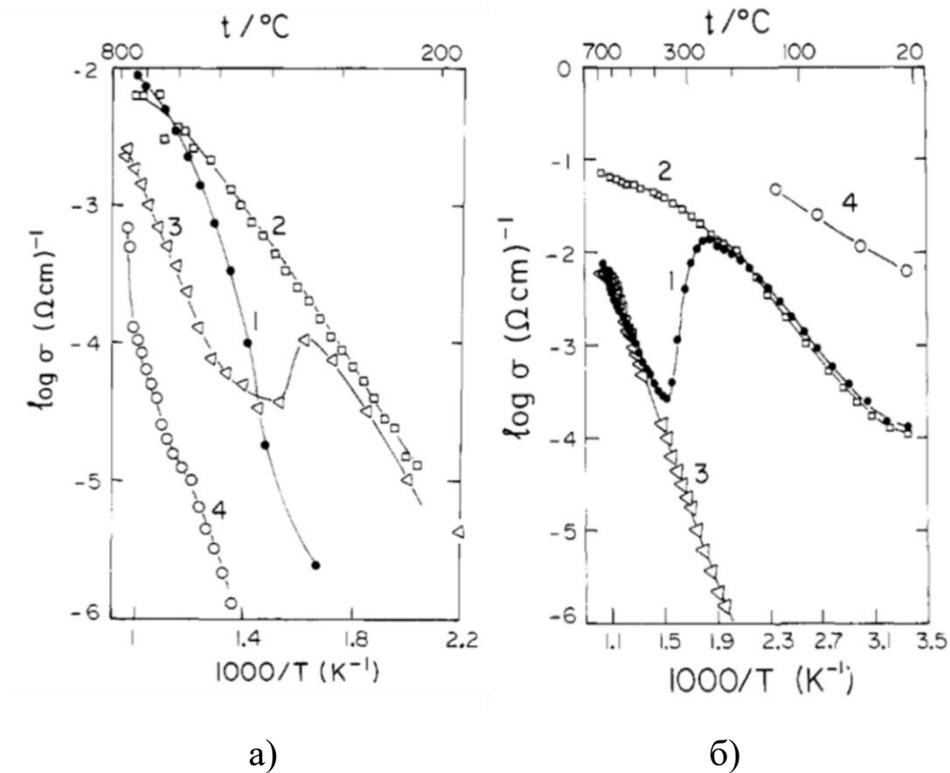


Рисунок 9. (а) – проводимость соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$). Образец циклически нагревался и охлаждался: ●-почти полностью окисленный образец, нагретый в газообразной среде N_2 ; □-охлажденный в газообразной среде N_2 ; Δ-нагретый на воздухе; ○-охлажденный на воздухе; (б) – проводимость соединения $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$: ●-восстановленный $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, нагретый в воздушной атмосфере; ○-восстановленный $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, нагретый в атмосфере $\text{He}/5\%\text{N}_2$; □-восстановленный $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, нагретый в атмосфере азота N_2 ; Δ-окисленный $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, нагретый на воздухе [48].

В [15] также было высказано предположение о том, что проводимость соединений может быть обусловлена движением ионов по «флюоритовым» полостям структуры, однако экспериментально этот факт авторам подтвердить не удалось. В недавних работах [18, 55] изучены физико-химические свойства молибдатов $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Значения проводимости соединений $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при высоких температурах близки и имели величину порядка $3.8 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при 800°C [18] и $\sim 10^{-2} \text{ См/см}$ при 1073 K для $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ [55]. Измерения электропроводности в зависимости от величины парциального

давления кислорода показали, что в области высоких температур флюоритоподобные соединения имеют смешанную кислород-ионную и электронную проводимость, при этом электронная составляющая не превышает 10% при 700°C. При температурах 700-950°C в интервале $10^{-5} < P_{O_2}/\text{атм.} < 0.5$ количество подвижных ионов изменяется от 0.61 до 0.92. Кислородная и электронная составляющие проводимости характеризуется энергией активации ~1 эВ и ~1.4 эВ соответственно (рис. 10 а). При понижении температуры в области 600°C наблюдается переход от смешанной к ионной проводимости [18].

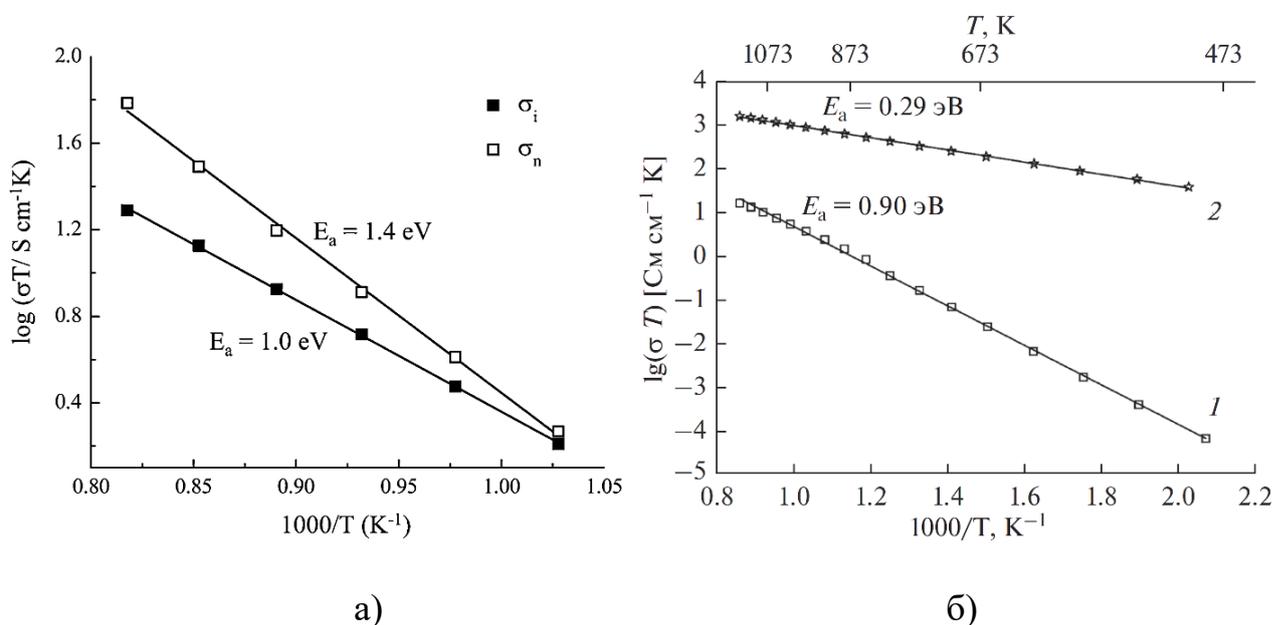


Рисунок 10. Зависимость проводимости $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ – (а) [18]; зависимость проводимости $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ на воздухе (1) и в атмосфере Ar/H_2 (2) – (б) [55].

В отличие от $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$, для $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ наблюдается существенная зависимость электропроводности от парциального давления кислорода, подчиняющаяся соотношению $\sigma \sim p_{O_2}^{-1/4}$. Слабую зависимость электропроводности $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ от парциального давления авторы объясняют, предполагая содержание в составе соединения катионов празеодима в степени окисления +4. Тогда понижение парциального давления кислорода приводит к восстановлению Pr^{4+} до Pr^{3+} , благодаря этому концентрация Mo^{5+} , ответственного

за появление электронной проводимости в $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, остается практически неизменной [18]. Данные термогравиметрии и измерений электропроводности свидетельствуют о наличии слабосвязанных ионов кислорода в полостях структуры [18, 55]. При более низком парциальном давлении кислорода в восстановительной атмосфере (Ar/H_2 (5%)) наблюдается повышение электропроводности $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\sigma \sim 1.2$ См/см при 1073 К), сопровождающееся уменьшением энергии активации до 0.29 эВ (рис. 10 б). В этих условиях, по всей видимости, за счет восстановления катионов молибдена ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$) происходит увеличение концентрации носителей заряда (электронов), что приводит к значительному росту вклада электронной проводимости [55].

Согласно литературным данным, легирование флюоритоподобных фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ может приводить к изменению их проводимости. Так, в работе [56] при различных температурах исследовано влияние замещения атомов La^{3+} атомами Ce^{4+} или Th^{4+} на проводящие свойства окисленных фаз $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta+x/2}$ ($\text{Me} = \text{Ce}, \text{Th}; x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25$). Максимальная проводимость была обнаружена для состава $\text{La}_{4.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta+0.05/2}$, при 200°C она составила $\sigma = 2.6 \times 10^{-6}$ См/см ($E_a = 66$ эВ) и возрастала с повышением температуры до $\sigma = 8 \times 10^{-3}$ См/см ($E_a = 0.51$ эВ) при 680°C (рис. 11). Авторы связывают рост проводимости с увеличением количества кислорода в структуре на величину $x/2$, необходимую для сохранения электронейтральности соединения. При увеличении концентрации примеси проводимость медленно убывает и при $x = 0.25$ становится равна проводимости беспримесного $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$. Это связано с потерей числа кислородных вакансий, которые постепенно занимают дополнительные ионы кислорода [56]. Электронная составляющая проводимости в данной работе не изучалась, однако зарядовое состояние церия по данным спектроскопии поглощения (XANES) составляет +3.7, что может оказывать влияние на электронную составляющую соединения [56].

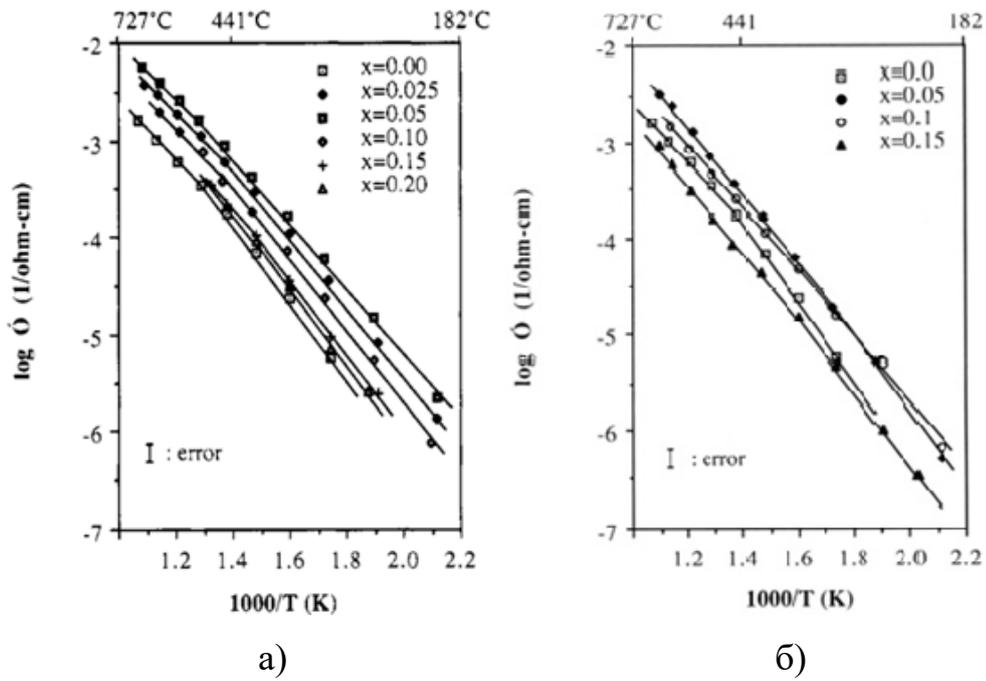


Рисунок 11. Зависимость проводимости соединения $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta+x/2}$ в диапазоне температур $200\text{--}680^\circ\text{C}$. $\text{Me} = \text{Ce}$ – (а), $\text{Me} = \text{Th}$ – (б) [56].

В [24] изучены электрофизические свойства серии поликристаллических образцов $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 1, 2, 3, 4, 5$) в интервале температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Таблица 2. Удельная электропроводность (σ , мСм/см) и энергия активации (E_a , эВ) образцов $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [24].

$t, ^\circ\text{C}$	σ	E_a	σ	E_a	σ	E_a	σ	E_a	σ	E_a	σ	E_a
	$x = 0$		$x = 0.05$		$x = 0.10$		$x = 0.15$		$x = 1$		$x = 2$	
300	0.005	0.45	0.006	0.38	0.006	0.63	0.005	0.64	0.01	0.79	0.007	0.73
350	0.008		0.01		0.01		0.01		0.05		0.03	
400	0.022		0.02		0.03		0.04		0.12		0.06	
450	0.068	0.91	0.05	1.10	0.08	0.89	0.10	0.94	0.28	0.74	0.13	0.83
500	0.16		0.14		0.21		0.24		0.58		0.30	
550	0.39		0.37		0.58		0.60		1.20		0.73	
600	0.82		0.94		1.29		1.38		2.27		1.49	
650	1.55		1.89		2.57		2.66		3.79		2.58	
700	2.83	3.35	4.37	4.53	5.91	4.32						

С увеличением содержания самария в твердом растворе удельная электропроводность сначала возрастает (в 2-4 раза в интервале x от 0 до 1), затем уменьшается (при $x = 2$). Увеличение электропроводности по мнению авторов, может быть обусловлено усилением искажением кристаллической структуры флюорита, а дальнейшее уменьшение проводимости с появлением непроводящей моноклинной фазы Sm_2MoO_6 , обнаруженной при $x \geq 3$ методом РФА [24].

В недавней работе [57] изучались поликристаллические образцы флюоритоподобных оксифторидов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Содопирование $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ натрием и фтором вызывает пьезоэлектрический эффект и обратимый фазовый переход в оксифторидах, сопровождающийся резким изменением их электропроводности и сегнетоэлектрической аномалией в их диэлектрической проницаемости. При температуре около 600°C кривые ДСК имеют аномалии, эндотермические при нагревании и экзотермические при охлаждении, которые можно интерпретировать как свидетельство обратимого фазового перехода первого рода (рис. 12).

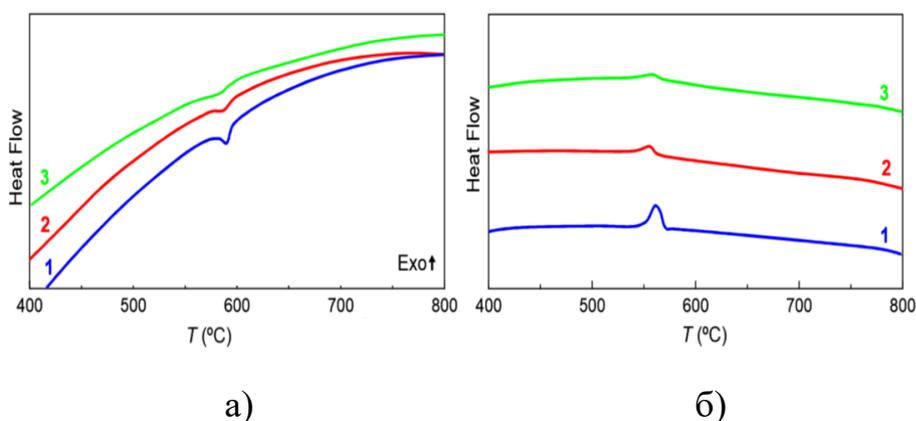


Рисунок 12. Данные ДСК для (1) – $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, (2) – $\text{NaPr}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ и (3) – $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$; при нагреве – (а), при охлаждении – (б) [57].

Спектры импеданса $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, $\text{NaPr}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ и $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ имеют хорошо разрешенный полукруг, который представляет объемную проводимость образцов (рис. 13). Фазовый переход, обнаруженный вблизи 600°C в сканировании ДСК $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ и $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, сопровождается резким увеличением их проводимости (рис. 14).

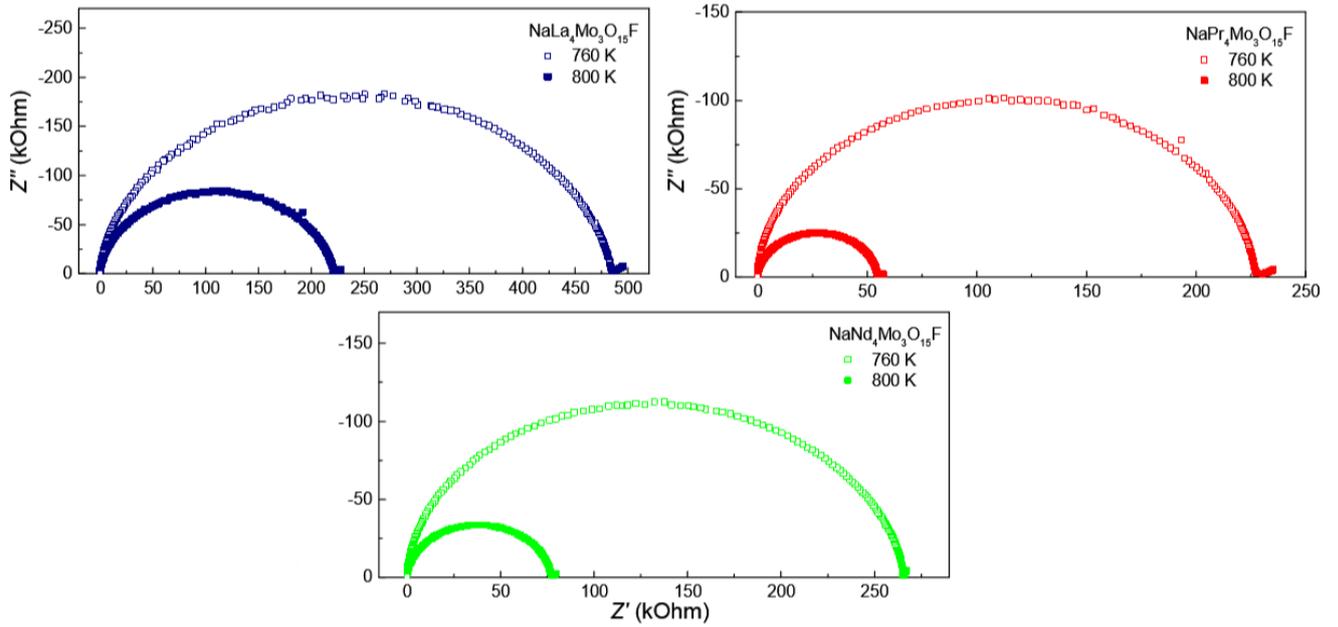


Рисунок 13. Спектры импеданса $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($Ln = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), измеренные при 760 и 800° С при нагреве [57].

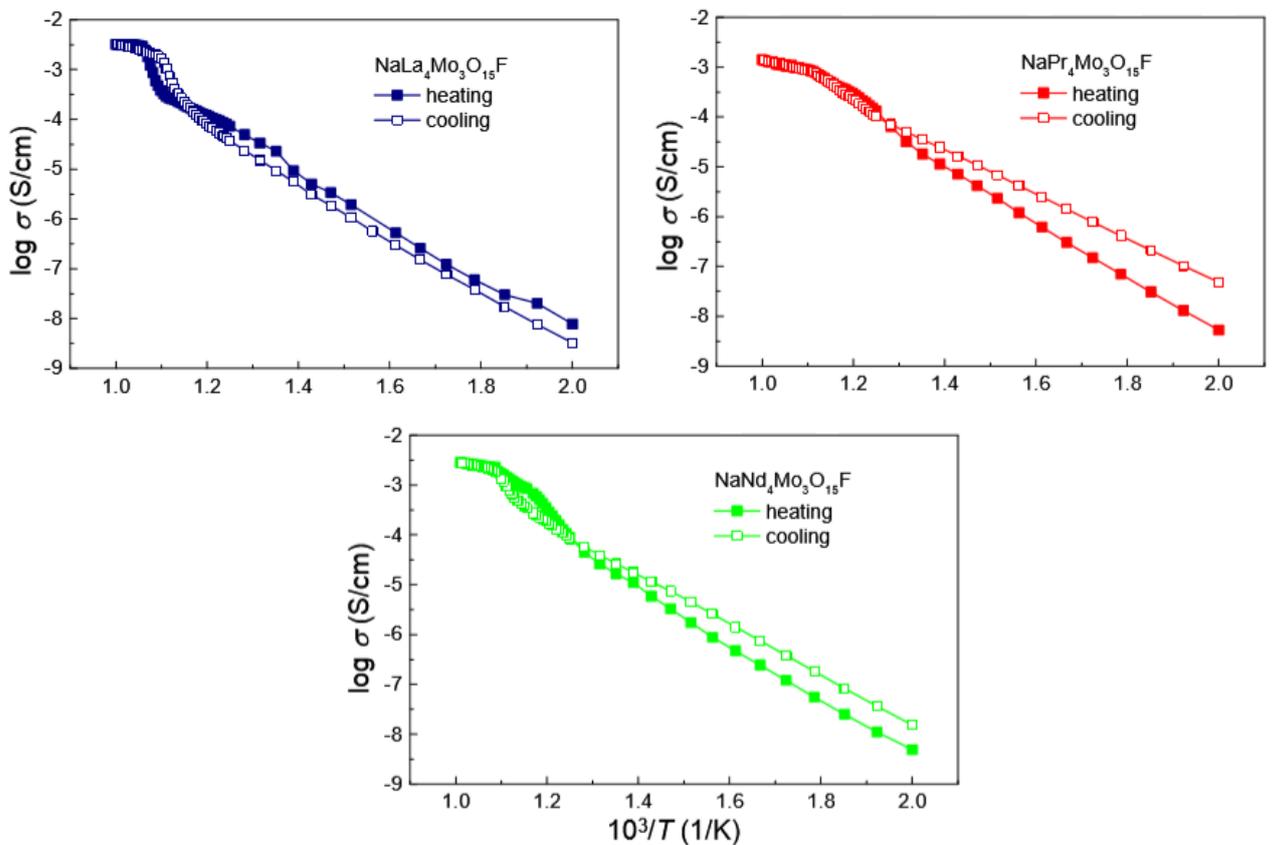


Рисунок 14. Температурная зависимость объемной проводимости для $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($Ln = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при нагреве и охлаждении [57].

Ниже фазового перехода проводимость образцов характеризуется энергией активации порядка 0.9-1.1 эВ, выше фазового перехода энергия активации заметно ниже: 0.4-0.6 эВ. Наибольшая электропроводность Nd- и La-содержащих образцов при 700°C составляет около 3.2×10^{-2} См/см. Проводимость Pr-содержащих образцов несколько ниже: 1.4×10^{-2} См/см при 700°C. Авторы [57] предположили, что в $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ имеет место вакансионный механизм проводимости, связанный с движением кислорода и фтора в кислородных вакансиях. Свободные «флюоритовые полости» в этих соединениях, могут включать воду, которая была обнаружена термогравиметрией. Это позволило предположить, что оксифториды $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) можно рассматривать как потенциальные протонные проводники.

Проводимость изоструктурного соединения $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ была изучена в [23]. Измерения импедансной спектроскопии соединения проводили в интервале температур 600-1000 К (рис. 15 а).

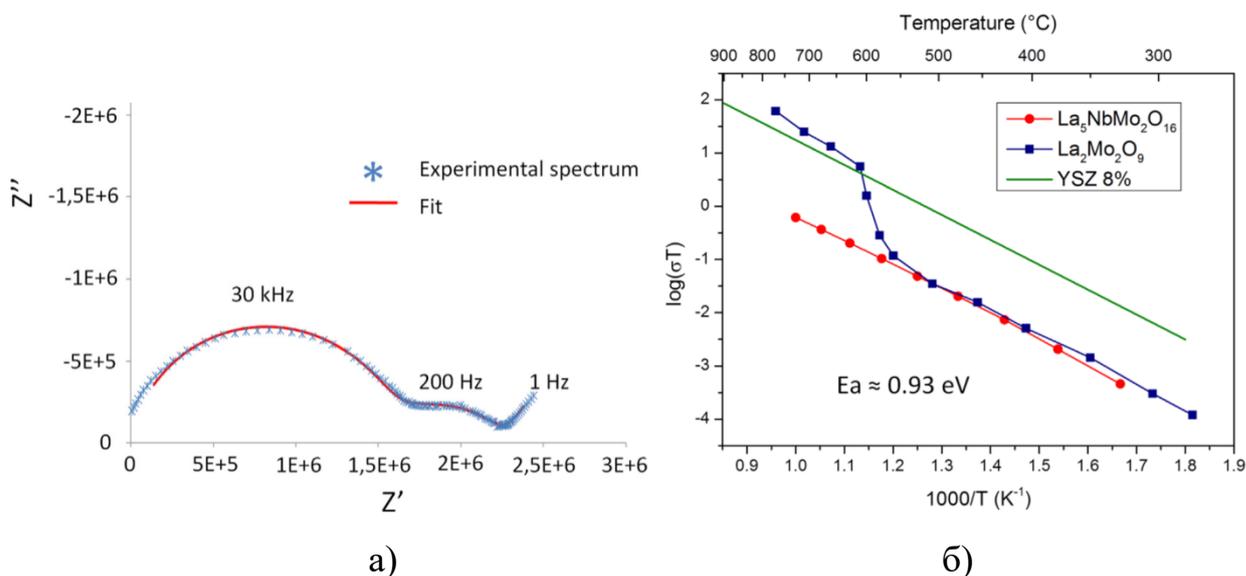


Рисунок 15. Спектры импеданса для $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ – (а); температурная зависимость объемной проводимости для $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ – (б) [23].

На диаграмме импеданса полукруг с высокой частотой соответствует движению ионов. В частности, линия на низкой частоте представляет поляризацию электрода и подтверждает ионный характер проводимости. Полная ионная

проводимость $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ сравнима с проводимостью низкотемпературной фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и составляет около 1×10^{-3} См/см (рис. 15 б) [23]. В этой же работе авторы изучали фазообразование $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$, легированных стронцием (Sr^{2+}). Ожидалось, что гетеровалентное замещение будет способствовать созданию кислородных вакансий, что может увеличить проводимость соединения. Эта цель не была достигнута авторами и вместо вакансионных нестехиометрических фаз получены стехиометрические фазы $\text{La}_{5-x}\text{Sr}_x\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$, лишенные избыточного кислорода.

1.2.2. Физические свойства Ln_2MoO_6

Согласно литературным данным некоторые оксимолибдаты Ln_2MoO_6 и легированные соединения на их основе обладают люминесцентными, проводящими и сегнетоэлектрическими свойствами. Несмотря на наличие известных и потенциально перспективных физических свойств этого семейства, систематические исследования зависимости состав–структура–свойства практически не проводились. Известны отдельные сообщения различных авторов, посвященные изучению свойств конкретных соединений. В [58] сообщалось о высоких температурах плавления оксивольфрамов Ln_2WO_6 , соединения, в том числе, рассматривались в качестве рабочего тела магнитогидродинамического генератора [59]. Высокие температуры синтеза оксимолибдатов предполагают наличие подобных свойств и у них. Химическая стойкость и тугоплавкость оксимолибдатов также не была предметом отдельных исследований, а немногочисленные данные в этой области в основном посвящены близким по строению оксивольфраматам.

В работах [35, 47, 60] изучались люминесцентные свойства молибдатов и вольфрамов иттрия, лантана, гадолиния, лютеция (Ln_2MeO_6 , $Ln = Y, La, Gd, Lu$, $Me = Mo, W$). Показано, что введение активатора в соединения приводит к гашению собственной флуоресценции и появлению люминесценции примесных ионов РЗЭ, особенно эффективным является активирование европием. Авторы [47] предположили, что в легированных соединениях Ln_2MeO_6 имеется два центра люминесценции ионов Eu^{3+} , отличающихся поляризующим воздействием неэквивалентных атомов кислорода в вершинах Me -полиэдров. Квантовый выход оксимолибдатов ниже, чем у оксивольфрамов, что, по мнению авторов [35], связано с поглощением света вольфрам-кислородными группами с последующим переносом энергии к ионам-активаторам. В недавней работе [36] также изучены люминесцентные свойства Gd_2MeO_6 , ($Me = W, Mo$) активированные европием Eu^{3+} . Показано, что образцы могут эффективно возбуждаться ультрафиолетом (393 нм) и излучать красный свет при 608 нм (рис. 16). Оксимолибдат, и

оксидвольфрамат имеют интенсивную полосу поглощения в диапазоне УФ от 200 до 350 нм. Квантовая эффективность Eu^{3+} люминофоров $\text{Gd}_{1.96}\text{WO}_6:\text{Eu}_{0.04}$, $\text{Gd}_{1.96}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6:\text{Eu}_{0.04}$ и $\text{Gd}_{1.96}\text{MoO}_6:\text{Eu}_{0.04}$ составляет 45,6%, 44,3% и 26,1% соответственно. Несмотря на небольшую разницу в соотношении между красным и оранжевым, время жизни $\text{Gd}_{1.96}\text{WO}_6:\text{Eu}_{0.04}$ существенно выше.

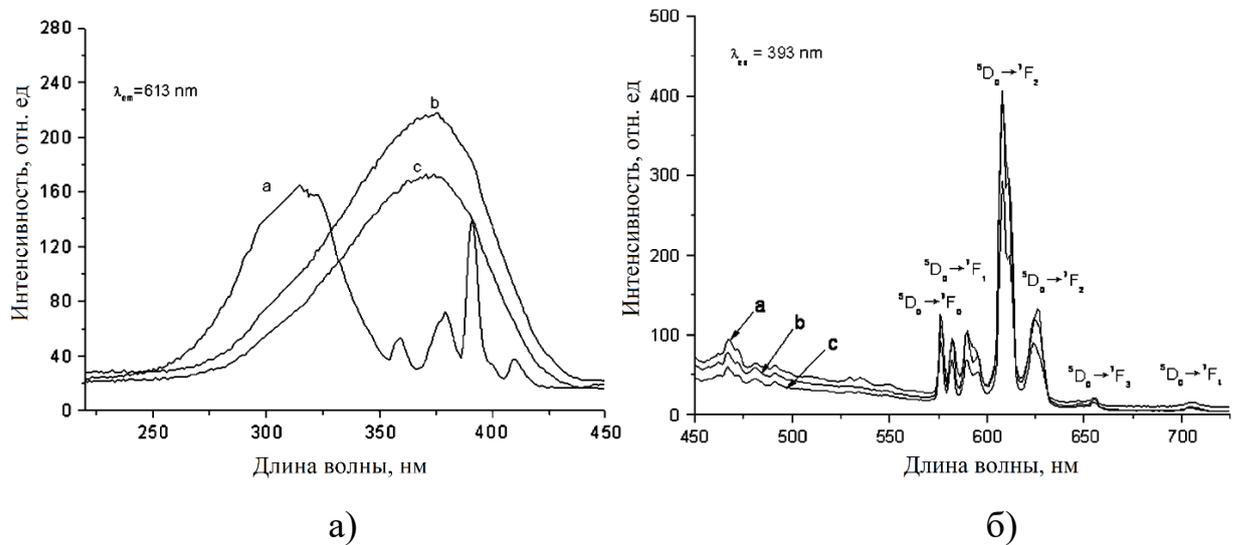


Рисунок 16. УФ-видимые спектры диффузного отражения при $\lambda = 613$ нм – (а); при $\lambda = 393$ нм – (б). Буквами на рисунке обозначены а – $\text{Gd}_{1.96}\text{WO}_6:\text{Eu}_{0.04}$; б – $\text{Gd}_{1.96}\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6:\text{Eu}_{0.04}$; с – $\text{Gd}_{1.96}\text{MoO}_6:\text{Eu}_{0.04}$ [36].

Проводящие свойства беспримесных и некоторых легированных оксимолибдатов исследовались различными авторами, однако имеющиеся данные не позволяют делать однозначные выводы о природе возникновения проводимости и механизмах её увеличения. В работах [60, 27, 58] сообщается, что беспримесные образцы Ln_2MoO_6 при нормальных условиях являются диэлектриками, при этом соединения состава Ce_2MoO_6 проявляют полупроводниковые свойства с энергией активации проводимости 0.21 эВ [27]. Авторы связывают возникновение проводимости с перераспределением электронов церия $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, при этом валентное распределение принимает вид $\text{Ce}^{3+}\text{Ce}^{4+}\text{Mo}^{5+}\text{O}_6$ [27]. Проводимость других соединений типа Ln_2MoO_6 при температурах 800-1170°C также приобретает полупроводниковый характер. Канадские учёные в работе [61] изучили проводимость сложных

поликристаллических содопированных оксимолибдатов $\text{Sm}_{2-x}\text{A}_x\text{Me}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{6-\delta}$, ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$; $B = \text{Ce}, \text{Ni}$) на воздухе и в атмосфере водорода H_2 . Выводы авторов указывают на присутствие смешанной электронно-ионной проводимости соединений. Введение в структуру атомов Ca или Sr приводит к росту проводимости на воздухе (Рис. 17), что может быть связано с образованием кислородных вакансий. Показано, что энергия активации электронной проводимости в воздухе уменьшается с заменой Ca и Sr. Снижение электропроводности легированных Ce и Ni составов авторы связывают с перекристаллизацией и образованием побочной диэлектрической фазы. При введении данных примесей в структуру образцы остаются моноклинными с параметрами $a \approx 15$, $b \approx 11$, $c \approx 5$ $\beta \approx 91^\circ$ при всех изученных температурах [61].

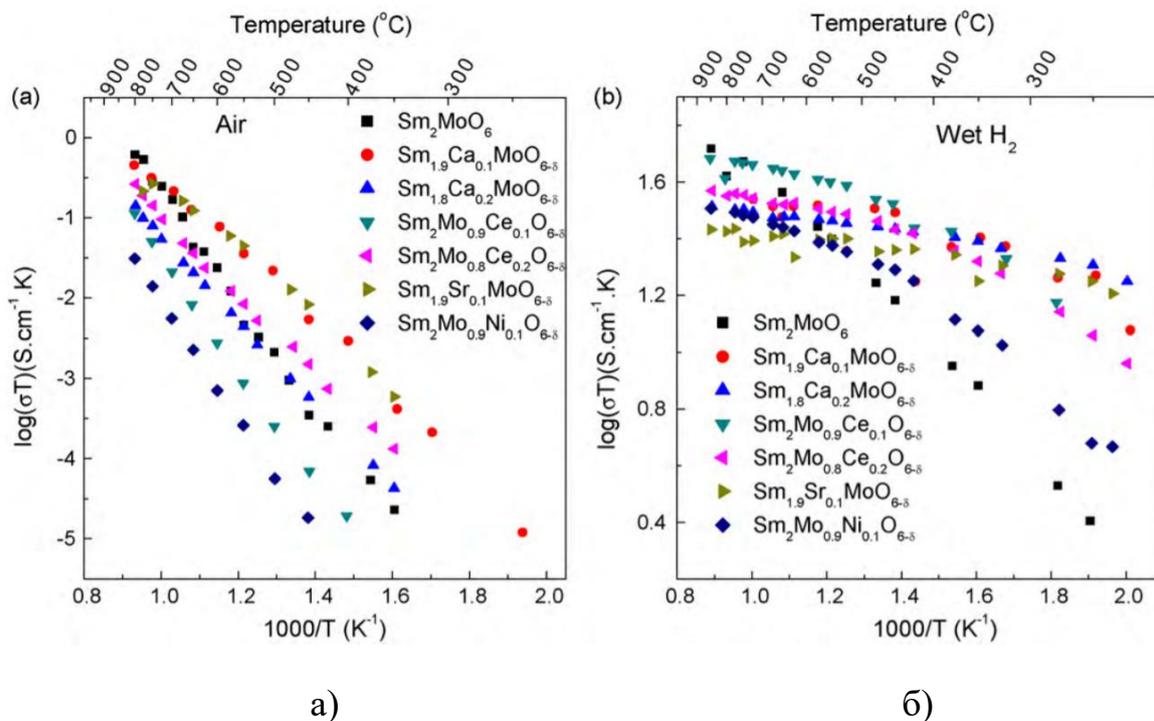


Рисунок 17. Температурная зависимость проводимости $\text{Sm}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$; $B = \text{Ce}, \text{Ni}$) на воздухе – (а), в атмосфере водорода H_2 – (б) [61].

В атмосфере водорода образцы показали значительное увеличение проводимости, что можно объяснить восстановлением переходного металла [62]. При восстановлении молибдена кристаллическая структура остаётся моноклинной, однако в ней происходят существенные изменения, что сопровождается изменением параметров элементарной ячейки $a \approx 7.67 \text{ \AA}$, $b \approx 5.8 \text{ \AA}$, $c \approx 12.5 \text{ \AA}$,

$\beta \approx 108^\circ$. Для составов $\text{Sm}_2\text{Mo}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{Mo}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ методом РФА наблюдается фазовая смесь. Структурные аспекты и причины перегруппировки атомов в работе, к сожалению, не анализировались. Наибольшие значения проводимости (0.12 См/см) в атмосфере водорода демонстрировали образцы состава $\text{Sm}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MoO}_6$ при $T = 550^\circ\text{C}$.

В работах [37, 63] изучено влияние замещения редкоземельного катиона свинцом на физические свойства тетрагональных оксимолибдатов Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Как и для моноклинных оксимолибдатов авторами зафиксирован монотонный рост проводимости при повышении температуры. При достижении температуры 820°C легированные образцы претерпевают обратимый фазовый переход первого рода. В области фазового перехода диэлектрическая проницаемость демонстрирует сильную аномалию лямбда-типа, и электрическая проводимость резко возрастает на полтора порядка. Наибольшая проводимость ($\sim 10^{-2}$ См/см) достигается при $T = 850^\circ\text{C}$ для $(\text{PbO})_{0.34}(\text{Nd}_2\text{MoO}_6)_{0.33}$ [37] (рис. 18 а).

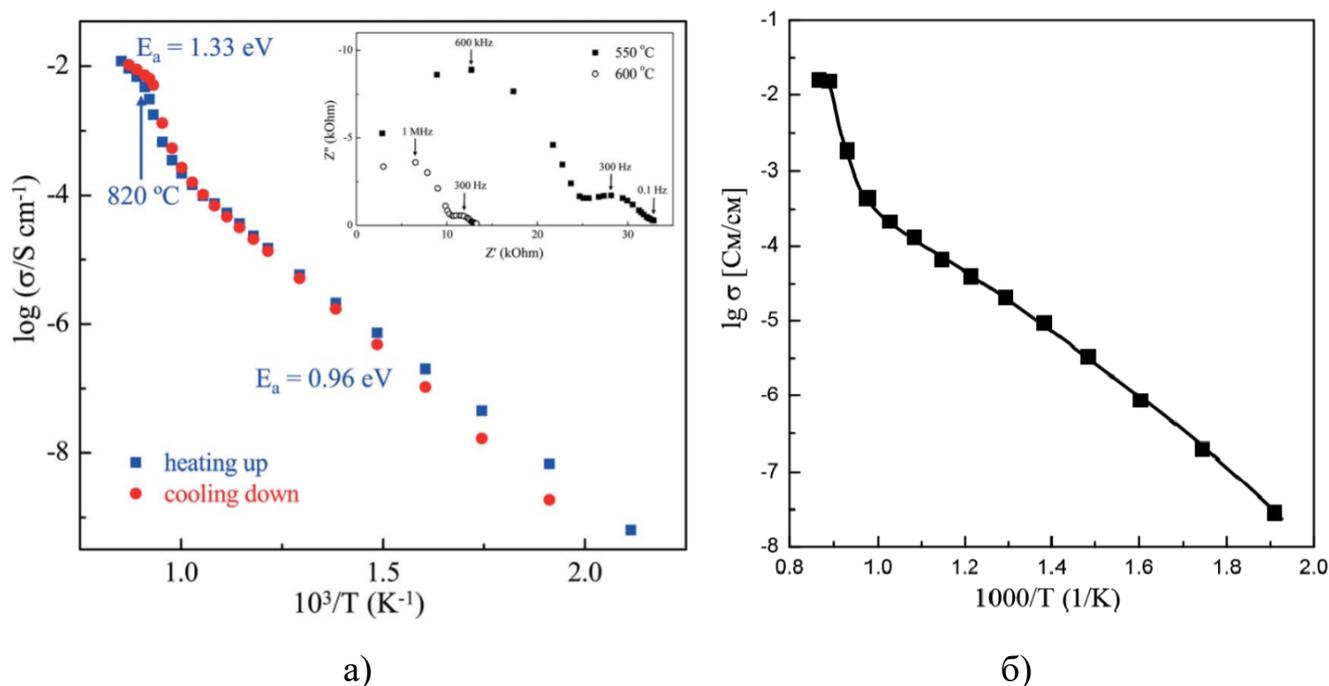


Рисунок 18. Температурная зависимость электропроводности образцов $(\text{PbO})_{0.34}(\text{Nd}_2\text{MoO}_6)_{0.33}$ – (а) [37]; $(\text{PbO})_{0.34}(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{0.33}$ – (б) [63].

При температуре $750\text{-}800^\circ\text{C}$ аналогичное поведение демонстрирует и состав $(\text{PbO})_{0.34}(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{0.33}$ – наблюдается скачкообразное увеличение

электропроводности (до $\sim 10^{-2}$ См/см), что еще раз подтверждает существование фазового перехода (рис. 18 б). Измерение электрических свойств на частотах от 0.06 Гц до 3 МГц выявило релаксацию с энергией активации 0.84 эВ и временем $\tau = 9.7 \times 10^{-12}$ сек, связанную с движением зарядов [63]. Проводимость в таких соединениях обусловлена ионами кислорода, что подтверждается анализом ДТА, который показал потерю веса в азоте. По мнению авторов, рост проводимости может быть связан с появлением кислородных вакансий, вызванных гетеровалентным молибденом и замещением редкоземельного катиона [37, 63]. Кроме скачкообразного роста проводимости фазовый переход из нецентросимметричной пр. гр. $I-42m$ в центросимметричную пр. гр. $I4_1/acd$ сопровождается появлением пьезоэлектрического отклика. Пьезоэлектрический эффект был обнаружен при комнатной температуре в содержащем свинец образце с $x = 0,6$, синтезированном ниже фазового перехода. Это позволяет предположить антисегнетоэлектрическую природу фазового перехода.

1.3. Выводы из литературных данных и постановка задачи

Из анализа литературных данных следует, что работы по изучению фазообразования, строения и свойств соединений системы $Ln_2O_3 - MoO_3$ в основном проводились на поликристаллических образцах или спечённой керамике. Исследования монокристаллов проводились на отдельных составах и не носили системный характер. Немногочисленные и разрозненные данные о строении замещённых редкоземельных молибдатов не позволяют провести глубокий анализ связей химического состава, структуры и физических свойств этих уникальных материалов. Таким образом, представляется важным и интересным продолжить исследования беспримесных и легированных соединений семейства редкоземельных молибдатов с использованием комплекса современных методик и прецизионного научного оборудования. На основании полученных экспериментальных данных сделать выводы о строении редкоземельных молибдатов, а также получить наиболее полные и точные данные о влиянии некоторых примесей на структуру соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Nd, Pr$) и Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Nd, Pr$).

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе комплексом методов исследованы соединения редкоземельных молибдатов составов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{V}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$, La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 , Nd_2MoO_6 (две полиморфные модификации), $\text{La}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$, $\text{Pr}_2\text{Mo}_1\text{O}_6:\text{Mg}$, $\text{Nd}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$. Монокристаллы всех исследованных соединений были получены научным коллективом физического факультета МГУ им. Ломоносова под руководством д.ф.-м.н. проф. Воронковой. Этим же коллективом авторов был опубликован ряд работ по изучению физических свойств этих уникальных образцов [18, 19, 64, 65] После изучения физических свойств, вышеуказанные монокристаллы были переданы в Институт кристаллографии для дальнейших исследований. Для изучения их строения в рамках диссертационной работы применялись следующие методы:

- растровая электронная микроскопия;
 - просвечивающая электронная микроскопия;
 - масс-спектрометрия в индуктивно связанной плазме;
 - рентгеноструктурный анализ с использованием лабораторных и синхротронных источников излучения при разных температурах;
 - EXAFS- и XANES-спектроскопия с использованием синхротронного излучения.
- Основной метод, использованный в работе, – монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Исследования методами электронной микроскопии, масс-спектрометрии и спектроскопии поглощения использованы в качестве комплементарных, логично дополняют полученные структурные данные и дают широкое представление о химическом составе и атомном строении вышеуказанных кристаллических материалов. Исследования проводились на современных высокоточных приборах ЦПК ИК РАН, ЦКП ИОНХ РАН, НИЦ «Курчатовский институт», а также в Европейском центре синхротронных исследований (ESRF, Франция). В процессе выполнения работы было разработано дополнительное программное обеспечение для проведения структурных исследований на монокристалльном рентгеновском дифрактометре HUBER-5042.

2.1. Исследования методами электронной микроскопии

Электронная микроскопия (ЭМ) – это совокупность физических методов исследования структуры и микроструктуры твердых тел, их локального состава с использованием электронных микроскопов. Электронные микроскопы представляют собой целый класс исследовательских приборов, в которых для получения изображения используется пучок электронов. Существует два основных направления современной ЭМ: просвечивающая (трансмиссионная) и растровая (сканирующая). Принципы работы растровых и просвечивающих микроскопов различаются, и на выходе исследователь получает качественно различную информацию, часто эти методики применяются совместно.

Многие изученные в данной работе монокристаллы получены впервые, поэтому важным и интересным представлялось исследование их химического и фазового состава, определение наличия зерен, включений и степени кристалличности. Для этих целей в работе использовались просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и энергодисперсионный анализ на сканирующем электронном микроскопе.

Исследования методами электронной микроскопии проводились в Институте кристаллографии и Курчатовском институте при участии д.ф.-м.н. О.М. Жигалиной, к.ф.-м.н. А.Л. Васильева, к.ф.-м.н. Артемова В.В., к.ф.-м.н. А.С. Кусковой, к.ф.-м.н. М.Ю. Преснякова и к.ф.-м.н. Е.Б. Модина.

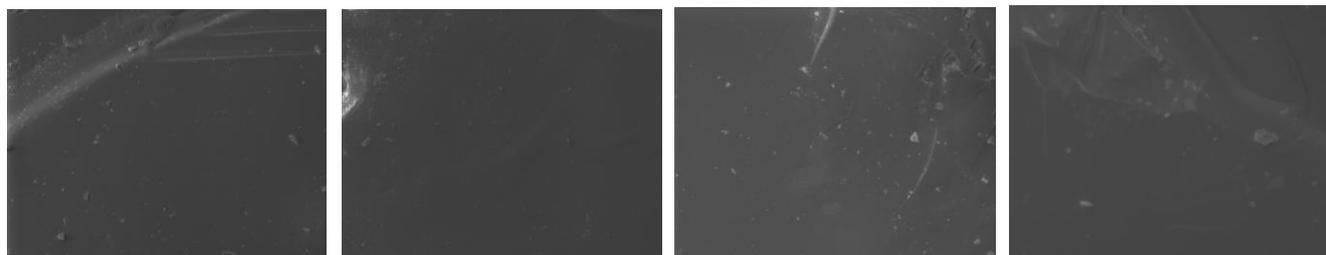
2.1.1. Растровая электронная микроскопия

Современные электронные микроскопы (как сканирующие, так и просвечивающие) часто оснащены энергодисперсионными спектрометрами, что позволяет проводить микроанализ различных образцов. Это широко распространенный метод получения данных об элементном составе образцов. Он применим для плоских, протяженных объемных объектов (монокристаллов), возможно, также его применение для порошков и тонких пленок. Принцип количественного расчета химического состава построен на сравнении эталонных данных соотношений концентраций, полученных для различных элементов, с реальными полученными соотношениями из измеренного спектра [66].

Исследование химического состава методом РЭМ проводилось к.ф.-м.н. Артёмовым В.В. при участии автора диссертации с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (ЦКП ИК РАН). Установка предназначена для получения изображений в электронных и ионных пучках, кинетического травления ионами галлия твердых образцов с целью получения поперечных срезов, приготовления тонких срезов для просвечивающей электронной микроскопии. Микроскоп также оборудован системой низкого вакуума и естественной среды для изучения биологических и непроводящих образцов, системой Regasus для проведения энергодисперсионного анализа и системой регистрации дифракции обратных электронов.

Концентрации химических элементов соединений $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$ и тетрагональной модификации $\text{Nd}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ определены при ускоряющем напряжении 30 кВ, постоянная времени Amr T . 51.2 мс, ток электронного пучка подбирался так, что «мертвое время» находилось в диапазоне 30-40%. После регистрации спектра, производился количественный расчет с помощью метода трех поправок. Для проведения экспериментов были отобраны монокристаллические образцы с плоскопараллельными гранями, линейные размеры которых не превышали 1мм.

Примеры полученных микроизображений образцов, и спектры флюоресценции представлены на рисунках 19 и 20.



а) б) в) г)

Рисунок 19. Микрофотографии поверхности образцов: (а) – $\text{Nd}_{5-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$; (б) – $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$; (в) – $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$; (г) – $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

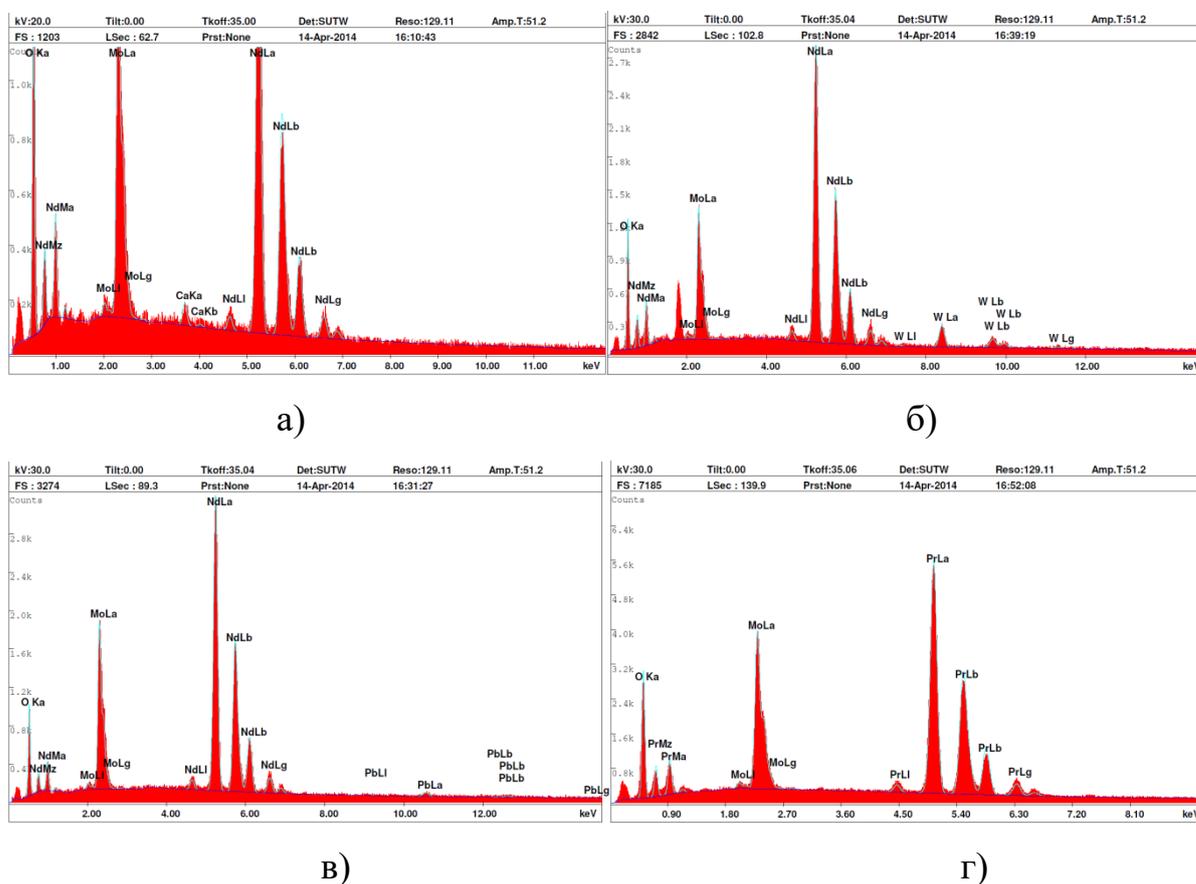


Рисунок 20. Характеристические рентгеновские спектры с поверхности исследуемых образцов: (а) – $\text{Nd}_{5-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, (б) – $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$, (в) – $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, (г) – $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Элементный анализ, проводимый с помощью электронного микроскопа – локальный метод диагностики и для повышения точности данных для каждого

образца были измерены по 10 спектров в различных областях монокристалла, после этого данные усреднялись. Для анализа спектров и расчётов использовалось программное обеспечение фирмы EDAX Pegasus [67]. В таблице 3 представлены усреднённые данные атомных и весовых долей химических элементов, содержащихся в образцах. В результате исследования получены итоговые химические формулы для чистого и легированных образцов редкоземельных молибдатов флюоритоподобной фазы. Определена стехиометрия соединений и показано, что образцы не содержат инородных примесей.

Таблица 3. Усредненные данные о химическом составе исследованных образцов.

Хим. формула	$\text{Pr}_5\text{Mo}_{3.08}$ $\text{O}_{16.57}$	$\text{Nd}_{4.7}\text{Ca}_{0.25}$ Mo_3O_{14}	$\text{Nd}_{4.2}\text{Pb}_{0.2}$ $\text{Mo}_3\text{O}_{16.62}$	$\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.6}$ $\text{W}_{0.63}\text{O}_{17.41}$	$\text{Nd}_2\text{Mo}_{0.68}$ $\text{Mg}_{0.06}\text{O}_{5.55}$
Wt/ At, % O	20.88/ 66.23	16.68/ 59.90	19.06/ 64.49	20.40/ 67.90	4.01/ 25.37
Wt/ At, % Mo	23.35/ 12.71	21.40/ 13.07	23.09/ 13.37	18.27/ 10.14	17.74/ 18.70
Wt/ At, % <i>Ln</i> (Pr, Nd)	56.02/ 21.05	61.15/ 24.91	54.98/ 21.29	52.80/ 19.49	77.96/ 54.77/
Wt/ At, % <i>Me</i> (Ca, W, Pb, Mg)	—	0.77/ 1.13	3.20/ 0.86	8.54/ 2.47	0.29/ 1.2

2.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) применяется для изучения структуры материала, как в объеме образца, так и в его при поверхностной области. ПЭМ – высокоинформативный метод исследования, широко используемый в материаловедении, физике твердого тела, кристаллографии. Он позволяет определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз, визуализировать кристаллическую структуру, определять и характеризовать наличие зерен и возможные дефекты материала.

В настоящей работе методом ПЭМ были изучены образцы двух полиморфных модификаций монокристаллов Nd_2MoO_6 , беспримесных и легированных магнием оксимолибдатов Pr_2MoO_6 , легированных магнием оксимолибдатов Pr_2MoO_6 , а также фаз Хуберта – соединений $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, легированных свинцом. Образцы для исследований изготавливались двумя способами: измельчением с последующим нанесением на медную сетку с углеродной подложкой и с помощью механической шлифовки, полировки и ионного утонения на установке Gatan PIPS 691 с энергией ионов аргона 4,5-5 кэВ. Съёмка проводилась на современных электронных микроскопах Tescan G² 30ST, FEI Titan, FEI Osiris при ускоряющем напряжении 300 кВ. В результате исследований были получены изображения кристаллической решетки с высоким разрешением для монокристаллов $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Nd}_{4.66}\text{Pb}_{0.34}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, Nd_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 , $\text{Pr}_2\text{Mo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_6$ (рис. 21), дифракционные картины и Фурье-образы от различных областей кристаллов. Анализ микродифракций проводился при помощи программ DigitalMicrograph [68] и jEMS [69]. Показано, что структуры являются монокристаллическими и однородными, не содержат доменов и включений. Рассчитанные по дифракционной картине межплоскостные расстояния согласуются в пределах погрешности с данными РСА. Исследования методом ПЭМ проведены д.ф.-м.н. О.М. Жигалиной, к.ф.-м.н. А.Л. Васильевым, к.ф.-м.н. к.ф.-м.н. А.С. Кусковой, к.ф.-м.н. М.Ю. Пресняковым и к.ф.-м.н. Е.Б. Модиним при участии автора диссертации (ЦКП ИК РАН, НИЦ КИ).

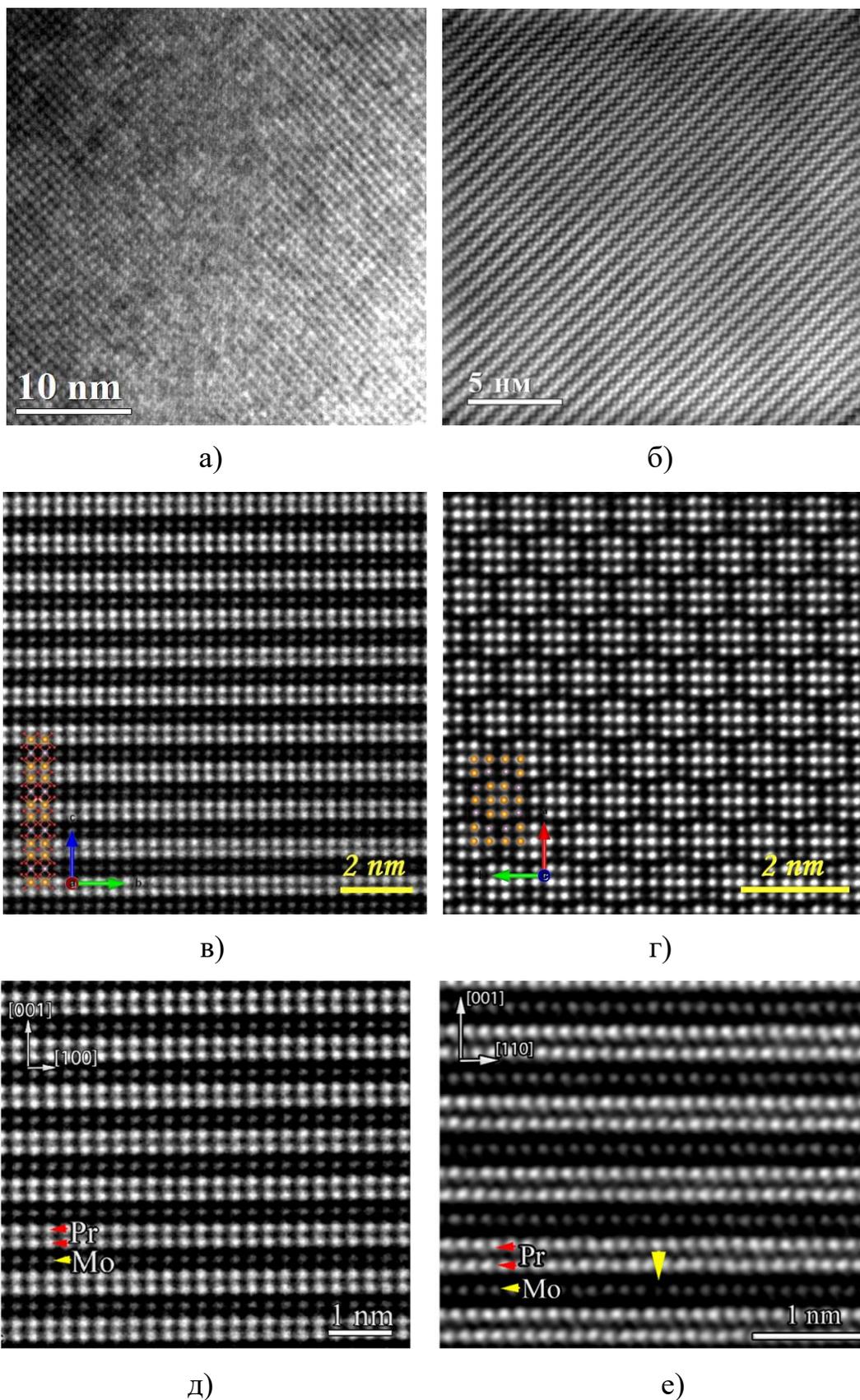


Рисунок 21. Изображения кристаллической решетки структур $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – (а), $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$ – (б), тетрагональная фаза Nd_2MoO_6 – (в), моноклинная фаза Nd_2MoO_6 – (г), Pr_2MoO_6 – (д), $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ – (е).

2.2. Масс-спектрометрия в индуктивно связанной плазме

При исследовании легированных магнием оксимолибдатов Pr_2MoO_6 методом РЭМ не удалось с достаточной точностью установить концентрацию примеси. Слабый сигнал катионов магния от локальной области поверхности кристалла оставался в пределах погрешности. Для решения этой проблемы был дополнительно привлечен метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Он позволяет одновременно определять в растворах минеральных кислот до 70 элементов-примесей, за исключением газообразующих и галогенов, в широком диапазоне концентраций (до 9 порядков величины) с высокой сходимостью результатов (относительное стандартное отклонение результатов менее 0.01). Источником ионизации атомов в данном методе служит безэлектродный разряд, который создается в высокочастотном поле индуктора в атмосфере аргона. В условиях разряда происходит практически полная диссоциация молекул, обеспечивается эффективная ионизация атомов. Разряд характеризуется высокой стабильностью, повторяемость значений аналитических сигналов достигает десятых долей процента.

Исследование элементного состава оксимолибдата $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ проведено к. х. н. Кварталовым В.Б. при участии автора диссертации с помощью масс-спектрометра iCapQ-c ThermoScientific (ЦКП ИК РАН). Для подготовки проб использовалась деионизованная вода (с остаточным сопротивлением 18 МОм, очищенную системой Micropure одноразовая пластиковая посуда, азотная (HNO_3 65%, EMSURE ISO, Merck), серная (H_2SO_4 98%, EMSURE ISO, Merck) и фосфорная (H_3PO_4 98%, ACROS) кислоты соответствующей чистоты, а также система микроволнового автоклавирования SEM Mars 6 при температуре 240°C в течение 1.5 часов. Для измерения интенсивности выбраны самые распространённые изотопы определяемого аналита, свободные от спектральных наложений. Для контроля чувствительности относительно матричного эффекта был использован аликвот раствора Bi (2 ppb). Калибровка, элементный анализ и коррекции спектральных наложений были выполнены в программе

QTegraThermoFisher [70]. В процессе пробоподготовки было установлено, что данное соединение обладает высокой химической стойкостью по отношению к основным кислотам и щелочам. Была подтверждена устойчивость кристаллов к воздействию концентрированных азотной, соляной, хлорной, серной кислот, а также к «царской водке» и едкому натру при нагревании.

МС-ИСП анализ подтвердил присутствие катионов магния в анализируемом растворе, приготовленном из навески массой 0.035 г, на значимом количественном уровне. Усредненное по трём пробам значение концентрации катионов магния составляет 1108.294 мкг/г, что соответствует его содержанию в монокристалле на уровне ~0.11%.

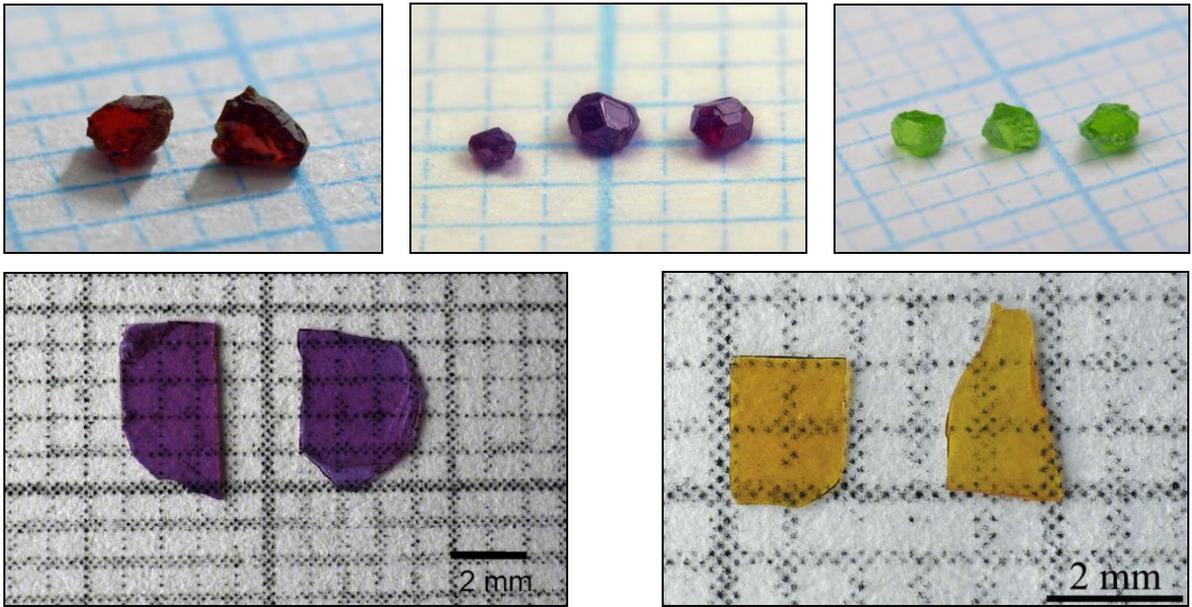
2.3. Прецизионные рентгеноструктурные исследования при комнатной температуре

Основными задачами современного рентгеноструктурного анализа являются определение элементарной ячейки, закона симметрии, поиск и локализация всех атомных позиций внутри элементарной ячейки. Помимо этого, чрезвычайно важно установление констант тепловых колебаний атомов и распределения электронной плотности. Исследования базируются на индивидуальной регистрации дифракционных отражений от каждой системы атомных плоскостей с помощью монокристалльных и порошковых дифрактометров. Эксперимент на таком приборе автоматизирован и контролируется с помощью компьютера, длительность эксперимента варьируется от нескольких часов до нескольких недель. Точность этих измерений зависит от размера образца и степени его кристалличности, определяемой по ширине и форме дифракционных максимумов. О совершенстве кристалла можно судить по форме дифракционных максимумов [71].

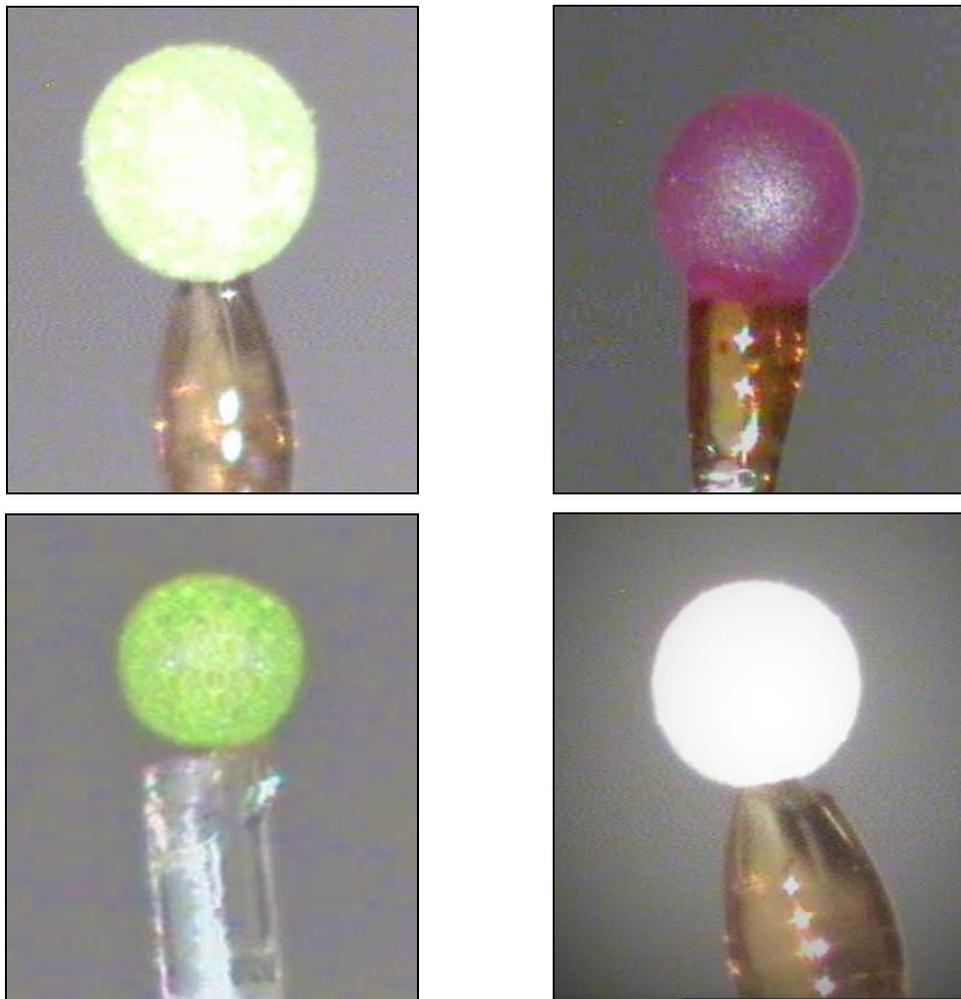
Для проведения прецизионных рентгеноструктурных экспериментов при комнатной температуре в данной работе использовались автоматические монокристалльные четырёхкружные дифрактометры Xcalibur S/Eos и Bruker Smart APEX 2 с двухкоординатными CCD детекторами. Схема и порядок проведения рентгеноструктурного эксперимента на дифрактометрах Smart Apex 2 и Xcalibur S аналогичны. Для исследований были отобраны наиболее совершенные монокристаллы составов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}:\text{V}$ (два состава), $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$, а также беспримесных La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 , Nd_2MoO_6 (два монокристалла) и легированных магнием оксимолибдатов $\text{La}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$, $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$, $\text{Nd}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$. С целью корректного учета эффекта поглощения рентгеновских лучей кристаллам путем механической обкатки придавалась форма, близкая к сферической (рисунок 22). Диаметр сферических образцов составлял 0.20-0.30(1) мм. Пластинчатые оксимолибдаты имели толщину до 0.5 мм и не подвергались обкатке. Учёт поглощения для

монокристаллов оксимолибдатов проведён в программе CrysAlisPro по огранке по форме пластинки.

Подготовленные образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого были выбраны кристаллы с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. По результатам предварительных экспериментов для всех образцов составлены уникальные задания проведения полномасштабных дифракционных экспериментов. В каждом из них определялись оптимальное расположение осей гониометра для съёмки мало- и высокоугловых рефлексов, исключающее возможность столкновения механических частей дифрактометра, и время измерения каждого рефлекса для достижения максимально высокого соотношения сигнал-шум. Измерение связанных симметрией отражений от нескольких независимых областей обратного пространства или полной сферы Эвальда и усреднение их интенсивностей позволило существенно снизить вероятность систематических и приборных ошибок и повысить точность экспериментов. Съёмка на дифрактометре Bruker Apex 2 также проходила в автоматическом режиме, по специально адаптированному заданию с учётом особенностей дифрактометра. Подобранные параметры съёмки превышают стандарты качества проведения рентгеноструктурных экспериментов, установленные Международным союзом кристаллографов. Такие эксперименты позволяют получить большой объём экспериментальных данных, однако связаны со значительными временными затратами. Сбор данных для соединений для фаз Хуберта в среднем занимал около 60 часов, для оксимолибдатов – около 40. Интегрирование дифракционных пиков, коррекция на фактор Лоренца, поглощение, поляризацию излучения проведены в комплексе программ CrysAlisPro [72]. Расшифровка и уточнение кристаллических структур проводились с помощью комплекса программ Jana2006 [73] и Astra [74]. Визуализация полученных моделей структур получена с помощью программ Vesta [75] и Diamond [76].



a)



б

Рисунок 22. Монокристаллы редкоземельных молибдатов – (а); образцы, подготовленные для PCA – (б).

Для соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ выбрана кубическая ячейка с удвоенным флюоритовым параметром $a = 11.061(1) \text{ \AA}$, в рамках которой удалось проиндексировать более 85% всех отснятых рефлексов. Параметры кубических элементарных ячеек соединений $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ легированных ванадием (два состава), свинцом, или кальцием, или вольфрамом составили $11.0272(1) \text{ \AA}$, $11.0335(1) \text{ \AA}$, $11.042(1) \text{ \AA}$, $11.025(1) \text{ \AA}$ и $11.030(1) \text{ \AA}$ соответственно. Для всех легированных образцов фаз Хуберта удалось проиндексировать более 90%, а для состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$ более 99% всех измеренных рефлексов. Ионный радиус легирующих примесей отличается от ионных радиусов основных катионов, поэтому изменение параметров элементарных ячеек является косвенным подтверждением вхождения примесей в структуру. Изменение концентрации легирующих элементов (для двух составов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}:\text{V}$) также оказывает влияние на параметры элементарных ячеек.

Для оксимолибдатов Ln_2MoO_6 определены тетрагональные ячейки с параметрами $a = 4.0983(1) \text{ \AA}$ $c = 16.0228(8) \text{ \AA}$, $a = 4.0250(1) \text{ \AA}$ $c = 15.8391(8) \text{ \AA}$, $a = 4.0091(1) \text{ \AA}$ $c = 15.8336(4) \text{ \AA}$ и $a = 4.0087(2) \text{ \AA}$ $c = 15.8304(8) \text{ \AA}$ для кристаллов La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и Nd_2MoO_6 (2 монокристалла) соответственно. В ходе анализа двумерных сечений обратного пространства были выявлены дополнительные отражения, не индексируемые в рамках выбранных элементарных ячеек (рис. 23 а), аналогичные обнаруженным в работах [17, 28, 29]. Учёт данных отражений возможен путём кратного увеличения объема элементарных ячеек за счет выбора базисных векторов (рис. 23 б): $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$, $\mathbf{b} = -\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$, $\mathbf{c} = 2\mathbf{c}_0$, при этом индексирование рефлексов превысило 80% от общего числа рефлексов. Таким образом, для монокристаллов La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и Nd_2MoO_6 (2 монокристалла) выбраны элементарные ячейки с параметрами $a = 5.7982(1) \text{ \AA}$ $c = 32.0425(6) \text{ \AA}$, $a = 5.6960(1) \text{ \AA}$ $c = 31.6796(2) \text{ \AA}$, $a = 5.664(1) \text{ \AA}$ $c = 31.621(1) \text{ \AA}$ и $a = 5.6632(2) \text{ \AA}$ $c = 31.6042(8) \text{ \AA}$ для четырёх образцов соответственно. Уменьшение параметров ячейки от состава к составу связано с уменьшением ионного радиуса редкоземельного катиона $r(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$, $r(\text{Pr}^{3+}) = 1.126 \text{ \AA}$, $r(\text{Nd}^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$.

Стоит отметить высокую сходимость результатов двух экспериментов, полученных на разных кристаллах и дифрактометрах для беспримесных соединений Nd_2MoO_6 . Одинаковые условия проведения экспериментов и подход к расшифровке структуры в целом позволили предметно сравнивать полученные результаты.

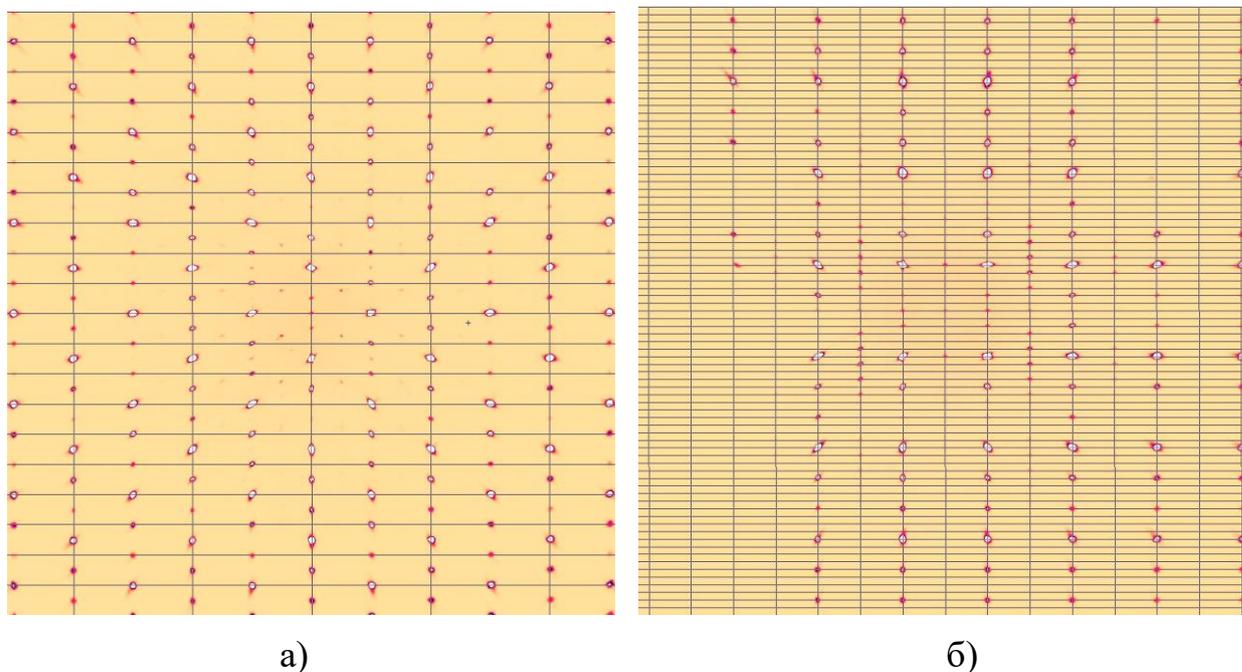


Рис. 23. Сечение трёхмерной дифракционной картины тетрагонального монокристалла Pr_2MoO_6 плоскостью $l=0$ для случаев: $a = 4.0250(1) \text{ \AA}$, $c = 15.8391(8) \text{ \AA}$ – (а); $a = 5.6960(1) \text{ \AA}$, $c = 31.6796(2) \text{ \AA}$ – (б).

Параметры съемки, основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры изученных монокристаллов $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ представлены в таблице 4, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{V}$ (два состава), $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$, $\text{Nd}_6\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$ – в таблице 5, La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 , $\text{La}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$, $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ – в таблице 6, Nd_2MoO_6 и $\text{Nd}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ – в таблице 7.

Таблица 4. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур соединений $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Химическая формула	$\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$
Пр. гр., Z	$Pn-3n, 4$
$a, \text{Å}$	11.061(1)
$V, \text{Å}^3$	1353.3(2)
$D, \text{г/см}^3$	5.81(1)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71069$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	19.275
$T, \text{К}$	295
Диаметр образца, мм	0.30(1)
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	ω
Учёт поглощения; T_{\min}/T_{\max}	Сфера; 0.84222 /1.0000
$\Theta_{\max}, \text{град}$	53.44
Пределы h, k, l	$-24 \leq h \leq 24;$ $-24 \leq k \leq 24;$ $-24 \leq l \leq 24$
Число отражений: измеренных/ независимых/с $I > 3\sigma(I)$	113653 / 1373 / 1062
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	54
Учет экстинкции	Тип 1, Лоренц
R/R_w	2.15/2.90
S	1.02
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-1.88/2.80
Программы	CrysAlis, Jana2006, VESTA

Таблица 5. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур соединений $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.90}\text{V}_{0.10}\text{O}_{15.3}$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.76}\text{V}_{0.24}\text{O}_{15.5}$, $\text{Pb}_{0.34}\text{Nd}_{4.37}\text{Mo}_3\text{O}_{16.47}$, $\text{Ca}_{0.31}\text{Nd}_{4.57}\text{Mo}_3\text{O}_{15.8}$, $\text{Nd}_{4.6}\text{W}_{0.60}\text{Mo}_{2.1}\text{O}_{16.48}$.

Химическая формула	$\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.90}\text{V}_{0.10}\text{O}_{15.3}$	$\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.76}\text{V}_{0.24}\text{O}_{15.5}$	$\text{Pb}_{0.34}\text{Nd}_{4.37}\text{Mo}_{2.60}\text{O}_{16.47}$	$\text{Ca}_{0.31}\text{Nd}_{4.57}\text{Mo}_{1.98}\text{O}_{15.8}$	$\text{Nd}_{4.6}\text{W}_{0.60}\text{Mo}_{2.1}\text{O}_{16.48}$
Пр. гр.	<i>Pn-3n</i>				
<i>a</i> , Å	11.0272(1)	11.0335(1)	11.0421(11)	11.025(1)	11.030(1)
<i>V</i> , Å ³	1340.90(1)	1343.20(1)	1346.3(2)	1340.01(3)	1342.07(3)
<i>D</i> , г/см ³	6.18(1)	6.17(1)	6.0555	5.55(1)	6.1829
Изл.; λ, Å	MoK_α ; 0.71069				
μ, мм ⁻¹	21.783	21.745	22.556	19.437	30.288
<i>T</i> , К	295				
Диаметр образца, мм	0.20(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)	0.30(1)
Дифрактометр	Xcalibur S				
Тип сканирования	ω				
Учёт погл.; T_{\min}/T_{\max}	0.8888/1, сфера	0.7766/1, сфера	0.8945/1, сфера	0.8358/1, сфера	0.8454/1, сфера
Θ _{max} , град	66.51	66.52	49.66	49.71	49.68
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23; -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23; -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Число отр.: изм./ нез. / с <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	82749/ 2033/ 1205	83877/ 2039/ 1280	111689/ 1174/ 771	103354/ 54308/ 1171	127351/ 51787/ 838
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²				
Число уточн. параметров	35		68	46	32
Учет экстинкции	Тип 2, 0.0080(3)	Тип 2, 0.0070(2)	Тип 2, 0.26(3)	Тип 2, 0.4286(2)	Тип 2, 0.0337(2)
<i>R/R_w</i>	2.02/4.08	1.55/2.79	1.58/ 4.94	2.16/4.77,	2.81/1.95
<i>S</i>	1.84	1.19	1.04	3.62	1.84
Δ <i>ρ</i> _{min} /Δ <i>ρ</i> _{max}	-1.91/2.60	-0.73/1.43	-0.69/0.90	-1.89/2.83	-1.7/1.37
Программы	CrysAlis, Jana2006, Diamond, VESTA				

Таблица 6. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур соединений $Ln_2MoO_6:Mg$ и $Ln_2MoO_6:Mg$ ($Ln = La, Pr$).

Химическая формула	La_2MoO_6	$La_2Mo_{0.965}Mg_{0.035}O_{5.81}$	Pr_2MoO_6	$Pr_2Mo_{0.974}Mg_{0.026}O_{5.94}$
Пр. гр.	$I-4c2$			
$a, \text{Å}$	5.7982(1) 5.7982(1) 32.0425(6)	5.7969(1) 5.7969(1) 32.0371(4)	5.6960(1) 5.6960(1) 31.6796(2)	5.6979(1) 5.6979(1) 31.7012(2)
$V, \text{Å}^3$	1077.24(3)	1076.58(3)	1027.82(1)	1029.21 (3)
$D, \text{г/см}^3$	5.7928	5.7559	6.1231	6.0784
Изл.; $\lambda, \text{Å}$	$MoK_{\alpha}; 0.71069$			
$\mu, \text{мм}^{-1}$	17.78	16.79	21.011	20.924
$T, \text{К}$	295			
Размер образца, мм	$0.37 \times 0.199 \times 0.14$	$0.415 \times 0.361 \times 0.051$	$0.337 \times 0.307 \times 0.03$	$0.179 \times 0.159 \times 0.05$
Дифрактометр	Xcalibur Eos S2			
Тип скан.	ω			
Учёт погл.; T_{\min}/T_{\max}	0.065/0.326 огранка	0.031/0.508 огранка	0.021/0.559 огранка	0.084/0.464 огранка
$\Theta_{\max}, \text{град}$	74.45	74.39	62.66	62.67
Пределы h, k, l	$-15 \leq h \leq 14;$ $-15 \leq k \leq 14;$ $-84 \leq l \leq 82$	$-15 \leq h \leq 15;$ $-12 \leq k \leq 13;$ $-86 \leq l \leq 86$	$-14 \leq h \leq 13;$ $-14 \leq k \leq 15;$ $-84 \leq l \leq 84$	$-14 \leq h \leq 14$ $-12 \leq k \leq 13$ $-79 \leq l \leq 79$
Число отр.: изм./ нез. / $c I > 3\sigma(I)$	40331/ 4604/ 1200	40384/ 4464/ 1183	13159/ 1136/ 1119	26319/ 2155/ 1161
Метод уточнения	МНК по F^2			
Число уточн. параметров	43	58	41	57
Учет экстинкции	Тип 2, 0.0091(4)	Тип 2, 0.0080(3)	Тип 2, 0.0073(6)	Тип 2, 0.0083(3)
R/R_w	1.67/5.93	1.88/6.05	0.90/1.32,	1.14/1.36
S	2.11	2.08	1.07	1.00
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-1.14/1.04	-1.18/1.42	-0.77/0.50	-0.81/0.88
Программы	CrysAlis, Jana2006, VESTA, Diamond			

Таблица 7. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур соединений β -Nd₂MoO₆.

Химическая формула	Nd ₂ MoO ₆ (образец 1)	Nd ₂ MoO ₆ (образец 2)	Nd _{1.82} Mg _{0.11} Mo _{0.89} O _{5.68}
Пр. гр.	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>		
<i>a</i> , Å	5.664(1), 5.664(1), 31.621(1)	5.6632(2) 5.6632(2) 31.6042(8)	5.6625(1) 5.6625(1) 31.6156(8)
<i>V</i> , Å ³	1014.3(1)	1013.60(6)	1013.72(4)
<i>D</i> , г/см ³	6.1023	6.2963	5.7882
Изл.; λ, Å	MoK _α ; 0.71069		
μ, мм ⁻¹	21.862	22.52	20.55
<i>T</i> , К	295		
Размер образца, мм	0.2 × 0.3 × 0.05	0.28 × 0.16 × 0.07	0.41 × 0.29 × 0.05
Дифрактометр	Bruker Smart APEX 2	Xcalibur S/Eos	
Тип скан.	ω		
Учёт поглощения; <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.040/0.363 огранка	0.031/0.359 огранка	0.018/0.349 огранка
Θ _{max} , град	30.46	71.73	71.69
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8; -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8; -33 ≤ <i>l</i> ≤ 43	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14; -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -82 ≤ <i>l</i> ≤ 84	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -84 ≤ <i>l</i> ≤ 84
Число отр.: изм./ нез./ с <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	3359/ 389/ 219	30811/ 4523/ 409	11982/ 519/ 510
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²		
Число уточн. параметров	23	23	26
Учет экстинкции	Тип 1, 0.0080(3)	Тип 2, 0.0070(2)	Тип 2, 0.26(3)
<i>R</i> / <i>R</i> _w	4.05/6.83	1.35/1.82	1.14/1.50
<i>S</i>	2.30	1.51	1.37
Δρ _{min} /Δρ _{max}	-2.37/ 3.59	-2.90/1.91	-1.50/1.23
Программы	CrysAlis, Jana2006, VESTA, Diamond		

2.4. Прецизионные рентгеноструктурные исследования при низких температурах

Низкотемпературные рентгеноструктурные эксперименты позволяют исследовать поведение материала в условиях экстремальных температурных воздействий, изучить возможные структурные фазовые переходы и другие тонкие особенности структуры. Кроме этого, использование низких температур в прецизионных рентгеновских экспериментах – это способ уменьшения систематических ошибок, связанных с тепловым движением атомов. Повышение точности рентгеноструктурного анализа при пониженных температурах связано с уменьшением амплитуд атомных колебаний, которое приводит к существенному возрастанию интенсивностей. Наиболее сильно возрастают интенсивности высокоугловых отражений. Охлаждение кристаллов приводит к ослаблению ряда и других эффектов (ангармонизма тепловых колебаний, теплового диффузного рассеяния), также сказывающихся на значении тепловых и геометрических параметров.

Для проведения прецизионных рентгеноструктурных экспериментов при низких температурах в данной работе использовались лабораторные дифрактометры Xcalibur S, оснащённый низкотемпературной приставкой Cobra и дифрактометр Huber-5042 с гелиевым криостатом DISPLEX DE-202.

Исследования на дифрактометре Xcalibur

Для проведения низкотемпературных экспериментов на дифрактометре Xcalibur установлена система поддержания и контроля температуры Cobra. Основным её отличием от других низкотемпературных систем открытой подачи хладагента на образец является наличие генератора азота. Он фильтрует воздух и выделяет из него газообразный азот, который охлаждается замкнутым гелиевым охладителем до температуры 80 К. Поток охлажденного газообразного азота регулируется с помощью контроллера и затем через специальное сопло попадает

на образец. Кроме охлаждения система Cobra способна подогреть газообразный азот для проведения экспериментов при температурах вплоть до 500 К.

На дифрактометре Xcalibur с помощью криосистемы Cobra при температуре 200 К были проведены прецизионные исследования образцов моноклинной фазы Nd_2MoO_6 . Стеклянные нити, на которых закреплены образцы, дополнительно укреплялись специальным эпоксидным клеем для обеспечения необходимой прочности держателя и исключения возможных вибраций в потоке азота во время эксперимента. Тепловое сжатие стеклянной нити при понижении температуры приводило к сдвигам центра образца относительно центра гониометра. На предварительном этапе с помощью видео микроскопа юстировка кристалла проводилась несколько раз, до тех пор, пока необходимая температура на образце не стабилизировалась и линейные размеры держателя не переставали изменяться. Эксперименты проводились в автоматическом режиме по индивидуальным заданиям, составленным для экспериментов при комнатной температуре и адаптированным для низкотемпературных экспериментов. Параметры съемки и основные кристаллографические параметры представлены в таблице 8.

Процедура первичной обработки рентгendifракционных данных аналогична процедуре для экспериментов при комнатной температуре: интегрирование дифракционных пиков, коррекция на фактор Лоренца, поглощение, поляризацию излучения проведены с помощью комплекса программ CrysAlis [72]. Для монокристаллов Nd_2MoO_6 с параметрами $a = 15.852(1) \text{ \AA}$, $b = 11.317(1) \text{ \AA}$, $c = 5.492(1) \text{ \AA}$ $\beta = 91.249(8)$ в рамках пр. гр. $I2/c$ было проиндексировано более 87% всех рефлексов. Единый подход к проведению экспериментов при различных температурах в дальнейшем позволил провести высокоточное сравнение данных и сделать важные выводы о характеристиках монокристаллов.

Таблица 8. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур низкотемпературной фазы Nd_2MoO_6 при температуре 200 К.

Химическая формула	Nd_2MoO_6
Пр. гр., Z	$I2/c$, 8
a , Å	15.852(1),
b , Å	11.317(1),
c , Å	5.492(1)
β , град	91.249(8)
V , Å ³	985.0(1)
D , г/см ³	6.477
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71069
μ , мм ⁻¹	23.224
T , К	200
Размер образца, мм	0.30 сфера
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	ω
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	Сфера; 0.84222 / 1.0000
θ_{\max} , град	34.85
Пределы $h k l$	$-24 \leq h \leq 25$; $-18 \leq k \leq 18$; $-8 \leq l \leq 8$
Число отражений: измеренных/ независимых / $I > 3\sigma(I)$	12561/4224/ 4098
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	84
Учет экстинкции	Тип 1, Гаус
R/R_w	2.26/2.92
S	1.92
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-1.69/2.14
Программы	CrysAlis, Jana2006

Исследования на дифрактометре Huber-5042

Дифрактометр HUBER-5042 с гелиевым криостатом DISPLEX DE-202 (APD Cryogenics inc.) является уникальным научным прибором. Он позволяет проводить прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов в области температур от 15 до 350 К. Такие исследования особенно важны, когда эксперименты при комнатной температуре и температуре жидкого азота не позволяют выявить тонкие структурные особенности, оказывающие принципиальное значение на свойства материала. Дифрактометр HUBER-5042 оснащён точечным детектором, что существенно увеличивает время проведения эксперимента, однако позволяет проводить каждое отдельное измерение с высокой относительной точностью, и, таким образом, вносит в экспериментальные данные заметно меньшую систематическую погрешность [74]. Сканирование выполняется по шагам, а не в непрерывной моде, что также повышает точность измерений. Система HUBER управляется компьютером при помощи программного конструктора SPEC [77]. Программное обеспечение SPEC позволяет создавать и модифицировать различные программы для решения широкого спектра дифракционных задач – от прецизионного определения параметров элементарной ячейки монокристалла при различных температурах до проведения полных рентгенодифракционных экспериментов. Таким образом, совокупность характеристик дифрактометра HUBER делает его хорошим инструментом для решения многих задач.

С помощью дифрактометра Huber-5042 была выполнена серия дифракционных экспериментов в диапазоне температур от 30 до 295 К. Параметры элементарной ячейки монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ определены при $T = 295, 200, 175, 150, 125, 100, 90, 65, 50$ и 30 К методом наименьших квадратов по 32 дифракционным рефлексам в интервале $45^\circ < 2\theta < 46^\circ$. При каждой температуре образец выдерживался в течение нескольких часов. Графики зависимости параметра кубической элементарной ячейки и объема представлены на рисунке 24.

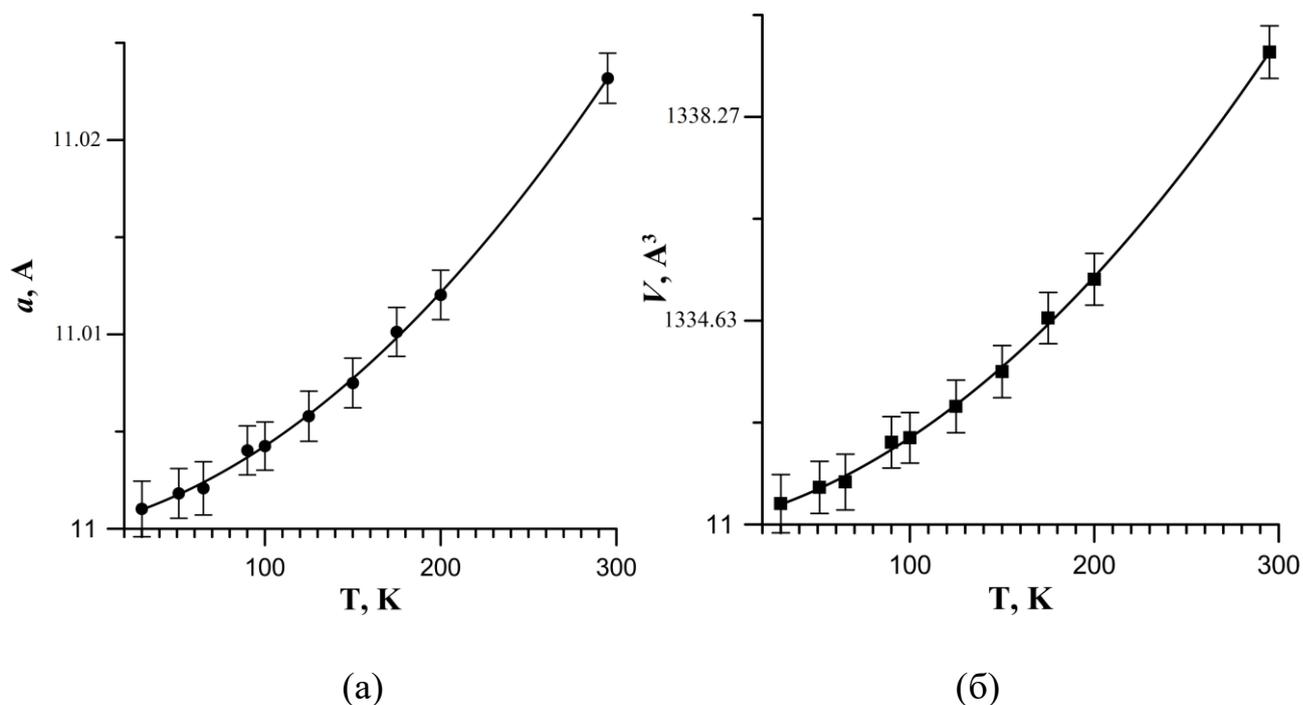


Рисунок 24. Температурная зависимость параметра (а) и объема (б) элементарной ячейки монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Полный набор интенсивностей дифракционных отражений для соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ получен при 30 К методом $\omega/2\theta$ пошагового (дискретного) сканирования. Для анализа распределения рефлексов по интенсивностям (оценки интенсивностей рефлексов) использовались вычисленные структурные факторы, полученные по модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ из [19]. Расчеты, необходимые для планирования съемки, интегрирования пиков и шкалирования интенсивностей были проведены по программе Astra [74]. Анизотропное шкалирование интенсивностей по [78] использовалось для коррекции ошибок, связанных с систематическим искажением измеренных интенсивностей рефлексов в зависимости от установочных углов гониометра [79]. С использованием полного неусреднённого набора данных проводилось шкалирование интенсивностей при структурной модели, фиксированной в значениях, полученных на предыдущем шаге. При этом уточнялось только отклонение шкальных факторов от единицы: 15 параметров по 2464 измерениям в данном случае. Затем данные усреднялись по симметрии, и проводилось обычное уточнение общего шкального фактора привязки к абсолютной шкале в кинематическом приближении, параметра

экстинкции и структурных параметров. Такое чередование циклов уточнений по наборам неусредненных и усредненных данных согласует эквивалентные интенсивности между собой и заметно повышает достоверность результатов исследования в целом.

Детали сбора данных и уточнения структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ приведены в таблице 9. Без применения описанной выше процедуры шкалирования R -факторы усреднения эквивалентных рефлексов для 2464 интенсивностей составили $R/R_w = 7.00/8.89\%$, а после нее - $R/R_w = 3.25/4.26\%$. Полное число независимых рефлексов равно 554.

Таблица 9. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при температуре 30 К.

Химическая формула	$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$
Сингония, пр.гр., Z	кубическая, $Pn-3n$, 4
a , Å	11.001(1)
V , Å ³	1331.4(2)
D_x , г/см ³	6.309
Излучение; λ , Å	MoK_α ; 0.71069
μ , мм ⁻¹	21.938
Диаметр образца, мм	0.26(1)
Дифрактометр	Huber-5042
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	Сфера; 0.00932, 0.02415
θ_{\max} , град	45
Пределы h , k , l	$-19 \leq h \leq 0$, $-22 \leq k \leq 0$, $-22 \leq l \leq 0$
Число отражений: измеренных/ независимых / с $I > 3\sigma(I)$	2464 / 554 / 546
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$1/\sigma^2(F^2)$
Число параметров	28
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, Лоренц, 0.3190(80)
R/R_w	1.85 / 2.07
S	1.19
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.97 / 1.28
Программы	CrysAlis, Astra, Jana2006

Модернизация аппаратного и программного обеспечения дифрактометра Huber-5042

Проведение длительных и сложных рентгенодифракционных экспериментов выявило ряд проблем в работе дифрактометра. Прибор изготовлен в 1999 г., поэтому система управления и проведения экспериментов устарела и не позволяла внедрять новые технические и методические подходы. В связи с этим модификация аппаратуры и программного обеспечения дифрактометра Huber-5042 для продления его ресурса и развития методики структурного анализа стала актуальной инженерной задачей. Совместно с ведущим научным сотрудником д.ф.-м.н. А.П. Дудкой и ведущим инженером И.А. Вериним были выполнены работы по модернизации оборудования и устранению некоторых проблем.

Был установлен новый компьютер под управлением операционной системы Linux, новый внешний блок, содержащий таймер и счетчик импульсов (устройство PCIDCC5-P). Для переориентации управления шаговыми моторами и увеличения скорости передачи сигнала вместо устаревшего интерфейса IEEE 488 использован интерфейс RS232. Часть устройств системы Huber инициализирована в программе SPEC в автоматическом режиме. Для управления остальными устройствами, такими как вакуумметр TermoVac TM21, температурный контроллер LakeShore 330, созданы необходимые драйверы.

Для защиты персонала от рассеянного рентгеновского излучения вокруг дифрактометра спроектирована и установлена система безопасности. Конструктивно защита состоит из листов нержавеющей стали и освинцованного оргстекла в виде перемещаемых ширм на колесах. При нештатном перемещении ширм во время съемки первичный пучок прерывается по сигналу специальных датчиков, закрепленных на ширмах.

Для центрировки при низкой температуре визуально невидимого образца использована следующая методика, позволяющая определить величины смещения центра образца из центра гониометра по осям X, Y, Z. На дифрактометре имеется

устройство, закрепляющее криостат на приборе и позволяющее перемещать его по этим осям. Вначале образец центрируется по оси Z. Для этого выбираются Фриделевы рефлексы, и определяются их углы χ при положительных и отрицательных углах 2θ и ω . Перемещая криостат вдоль оси Z, добиваются равенства улов $|\chi|$ с точностью 0.01 градуса. При выполнении этого условия образец будет близок к центру гониометра по оси Z. Для определения величин смещения образца по осям X и Y используются результаты дифракции списка симметрично эквивалентных рефлексов. Программа выдает значения необходимых подвижек образца, которые контролируются с помощью микрометра.

Для первоначального быстрого поиска отражений от кристалла написана новая программа `search.msc`. Ранее эта процедура не была автоматизирована в нужной степени. Переход от дискретного сканирования к непрерывному значительно ускоряет поиск пиков. К сожалению, блок управления шаговыми моторами не позволяет осуществить непрерывное движение на медленных скоростях. Поэтому не был реализован план по сокращению времени сбора данных путем перехода к непрерывному сканированию.

Высокоугловые отражения в основном обусловлены рассеянием рентгеновских лучей электронами внутренних оболочек атомов, мало возмущаемых при образовании химических связей, поэтому включение таких отражений в уточнение структуры позволяет получить более конкретные тепловые и позиционные параметры атомов, не изменённые вследствие химического связывания. При проведении экспериментов для учета конструктивных ограничений дифрактометра Huber-5042, связанных с геометрией гониометра программа рассчитывает установочные углы в общей геометрии $\omega \neq \theta$. Производится перебор азимутальных углов ψ и поиск удовлетворительной комбинации установочных углов. Для измерения высокоугловых рефлексов вычисления идут по двум ветвям: для обычного режима, когда детектор и трубка расположены по разные стороны от χ -кольца, и для режима высокого разрешения,

когда детектор и трубка расположены по одну сторону от χ -кольца (рис. 25). При этом обходится ограничение – значительная угловая толщина χ -кольца, – и дополнительная слепая область не появляется.

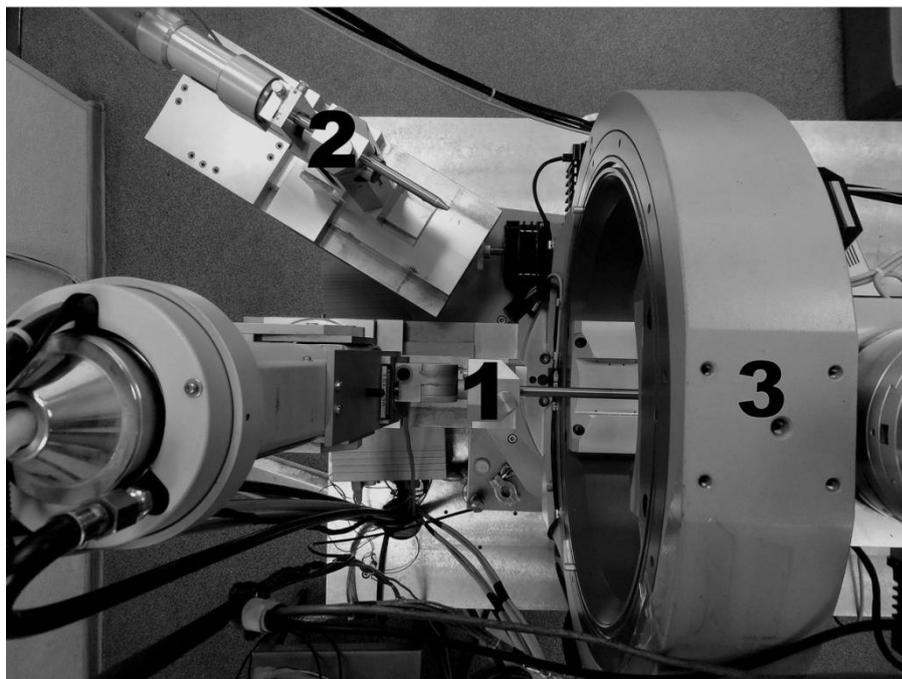


Рисунок 25. Положение осей гониометра HUBER в режиме высокого разрешения, когда детектор и трубка расположены по одну сторону от χ -кольца. 1 – узел рентгеновской трубки; 2 – детектор; 3 – χ -кольцо.

Таким образом, данное нововведение существенно расширяет возможности прибора и позволяет получить дополнительную структурную информацию о кристалле. Ускорение сбора данных достигается двумя методами. Первое – это планирование сбора данных на основании быстрого предварительного эксперимента, например, проведенного на дифрактометре с двумерным детектором. Если известны ожидаемые интенсивности рефлексов (в относительной шкале), то можно распределить выделяемое время эксперимента между отдельными рефлексами наиболее оптимальным образом. При переходе от непрерывного к дискретному сканированию эффективность планирования повышается. В программе закодирован ряд средств, делающих выбор экспозиции весьма наглядным (рис. 26).

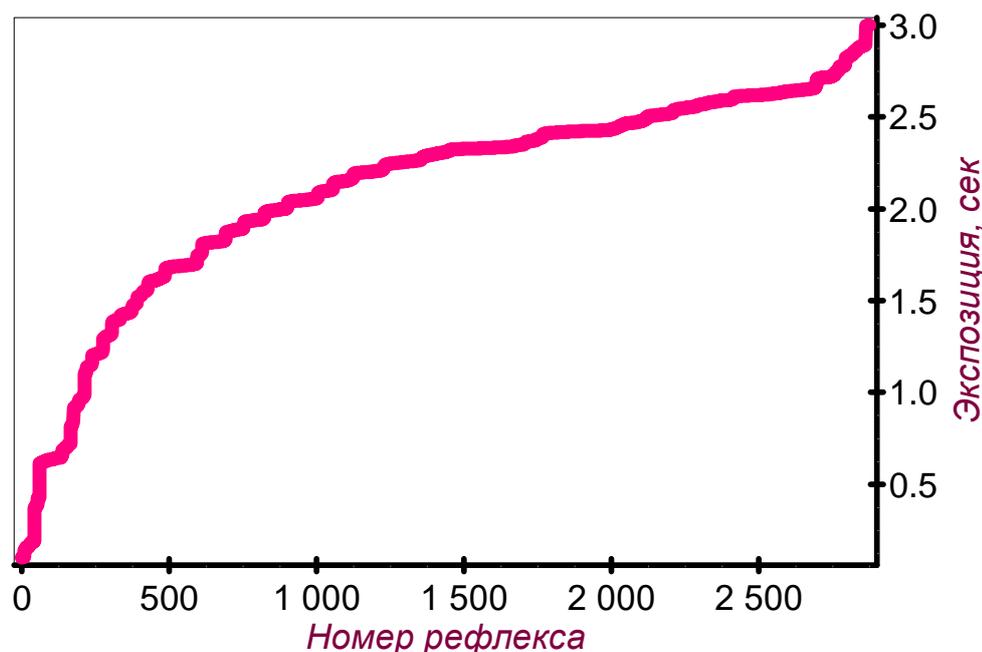


Рисунок 26. Зависимость экспозиции от интенсивности рефлексов (от порядкового номера рефлекса в наборе данных, отсортированных по убыванию интенсивности). Выбран квадратичный закон изменения экспозиции.

Отказ от предварительного сканирования сокращает время эксперимента на ~30%. Использование оптимальных экспозиций дает равноточные измерения, что облегчает формирование корректной весовой схемы и улучшает результаты уточнения модели структуры. Возможность получения равноточных измерений – основное преимущество дифрактометров с точечными детекторами над дифрактометрами с двумерными детекторами.

Вторая методика ускорения сбора данных заключается в измерении отдельных частей профиля с разной экспозицией. Известно [80], что оптимальная ошибка измерений, подчиняющихся статистике Пуассона, может быть получена в случае, когда время между измерением областей чистого фона и областей пика на фоне разделяется в соотношении 1:2. Для профиля, состоящего из 96 интервалов (97 точек дискретного сканирования), это означает, что первые и последние 16 точек профиля относятся к фону, а срединные 64 точки – к пику. Естественно, что это деление справедливо при наличии правильной матрицы ориентации, когда рефлекс точно центрирован. Соответствующие алгоритмы были заложены в

программное обеспечение всех дифрактометров. При этом было упущено, что расчеты справедливы лишь для пиков-монолиний (например, для рассеяния нейтронов). На рисунке 27 показано, что при использовании обычной методики для пиков с разделенными $K\alpha$ -линиями соотношение областей фона и пика меняется вплоть до обратного 2:1.

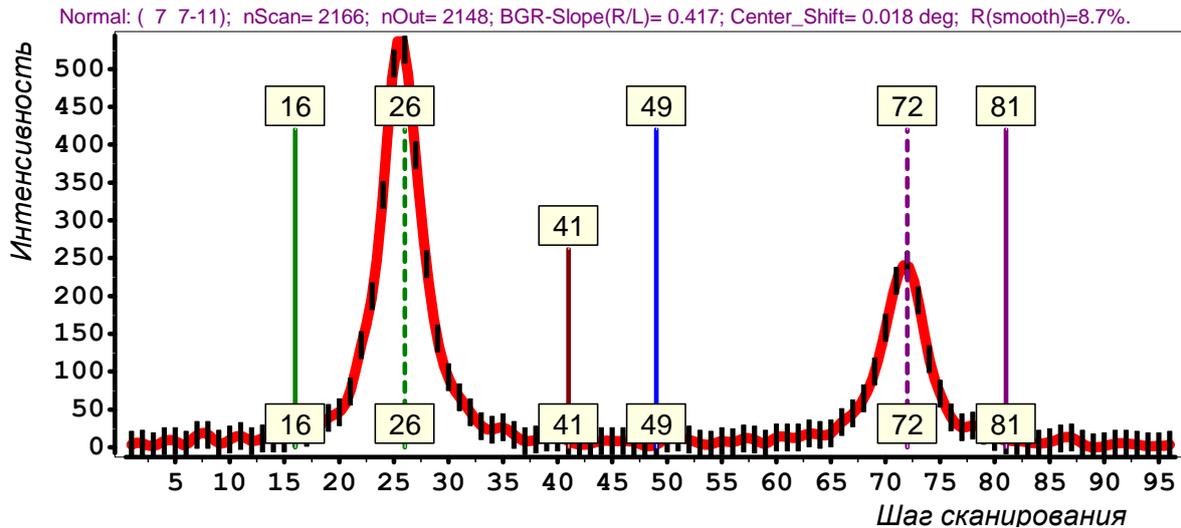


Рисунок 27. Профиль высокоуглового рефлекса (7.7,-11) от кристалла CaF_2 с разделением $K\alpha$ -линий. Области фона слева и справа от пиков и область между $K\alpha$ -линиями измерены с уменьшенной в 3 раза экспозицией. Числами обозначены: граница пика слева, положения $K\alpha_1$ -линии, центра тяжести, середины профиля, $K\alpha_2$ -линии и граница пика справа.

Для достижения оптимальной статистики при измерении подобных профилей следует уменьшить экспозицию в точках измерения фона, в том числе и в области между $K\alpha$ -линиями, что существенно сокращает время измерения. Для определения границ пика и фона реализован простой алгоритм. Сначала определяется такой интервал сканирования, что для любых рефлексов и расщепленных, и перекрывающихся число точек фона слева и справа было равно по 16. Далее по результатам сканирования высокоуглового рефлекса с разделением $K\alpha$ -линий определяется полная ширина одной линии в градусах, которая используется как параметр пользователя. Итак, в середине профиля будут точки фона, если ширина интервала сканирования превышает сумму ширин двух

линий и двух областей фона на краях интервала. В таком случае профиль состоит из пяти частей, иначе профиль разделяется на три части. В обоих случаях нечетные части измеряются с уменьшенной экспозицией. Ускорение за счет такой оптимизации времени измерения фона достигает 10%. Рис. 27 также подтверждает, что матрица ориентации кристалла и другие параметры сканирования выбраны весьма точно: профильный анализ локализовал границы пика в 16-ой и 81-ой точках.

Программа профильного анализа [81] была адаптирована для учета специфики съемки на дифрактометре Huber. В частности, было учтено, что интегральная интенсивность при дискретном сканировании равна площади под профилем, а не сумме отсчетов, как в случае непрерывного сканирования. При проведении длительных экспериментов большое значение имеет учет дрейфа аппаратуры. Обычно для этого используют интенсивности контрольных рефлексов, которые перемеряют через определенные промежутки времени. Такой подход хорошо зарекомендовал себя, особенно для кристаллов, подверженных радиационным повреждениям. Однако, для устойчивых неорганических кристаллов коррекция, основанная непосредственно на контрольных интенсивностях, часто приводит к возрастанию R -факторов усреднения эквивалентных рефлексов и уточнения модели. Для исправления этого недостатка в [82] предложено искать тренд контрольных интенсивностей методами непараметрической статистики и вводить коррекцию именно по тренду. В тестовом эксперименте для оценки тренда было применено гауссово ядро с окном из 15 точек по 192 контрольным рефлексам (рис. 28). Благодаря разработке и использованию новых методик удалось предотвратить появление одного из основных недостатков, свойственного предыдущим экспериментам, а именно, тенденция смещения центра тяжести пиков сведена к несущественной величине в 0.015 градуса (рис. 29).

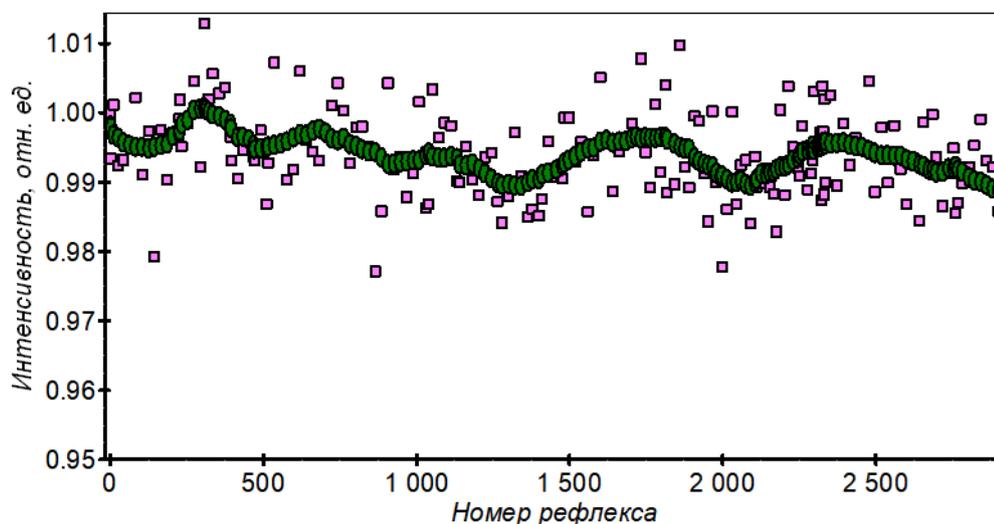


Рисунок 28. Коррекция на дрейф аппаратуры. Квадраты – измеренные интенсивности контрольных рефлексов (разброс до 3%). Овалы – расчетный тренд (разброс коррекции - до 1.1%).

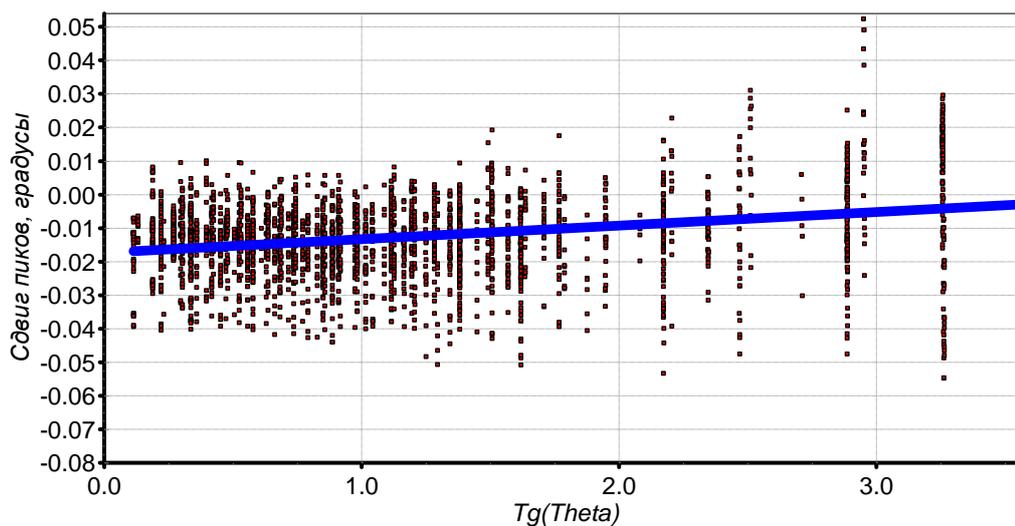


Рисунок 29. Смещение центра тяжести пиков в зависимости от величины $\text{tg}\theta$ (квадраты). Тенденция (прямая линия) не превышает 0.015 градуса.

2.5. Структурные исследования с использованием синхротронного излучения

В последнее время всё более широкое распространение получают исследования, выполненные с использованием синхротронного излучения (СИ). СИ – это тормозное электромагнитное излучение, испускаемое релятивистскими заряженными частицами, движущимися по круговым орбитам. В отличие от лабораторных рентгеновских источников оно имеет непрерывный спектр, поляризовано, возникает короткими импульсами, а также обладает огромной интенсивностью высоко коллимированного первичного пучка. Источниками СИ служат мощные ускорители заряженных частиц, работающие в стационарном режиме накопительного кольца. В настоящее время насчитывается около 50 действующих синхротронных комплексов в разных странах мира. В них имеются все основные методы изучения неорганических и органических соединений, а также новые уникальные методики для получения специальных данных об исследуемых объектах. Вокруг таких научных комплексов созданы центры коллективного пользования, что открывает доступ различным научным коллективам к проведению высокоточных экспериментов [83, 84]. В рамках выполнения данной работы эксперименты с использованием СИ проводились в Курчатовском центре синхротронно-нейтронных исследований (г. Москва, Россия) д. ф.-м. н. Я.В. Зубавичусом и к. ф.-м. н. В.Ю. Мурзиным при участии автора диссертации и в Европейском центре синхротронных исследований (г. Гренобль, Франция) совместно с к. ф.-м. н. Д.Ю. Чернышовым.

2.5.1. Прецизионные дифракционные исследования

Прецизионные исследования кристаллической структуры проводились в Европейском центре синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility) на синхротронном источнике третьего поколения. Комплекс состоит из линейного ускорителя частиц, малого накопительного кольца (бустера) длиной 300 м и накопительного кольца длиной 844 м. От накопительного кольца отходят каналы СИ, где располагаются экспериментальные станции.

Станция SNBL BM-01, где проводились измерения, предназначена для получения дифракционных данных от моно- и поликристаллических образцов при различных температурах и давлениях как неорганических, так и органических кристаллических материалов. При участии к. ф.-м. н. Д.Ю. Чернышова были проведены рентгеноструктурные эксперименты образцов низкотемпературной фазы Nd_2MoO_6 . Подготовка образцов для таких экспериментов аналогична подготовке образцов для лабораторных дифрактометров: образец обкатывается в шарик, затем с помощью специального клея наклеивается на стеклянную нить и закрепляется на гониометрической головке. Дифракционные эксперименты, полученные на синхротронной станции, состояли из двух повторений – периодов, снятых в режиме φ -сканирования. Пиксельный двумерный детектор Pilatus2M, использованный в эксперименте, не вносит шумов и систематических ошибок, связанных с чтением данных; периодическое повторение измерений таким образом позволяет улучшать статистику измерений и корректно детектировать как сильные, так и слабые отражения. Обычной практикой является периодическое суммирование исходных данных с последующей обработкой – извлечением интегральных интенсивностей, для этого был использован разработанный специально для этой экспериментальной станции пакет программ SNBL Toolbox [85] и комплекс программ Crysalis [72]. Независимая обработка периодов с последующим шкалированием и усреднением данных обеспечивает лучшее качество интегральных интенсивностей. Для определения шкального

фактора K_{12} между интенсивностями I из этих периодов 1 и 2 была минимизирована разность [74]

$$\Phi_{\delta} = \sum w \left[\frac{I_{\text{obs } 1}}{y_1} - K_{12} \frac{I_{\text{obs } 2}}{y_2} \right]^2 \Rightarrow \min,$$

где y_1 и y_2 экстинкционные поправки для интенсивностей, веса $w = 1 / \sqrt{(\sigma_1^2 + K_{12}^2 * \sigma_2^2)}$, σ – ошибки интенсивностей, индекс суммирования по рефлексам опущен.

После ввода этого дополнительного коэффициента данные периодов усреднялись. Расшифровка и уточнение структур выполнены с помощью кристаллографического комплекса программ Jana2006 [73], для дополнительного анализа использовалась программа Astra [74]. Модель атомной структуры кристалла получена методом переброса заряда (Charge flipping) по программе Superflip [86]. Уточнение структурных параметров кристалла проведено методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. При введении поправок на вторичную экстинкцию использован формализм Беккера-Коппенса [87]. Параметры съемки, основные кристаллографические параметры и результаты уточнения изученных монокристаллов низкотемпературной фазы Nd_2MoO_6 представлены таблице 10.

Таблица 10. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры низкотемпературной фазы Nd₂MoO₆.

Хим. формула	Nd ₂ MoO ₆
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>I</i> 2/c, 8
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15.902(1), 11.3783(1),
β, град	5.519(1), 91.172(9)
<i>V</i> , Å ³	998.3(1)
<i>D</i> , г/см ³	6.3905
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.6742
μ, мм ⁻¹	19.947
<i>T</i> , К	200
Размер образца, мм	0.30 × 0.30 × 0.30 сфера
Дифрактометр	PILATUS@SNBL
Тип сканирования	φ
Учет поглощения; <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	Сфера; 0.84222 / 1.0000
θ _{max} , град	31.82
Пределы <i>h k l</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21; -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17; -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Число отр.: изм./нез. / <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	4008 / 1424 / 1423
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых парам.	84
Учет экстинкции	Тип 1, Гаус
<i>R/R</i> _w	3.06/5.53
<i>S</i>	1.27
Δρ _{min} /Δρ _{max}	-1.22/1.48
Программы	Crysalis, Jana2006, Vesta

2.5.2. Исследования методами EXAFS- и XANES- спектроскопии

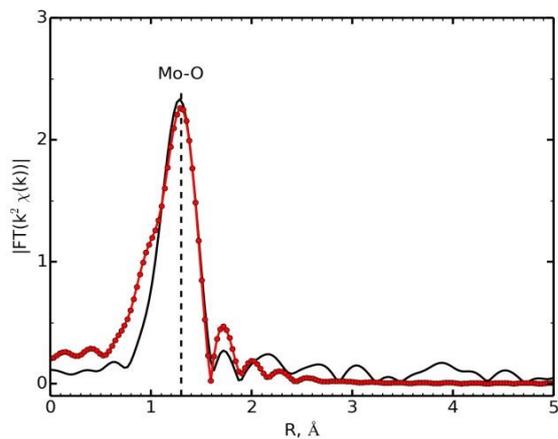
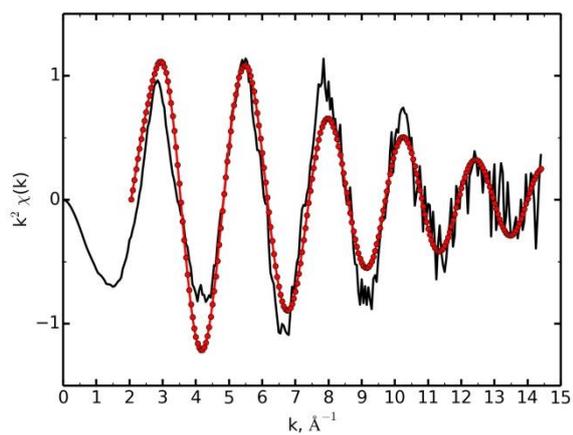
Курчатовский источник синхротронного излучения (КИСИ) представляет собой сложный инженерный комплекс, состоящий из трёх ускорительных установок: линейный ускоритель, малое и большое накопительные кольца. Комплекс предназначен для генерации электромагнитного излучения в ИК, УФ и рентгеновской областях спектра в диапазоне длин волн от 0.1 до 2000 Å. Основным источником СИ является большое накопительное кольцо, от которого отходят каналы, подводящие СИ к экспериментальным научным станциям. После вывода пучка СИ в экспериментальную зону необходимо привести его поляризацию, когерентность и интенсивность в соответствие с требованиями конкретной экспериментальной станции.

В настоящей работе исследования проводились на станции «Структурное материаловедение» КИСИ, предназначенной для изучения структуры различных материалов на длинах волн вблизи края поглощения. На станции реализованы методики EXAFS- и XANES- спектроскопии поглощения. Структурный анализ методом EXAFS-спектроскопии (extended X-ray absorption fine structure – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) состоит в сравнении рентгеновского спектра поглощения моноатомного газа, который не имеет структуры, со спектром поглощения конденсированной среды, обладающей, по крайней мере, ближним порядком. Носителем структурной информации в EXAFS спектрах является коэффициент поглощения рентгеновских лучей, который измеряется экспериментально [88]. Особенностью механизма XANES является то, что в нем принимают участие фотоэлектроны большей, чем в EXAFS длины волны, что приводит к многократному рассеянию на группе исследуемых атомов. Поэтому в дополнение к структурной информации, которая может быть получена из спектров EXAFS, XANES-спектроскопия может дать сведения об углах межатомных связей, а также информацию о зарядовом состоянии сортов атомов [88].

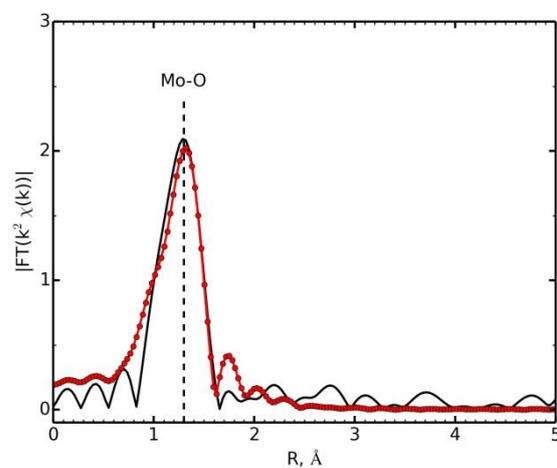
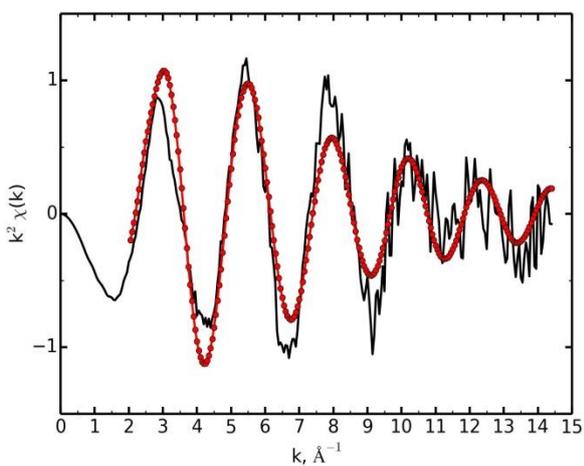
Как уже говорилось ранее, редкоземельные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, природа которой может быть связана со смешанной валентностью атомов Мо в структуре. Кроме того, координация катионов Мо этих структур остаётся мало изученной, поэтому в работе для уточнения и дополнения структурных данных были использованы EXAFS- и XANES- спектроскопии. В рамках настоящей работы были изучены монокристаллы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$.

Монокристаллические образцы для исследований растирались в агатовой ступке, полученный порошок наносился на прозрачную для рентгеновских лучей капроновую плёнку. Затем образец спрессовывался до равномерной толщины. Крепление и позиционирование образца в камере осуществлялось при помощи стального держателя. Спектры поглощения Мо на K -крае измерены в режиме по выходу флуоресценции с помощью ионизационной камеры, заполненной воздухом, и лавинного фотодиода FMB Oxford в качестве детектора флуоресценции. Для монохроматизации пучка синхротронного излучения использовался моноблочный монохроматор с вырезом из кристалла Si (220). Обработку экспериментальных спектров проводили с использованием пакетов программ IFEFFIT [89] и Larch [90]. Подгонка производилась для значений фотоэлектронных волновых векторов k в интервале 2-14.5 Å и в интервале 1.3-3.0 Å для значений фурье-трансформант. При этом использовали весовые функции k_2 и k_3 . Параметр S02 был зафиксирован на значении 0.85.

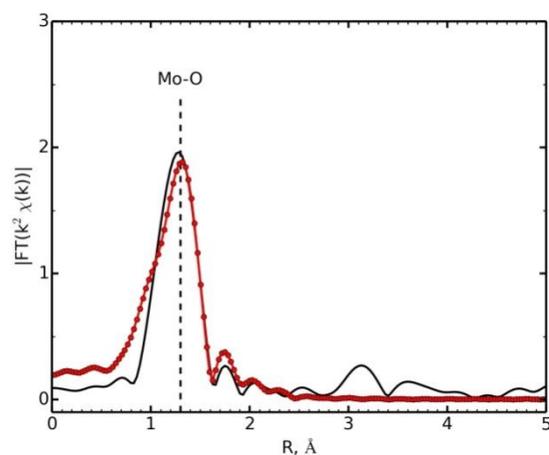
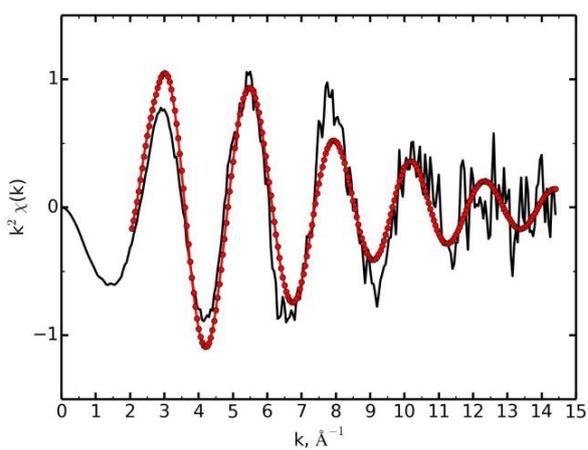
Экспериментальные данные и соответствующие подгонки EXAFS-функций и фурье-преобразований приведены на рисунке 30. Полученные расстояния, координационные числа, тепловые параметры Дебая-Валлера и сдвиги энергетической шкалы для сферы Мо-О приведены в таблице 11. XANES-спектры атомов Мо показаны на рисунке 31.



а)



б)

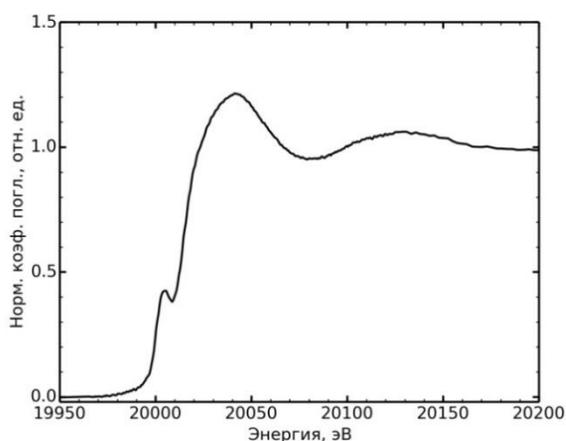


в)

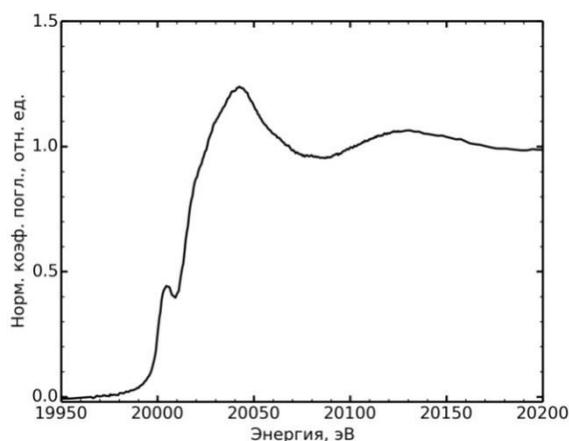
Рисунок 30. EXAFS-спектры на K -крае атомов Мо и их Фурье-преобразования для соединений $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (а), $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (б), $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$ (в).

Таблица 11. Расстояния Mo–O, координационные числа, тепловые параметры Дебая-Валлера атома Mo и сдвиги энергетической шкалы, полученные в результате подгонки EXAFS спектров.

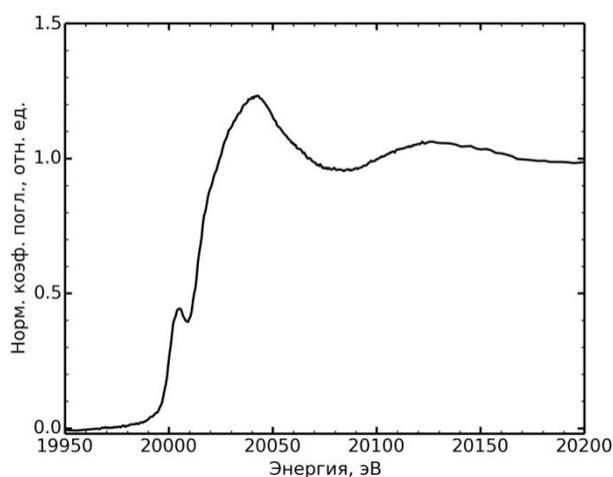
Образец	$R, \text{Å}$	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$\Delta E, \text{эВ}$
$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	1.773(8)	4.2(8)	0.0016(10)	-5.4(25)
$\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	1.786(9)	3.9(7)	0.0021(11)	-2.3(24)
$\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$	1.789(5)	4.1(4)	0.0025(7)	-2.4(13)



а)



б)



в)

Рисунок 31. XANES-спектры на K -крае Mo для $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (а), $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (б), $\text{Nd}_5\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{16+\delta}$ (в).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$)

3.1. Монокристаллы $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$

Рентгеноструктурные исследования соединений $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ (при 295 К) и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (при 30 К) проводились на дифрактометрах Xcalibur и Huber соответственно. Использование дифрактометра с координатным детектором при изучении образца $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ позволило получить более полный набор отражений и наиболее точную модель кристаллической структуры. Исследование параметров элементарной ячейки монокристалла $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ в интервале от 295 до 30 К показало, что температурные изменения происходят равномерно, без скачков, фазовый переход не обнаружен. Уточнение обеих структур по полным наборам данных проводилось в рамках гр. $Pn-3n$. В качестве исходной модели для уточнения строения монокристаллов были взяты координаты атомов в структуре $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, при $T = 295$ К, опубликованные в [19]. На этапе уточнения тепловых колебаний пяти атомов Nd1(Pr1), Nd2(Pr2), Mo, O1 и O2 в анизотропном приближении факторы расходимости составили:

Фактор	$Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$	$Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$
$S, \%$	1.45	5.02
$R, \%$	4.38	3.59
$R_w, \%$	3.09	6.71

Содержимое элементарной ячейки удобно изобразить в виде чередующихся смешанных слоёв трёх типов первый-второй-центральный-второй-первый (рис. 32). Атом Pr(Nd1) окружен четырьмя атомами O1 и четырьмя атомами O2, атом Pr2(Nd2) – двумя атомами O1 и шестью атомами O2. Координационные полиэдры $Nd1O_8$ и $Nd2O_8$ – искаженные кубы, связанные между собой общими ребрами. Атомы Mo окружены четырьмя атомами кислорода O2. MoO_4 -тетраэдры не имеют между собой ни общих вершин, ни общих граней.

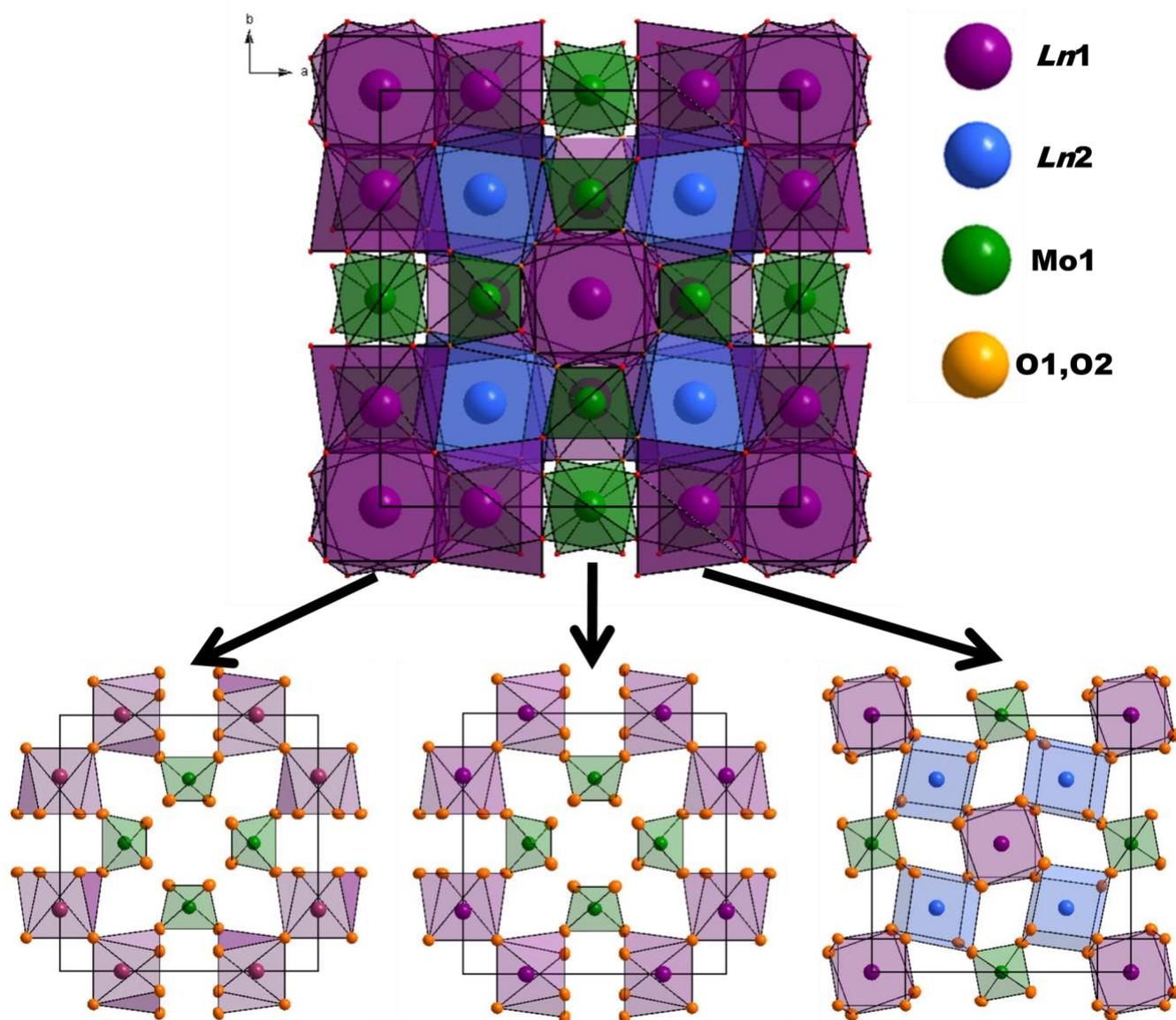


Рисунок 32. Послойное изображение базовой структурной модели соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$), состоящей из пяти атомов.

Далее были построены карты разностной электронной плотности вблизи основных атомных позиций. Распределение остаточной электронной плотности в структуре $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ при 30 К хорошо согласуется с распределением остаточной электронной плотности, полученным в процессе уточнения структуры $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ при комнатной температуре (рис. 33) [19].

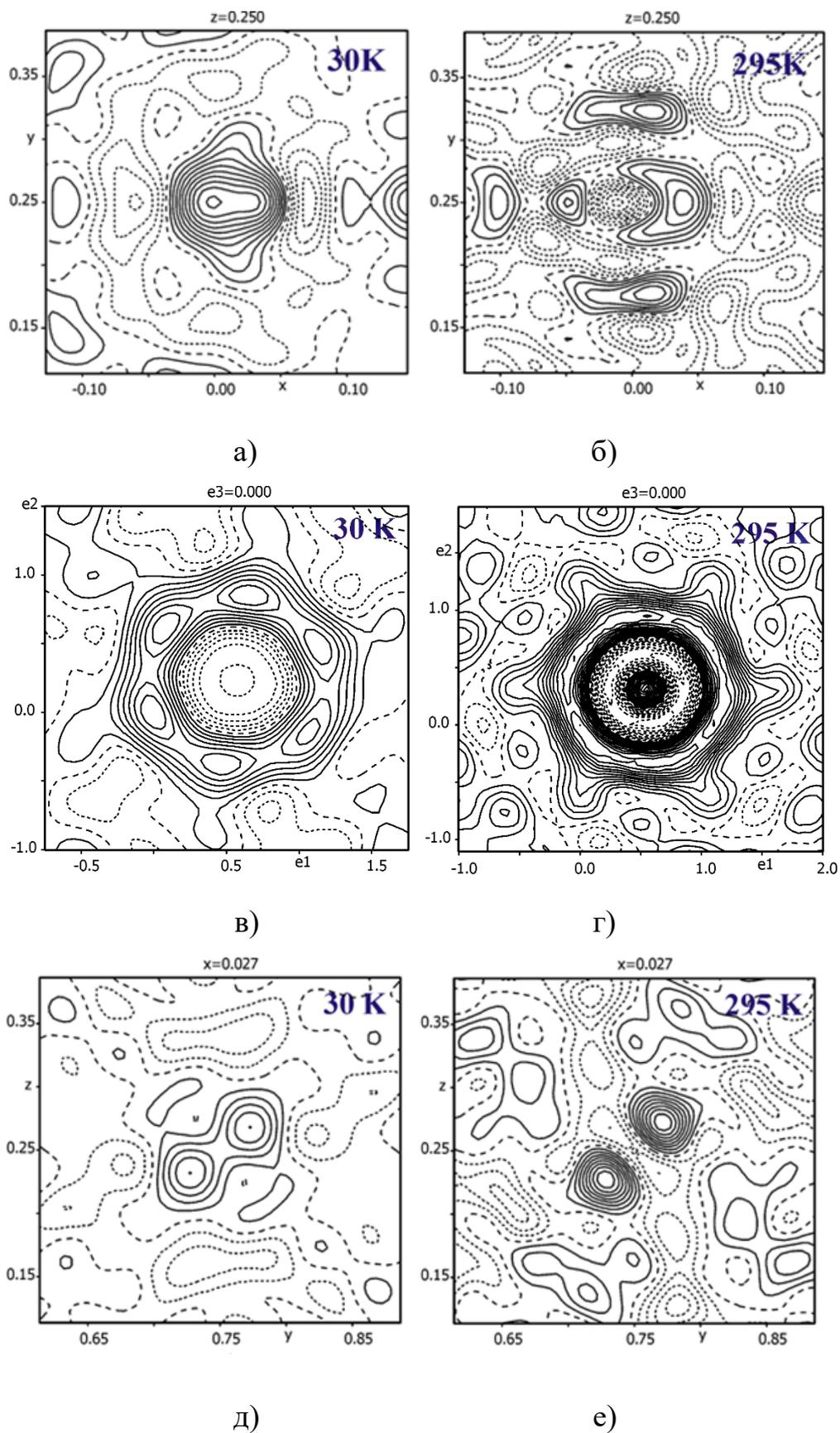


Рисунок. 33. Карты разностной электронной плотности вблизи позиций Nd1 – (а), (б); Nd2 – (в), (г); Mo – (д), (е) построенные на начальном этапе уточнения структур $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 30 и 295 К [19]. Шаг изолинии $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Их сходство подтверждает устойчивость соединения к экстремально низким температурам и отсутствие фазовых переходов и других радикальных структурных изменений в рамках пр. гр. $Rn-3n$ при понижении температуры. В работе [19] была предложена структурная модель с учётом расщепления позиции Nd2. В настоящей работе наиболее интенсивные пики обнаружены вблизи позиции Nd2. Максимальный пик был интерпретирован, как расщепление позиции неодима. Остальные пики вблизи позиций Nd1 и Nd2 в рамках данного эксперимента учесть не удалось. Далее была предпринята попытка расщепить позицию Mo с использованием метода пошагового сканирования, которая также не увенчалась успехом, как и в случае экспериментов при комнатной температуре [19]. В ходе уточнения структуры при комнатной температуре [19] учёт ангармонических параметров атомных смещений Mo разложением фактора Дебая-Валлера в ряд Грама-Шарлье до 4-го порядка позволил снизить значение факторов сходимости и учесть дополнительные пики. Надежный учёт ангармонической составляющей при структурных исследованиях требует получения набора данных с высоким разрешением по углу рассеяния, однако в настоящем низкотемпературном эксперименте полученный предел $\theta = 45^\circ$, обусловленный возможностями дифрактометра, не позволяет корректно применять подобное приближение. Кроме того, характер распределения остаточной электронной плотности вблизи позиции Mo1 при 30 К свидетельствует о явном наличии именно дополнительных атомных позиций, а не об ангармоническом характере колебаний атомов молибдена. Итоговые факторы уточнения составили: $S = 1.19$, $R = 1.85$, $R_w = 2.07$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.97 / 1.28$.

Согласно литературным данным в области температур 950-1250°C в системах Ln_2O_3 - MoO_3 происходит целый ряд фазовых превращений. Скорость этих структурных трансформаций очень мала и определение границ термодинамической стабильности крайне затруднительно. При определённых условиях возможно одновременное существование нескольких фаз [17]. Авторы работ [1, 17] сообщают, что трансформации сопровождаются перераспределением

катионов редкоземельного металла и молибдена в структуре при сохранении их относительных положений. Таким образом, в соединениях, выращенных при достаточно высоких температурах, процесс перехода структуры из одной фазы в другую может быть не завершен, что приведет к разупорядочению и возможному «перемешиванию» катионных позиций. Недозаселённость катионных позиций структур $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$) была обнаружена в [12], однако экспериментальное подтверждение взаимозамещения катионов в литературе отсутствует. В связи с этим, следующим шагом после определения основного структурного мотива соединений $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ стало уточнение заселённостей атомных позиций. Для всех позиций выявлен дефицит заселенности. Далее были построены и подробно проанализированы карты разностной электронной плотности вблизи основных атомных позиций. Наиболее интенсивные максимумы остаточной электронной плотности для обеих структур находятся вблизи катионов на расстоянии 0.17-0.81 Å (табл. 12, рис. 33, 34). Интенсивность этих пиков, а также общий вид распределения остаточной электронной плотности свидетельствует о наличии дополнительных позиций, при этом присутствие примесей исключается, согласно данным РЭМ. Отдалённость некоторых максимумов от основных позиций позволяет предположить, что в структуре имеет место не только расщепление, но и взаимозамещение катионов исходных металлов. Часть обнаруженных максимумов были включены в модель кристаллической структуры. Так, для монокристаллов $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ вблизи позиции Pr2, на расстоянии 0.57 и 0.74 Å, локализованы две позиции молибдена (Mo2 и Mo3) и одна позиция празеодима (Pr3) на расстоянии 0.33 Å от основной позиции молибдена (Mo1) (рис. 34). Для соединений с неодимом были локализованы позиция Mo2 на расстоянии 0.60 Å от Nd2 и позиция Nd3 на расстоянии 0.36 Å от Mo1. Заселённость этих позиций мала и в большинстве случаев определялась методом пошагового сканирования. Значения изотропных тепловых параметров вновь найденных позиций корректно уточняются и соответствуют типичным значениям для редкоземельных молибдатов (табл. 13, 14).

Таблица 12. Пики остаточной электронной плотности, выявленные в окрестностях атомов структур $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ на начальной стадии уточнения.

Атом	$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$		$\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	
	$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -03.14/5.38 \text{ э/\AA}^3$		$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -03.83/6.39 \text{ э/\AA}^3$	
	№ max	Расстояние, $\text{\AA}/$ величина пика, э/\AA^3	№ max	Расстояние, $\text{\AA}/$ величина пика, э/\AA^3
Nd1/	2	0.20/5.31	2	0.24/2.72
Pr1	3	0.17/4.49	5	0.77/1.93
	5	1.51/1.27	6	0.81/2.12
	6	1.35/0.62	7	0.81/2.07
	7	1.07/0.73	8	0.82/2.04
	8	0.98/1.12	9	0.80/1.94
	16	0.74/1.06	10	0.83/2.02
	20	1.37/0.66	11	0.87/1.67
				13
Nd2/	1	0.63/2.74	1	0.59/2.98
Pr2	12	0.75/1.09	4	0.80/2.30
			12	0.82/1.75
			14	0.83/1.52
Mo1	4	0.35/2.41	3	0.47/6.18
	15	0.65/0.74	16	0.77/4.76
O1	9	0.90/0.83	15	1.19/2.11
	10	0.80/0.62	19	0.75/2.13
	11	0.28/0.59	20	0.72/2.21
	19	0.70/0.58		
O2	13	1.33/0.43	17	1.44/1.76
	14	1.29/0.55	18	0.84/1.43
	17	1.23/0.42		
	18	1.75/0.59		

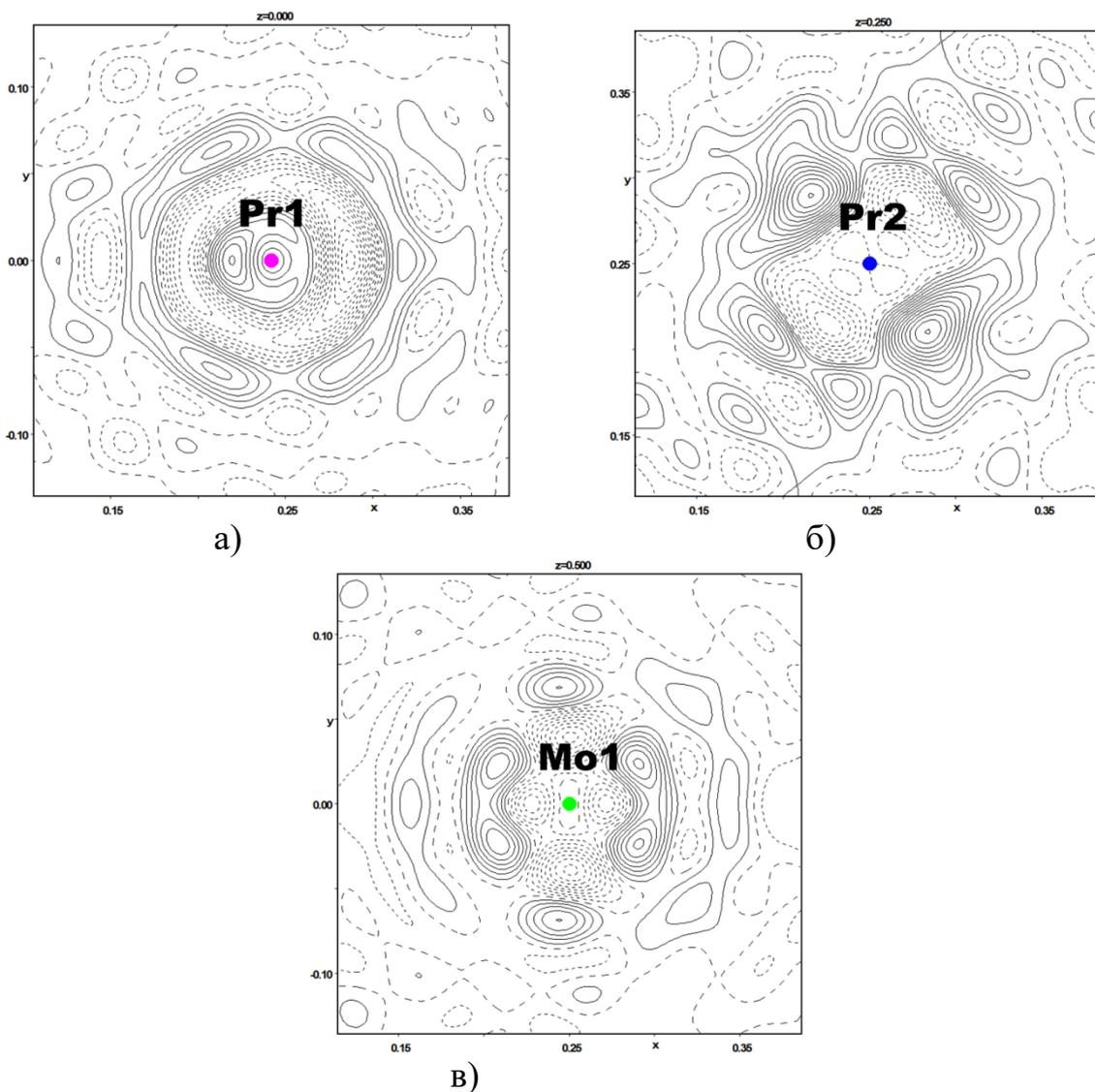


Рисунок 34. Карты распределения разностной электронной плотности вблизи позиций Pr1 – (а), Pr2 – (б), Mo – (в) для модели структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, полученные на начальной стадии уточнения. Шаг изолиний $0.2 \text{ э}/\text{\AA}^3$.

Учёт этих позиций привел к сглаживанию остаточной электронной плотности соответствующих областях (рис. 35) и значительному снижению всех факторов уточнения для обеих структур.

Фактор	$\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$
$S, \%$	1.03	0.76
$R, \%$	2.92	1.35
$R_w, \%$	2.17	1.53

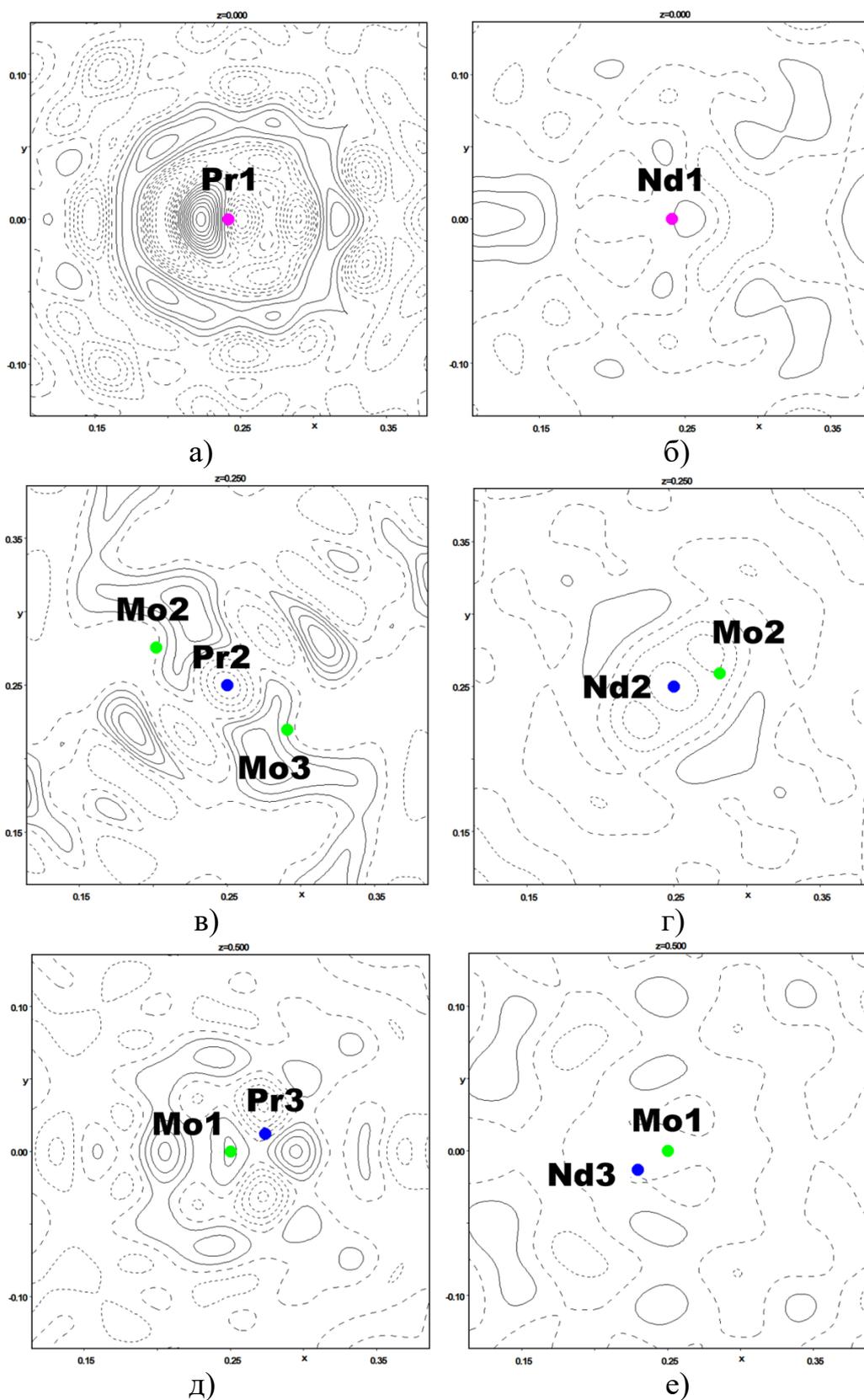


Рисунок 35. Синтезы разностной электронной плотности вблизи позиций атомов Pr1 – (а), Pr2 – (в), Мо – (д) для модели структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, Nd1 – (б), Nd2 – (г), Мо – (д) для модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ полученные на заключительной стадии уточнения. Шаг изолиний $0.2 \text{ э}/\text{\AA}^3$.

Таблица 13. Координаты атомов, заселенность позиций q и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}(\text{\AA}^2)$ в структуре соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Группа	Позиция	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Pr1	Pr1	0.242(1)	0	0	0.91(1)	0.004(1)
Pr2	Pr2	0.25	0.25	0.25	0.88(1)	0.007(1)
	Mo2	0.291(2)	0.220(2)	0.242(3)	0.01	0.013(3)
	Mo3	0.199(5)	0.275(4)	0.215(5)	0.01	0.035(8)
Mo1	Mo1	0.25	0	0.5	0.74(1)	0.005(1)
	Pr3	0.274(1)	0.012(1)	0.489(1)	0.03	0.003(1)
O1	O1	0.130(1)	0.130(1)	0.130(1)	0.93(1)	0.007(1)
	O1_1	0.186(3)	0.161(3)	0.133(3)	0.04	0.004(1)
O2	O2	0.335(1)	0.424(2)	0.113(2)	0.82(1)	0.013(1)
	O2_1	0.363(1)	0.382(2)	0.121(2)	0.1	0.014(3)
	O2_2	0.251(2)	0.458(3)	0.221(2)	0.035	0.060(2)
	O2_3	0.350(1)	0.339(2)	0.150(1)	0.04	0.060(5)
O3	O3	0.5	0.5	0	0.04	0.090(4)

Таблица 14. Координаты атомов, заселенность позиций q и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}(\text{\AA}^2)$ в структуре соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ *.

Группа	Позиция	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Nd1	Nd1	0.241(1)	0	0	0.982(1)	0.0035(1)
Nd2	Nd2	0.25	0.25	0.25	0.942(1)	0.0062(1)
	Mo2	0.281(1)	0.259(1)	0.206(1)	0.01	0.0068(1)
Mo1	Mo1	0.25	0	0.5	0.868(1)	0.0051(1)
	Nd3	0.222(1)	0.010(1)	0.4877	0.02	0.0045(1)
O1	O1	0.130(1)	0.130(1)	0.130(1)	0.977(1)	0.0060(1)
O2	O2	0.335(1)	0.114(1)	0.577(1)	0.980(1)	0.0125(1)

*Данные соответствуют переработанной модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 30 К

Стоит отметить, что после учёта дополнительных позиций вблизи катионов Pr1(Nd1), Pr2(Nd2) и Mo1, на расстоянии 0.20-0.70 Å присутствуют пики остаточной электронной плотности. Близко расположенные максимумы могут соответствовать расщепленным позициям, а пики на расстоянии более ~ 0.4 Å, по-видимому, соответствуют низкозаселённым позициям катионов другого сорта. Попытка ввести и эти дополнительные позиции в структурную модель приводит к появлению корреляций между уточняемыми параметрами всех близко расположенных атомов, и корректно учесть их в рамках настоящих экспериментов не представляется возможным.

Важнейшим критерием оценки правильности структурных моделей с учётом взаимозамещения катионов Mo и Pr(Nd) должно быть правильное кислородное окружение для каждого сорта катионов. Согласно литературным данным, в исходной модели атомы Pr1(Nd1) и Pr2(Nd2) координированы восемью атомами кислорода на расстоянии ~ 2.2-2.6 Å, а молибден – четырьмя на расстоянии ~ 1.7 Å. Таким образом, взаимозамещение этих катионов неизбежно должно сопровождаться и перераспределением атомов кислорода в структуре. Уточнение заселённости кислородных позиций O1 и O2 выявило их значительный дефицит, а построенные карты разностной электронной плотности указывают на их расщепление. Для координации взаимозамещённых катионов разных сортов на соответствующих расстояниях атомы кислорода вынуждены смещаться от своих основных позиций на большие расстояния. В структурах с празеодимом расщеплённые позиции атомов кислорода находятся на расстоянии 0.70 Å от кислорода O1 и на расстоянии 0.56-1.12 Å от O2 (табл. 13-16). В структуре с неодимом выявлена недозаселённость кислородных позиций, однако дополнительные позиции корректно в модель не удалось.

Известно, что в кислородных соединениях с молибденом координационные числа атомов Мо могут меняться от 4 до 6. Так, в работах [28, 52], посвященных изучению редкоземельных молибдатов $Ln_2Mo_2O_9$ и Ln_2MoO_6 , установлено одновременное присутствие в структуре сразу трех типов координации атомов молибдена – тетраэдрического (MoO_4), тригонально-бипирамидального (MoO_5) и октаэдрического (MoO_6). В [91] отмечено, что в случае октаэдрического окружения атомов Мо наблюдается разброс в расстояниях Мо–О и разделение их на три группы. В настоящей работе, согласно данным рентгеноструктурного анализа, атомы Мо, находящиеся в основных позициях, окружены четырьмя атомами кислорода на расстояниях 1.77(1) и 1.778(1) Å для $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ (координационный полиэдр – тетраэдр), а атомы, локализованные вблизи позиций атомов Pr2(Nd2), находящиеся в общем положении, – шестью атомами кислорода на расстояниях от 1.50(4) до 2.37(5) Å (табл. 15, 16, рис 36). По данным EXAFS-спектроскопии монокристаллов $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ среднее расстояние Мо–О составляет 1.789(4) Å и 1.783(6) соответственно, что превышает расстояние между основными молибденовыми и кислородными позициями Mo1–O1, вычисленное по данным рентгеноструктурного анализа.

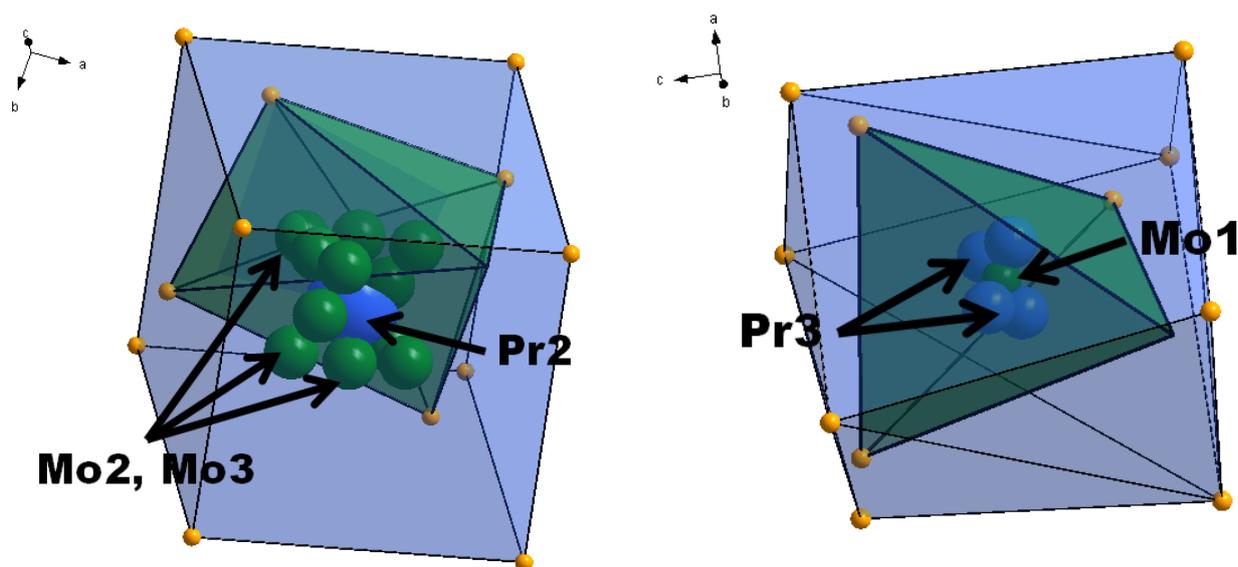


Рисунок 36. Окружение атомов Pr2 – (а) и Mo1 – (б) с учётом дополнительных позиций Mo2, Mo3 и Pr3 для модели структуры $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$.

Таблица 15. Расстояния между позициями атомов в структуре $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Pr1–O1 × 4	2.38(1)	Mo1–O2 × 4	1.77(1)
Pr1–O2 × 4	2.57(2)	Pr3–Mo1	0.33(1)
Pr2 – O1 × 2	2.30(1)	Pr3–O2_1	2.19(2)
Pr2– O2 × 6	2.62(1)		2.52(2)
Pr2–Mo2 × 6	0.57(3)		2.13(2)
Pr2–Mo3 × 6	0.74(6)		2.14(2)
Mo2–O2_3	1.45(19)		2.27(2)
	1.51(19)		2.56(2)
	1.79(15)	2.66(2)	
	2.07(15)	2.68(2)	
	2.28(15)	O1–O1_1	0.70(3)
	2.37(15)	O2–O2_1	0.56(4)
Mo3–O1_1	1.50(19)	O2–O2_2	1.02(10)
	1.59(11)	O2–O2_3	1.12(15)
	1.68(10)	O3–Pr1	2.86(6)
	2.17(10)	O3–Mo1	2.77(3)
	2.24(6)	O3–O1	2.37(4)
	2.37(6)	O3–O2	4.95(5)

Таблица 16. Расстояния между позициями атомов в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.*

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Nd1–O1 × 4	2.360(1)	Nd2–Mo2	0.605(1)
Nd2–O2 × 4	2.567(1)	Mo1–O2 × 4	1.778(1)
Nd2 – O1 × 2	2.289(1)	Nd3–Mo1	0.358(1)
Nd2– O2 × 6	2.593(1)		

*Данные соответствуют переработанной модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 30 К

Это свидетельствует о том, что часть атомов молибдена окружена кислородными атомами на большем расстоянии. Наличие предкраевого пика на XANES-спектрах (рис. 31) говорит о тетраэдрическом окружении Mo [92-94], однако его величина и форма не соответствуют правильному тетраэдрическому окружению атомов молибдена в структуре. Несоответствие связано с искажением тетраэдра или существованием октаэдрического окружения части атомов молибдена [92-94]. Таким образом, исследования, проведённые методом XANES- и EXAFS-спектроскопии с использованием синхротронного излучения, подтверждают модели кристаллических структур $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, в которых атомы молибдена могут иметь различное кислородное окружение.

Химическая формула окисленных $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ и восстановленных $Ln_5Mo_3O_{16}$ фаз Хуберта отличается только количеством кислорода на некую непостоянную величину δ . Электронейтральность соединения обеспечивается присутствием атомов молибдена смешанной валентности Mo^{5+}/Mo^{6+} . В обоих случаях в реальных кристаллах суммарная заселённость всех основных и расщеплённых кислородных позиций равна 100% и, с учётом кратности кристаллографических позиций, обеспечивает ровно 16 единиц кислорода в химической формуле. В связи с этим избыточный кислород δ в окисленных фазах Хуберта не может располагаться вблизи основных кислородных позиций O1 или O2. В работе [15] сделано предположение, что избыточный кислород может располагаться внутри обширных полостей флюоритоподобной структуры, прилегающих к тетраэдрам MoO_4 . Авторами [15] проанализирована модель структуры $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ и сделано предположение о том, что кулоновское отталкивание будет затруднять внедрение дополнительных ионов кислорода в эти полости. В структуре выявлено два типа октаэдрических полостей: координированных двумя атомами $Ln1$, двумя атомами $Ln2$ и двумя атомами Mo (тип I) и координированных шестью атомами $Ln1$ (тип II) [15]. Согласно их рассуждению, межузельные ионы кислорода с большей вероятностью будут находиться в полости I типа, так как заряд у ионов Mo^{6+} больше, чем у ионов Ln^{+3} ,

и кулоновское притяжение избыточных ионов кислорода будет выше при их размещении в октаэдрических пустотах, в первую координационную сферу которых входит молибден [15]. Предложенная в настоящей работе и экспериментально доказанная модель кристаллической структуры с учётом взаимозамещения катионов и разупорядочением кислородных позиций, дала возможность корректного анализа остаточной электронной плотности в полостях структуры. В структурах $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ были выявлены три типа октаэдрических полостей (рис. 37), окруженных двумя атомами Pr1(Nd1), двумя атомами Pr2(Nd2) и двумя атомами Mo (тип I), шестью атомами Pr1 (тип II), а также полость, окруженная двумя атомами Pr1(Nd1) и четырьмя атомами Mo (тип III), не учитывался в работе [15]).

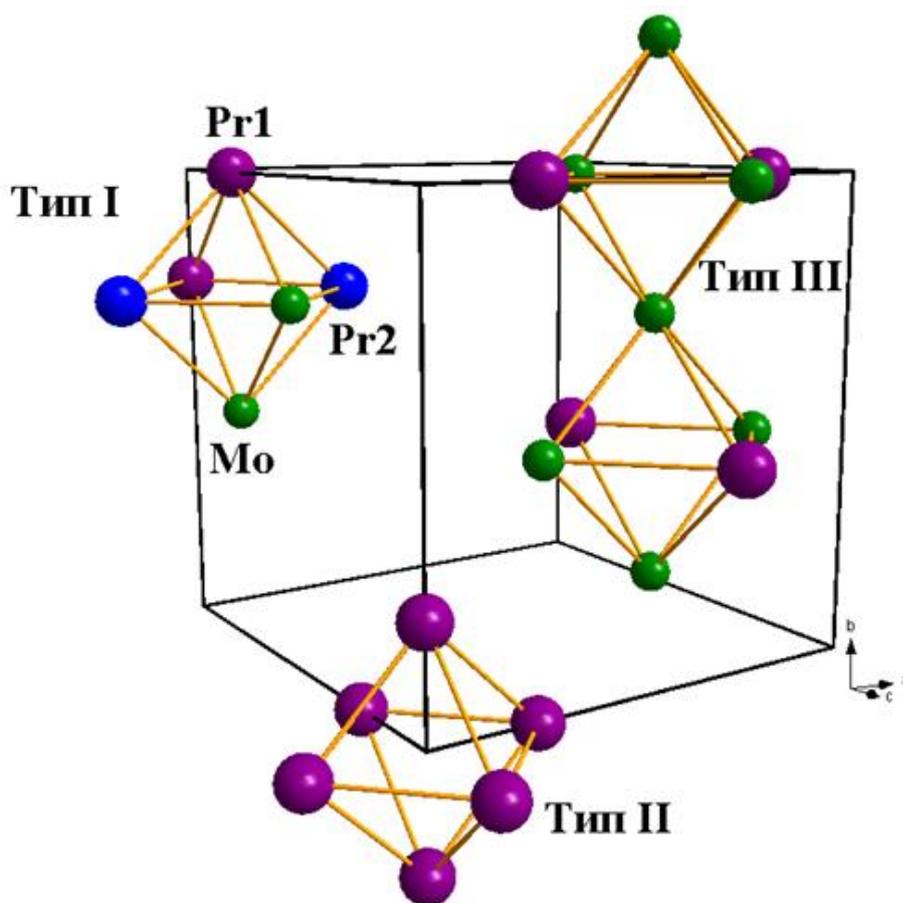


Рисунок 37. Три типа октаэдрических полостей структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, в которых могут находиться ионы избыточного кислорода.

Внутри этих полостей построены и проанализированы разностные синтезы электронной плотности. В полостях III типа (в позиции с координатами $x = 0.50$, $y = 0.50$, $z = 0$) выявлен пик (0.54 э/Å^3) остаточной электронной плотности (рис. 38) и локализована позиция атома кислорода O3. Атом O3 окружен двумя атомами Pr1 на расстояниях $2.856(1) \text{ Å}$ и четырьмя атомами Mo на расстояниях $2.765(1) \text{ Å}$ (рис. 39). Ближайшая кислородная позиция (O2) находится на расстоянии 2.37 Å .

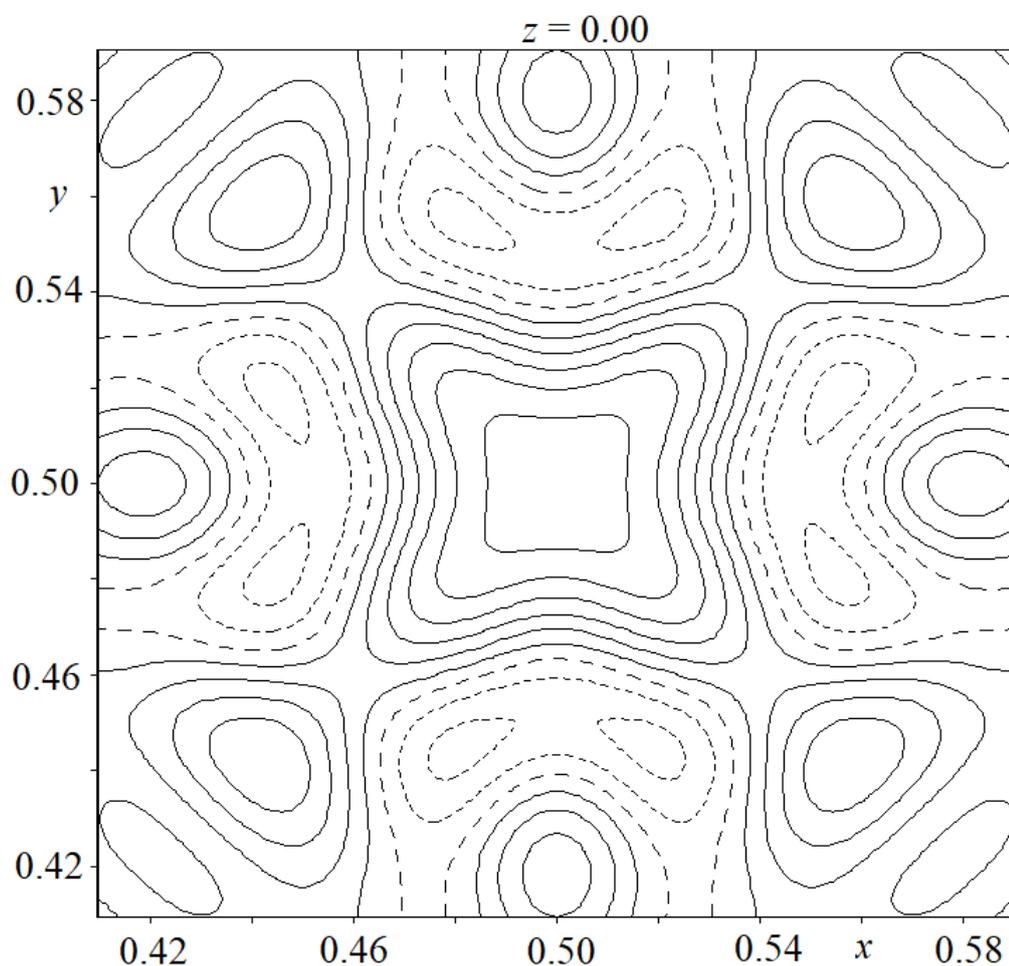


Рис 38. Карта распределения разностной электронной плотности, построенная в центре полости III типа для модели структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Шаг изолиний 0.1 э/Å^3 .

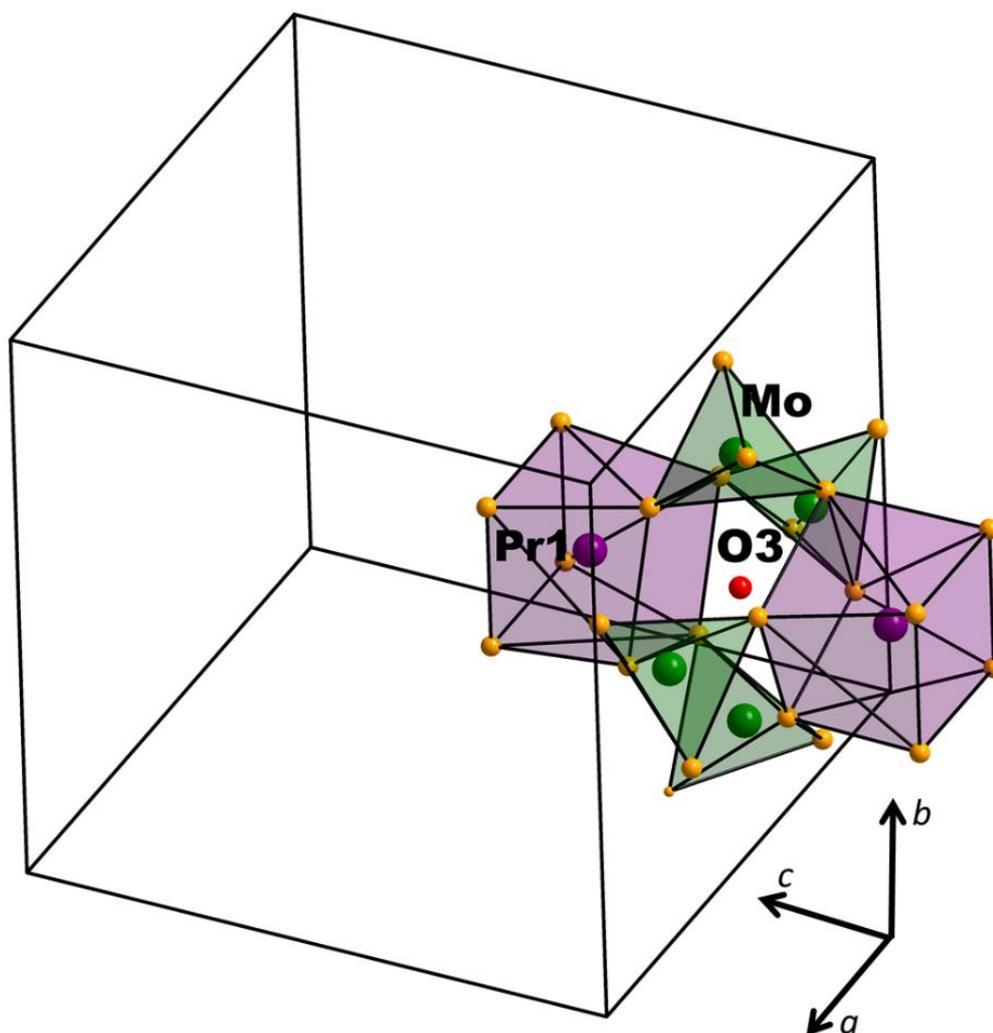


Рис. 39. Окружение дополнительного иона кислорода O3, расположенного в октаэдрической полости типа III структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

В полости II типа также выявлен пик остаточной электронной плотности меньшей величины, чем в полости III типа. Вероятно, там также может находиться малозаселенная позиция кислорода. К сожалению, локализовать кислород в рамках проведенных экспериментов не представляется возможным. Отдалённость кислородной позиции O3 от основных катионов структуры позволяет ему не участвовать в координации других атомов и относительно свободно перемещаться внутри полости. На это указывают вид разностных синтезов электронной плотности внутри полостей и высокое значение теплового параметра атома O3. Из литературных данных [48] известно, что в соединениях семейства $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ могут присутствовать ионы молибдена смешанной валентности $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$. Согласно принципу электронейтральности их

присутствие должно приводить к изменению общей концентрации кислорода в структуре, что в том числе может сказываться на заселённости позиции межузельного кислорода O3. В настоящей работе методом XANES-спектроскопии установлено, что зарядовое состояние атомов Mo в структурах $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ близко к 6+, что является косвенным подтверждением присутствия избыточного кислорода в структуре, необходимого для сохранения электронейтральности соединения. Итоговая модель кристаллической структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ представлена на рисунке 40.

В соответствии со значениями заселенностей позиций атомов в структуре (табл. 13, 14) получены химические формулы исследованных монокристаллов – $\text{Pr}_{4.84}\text{Mo}_{2.47}\text{O}_{16.16}$, и $\text{Nd}_{4.98}\text{Mo}_{2.73}\text{O}_{15.67}$. Заниженное количество атомов в химических формулах связано с невозможностью локализовать все дополнительные позиции атомов в структуре. Итоговые факторы сходимости для обеих структур составили:

Фактор	$\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ *	$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$
<i>S</i> , %	1.03	0.76	1.19
<i>R</i> , %	2.92	1.35	1.85
<i>R_w</i> , %	2.17	1.53	2.07

*Данные соответствуют дополненной модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 30 К

Точность полученных структурных моделей ограничена возможностями математического аппарата и оборудования, применяемого для изучения кристаллических структур. Кроме того, в зависимости от условий синтеза степень разупорядочения атомов в структурах семейства фаз Хуберта может отличаться от кристалла к кристаллу, а расположение расщеплённых и взаимозамещённых позиций носит случайный вероятностный характер.

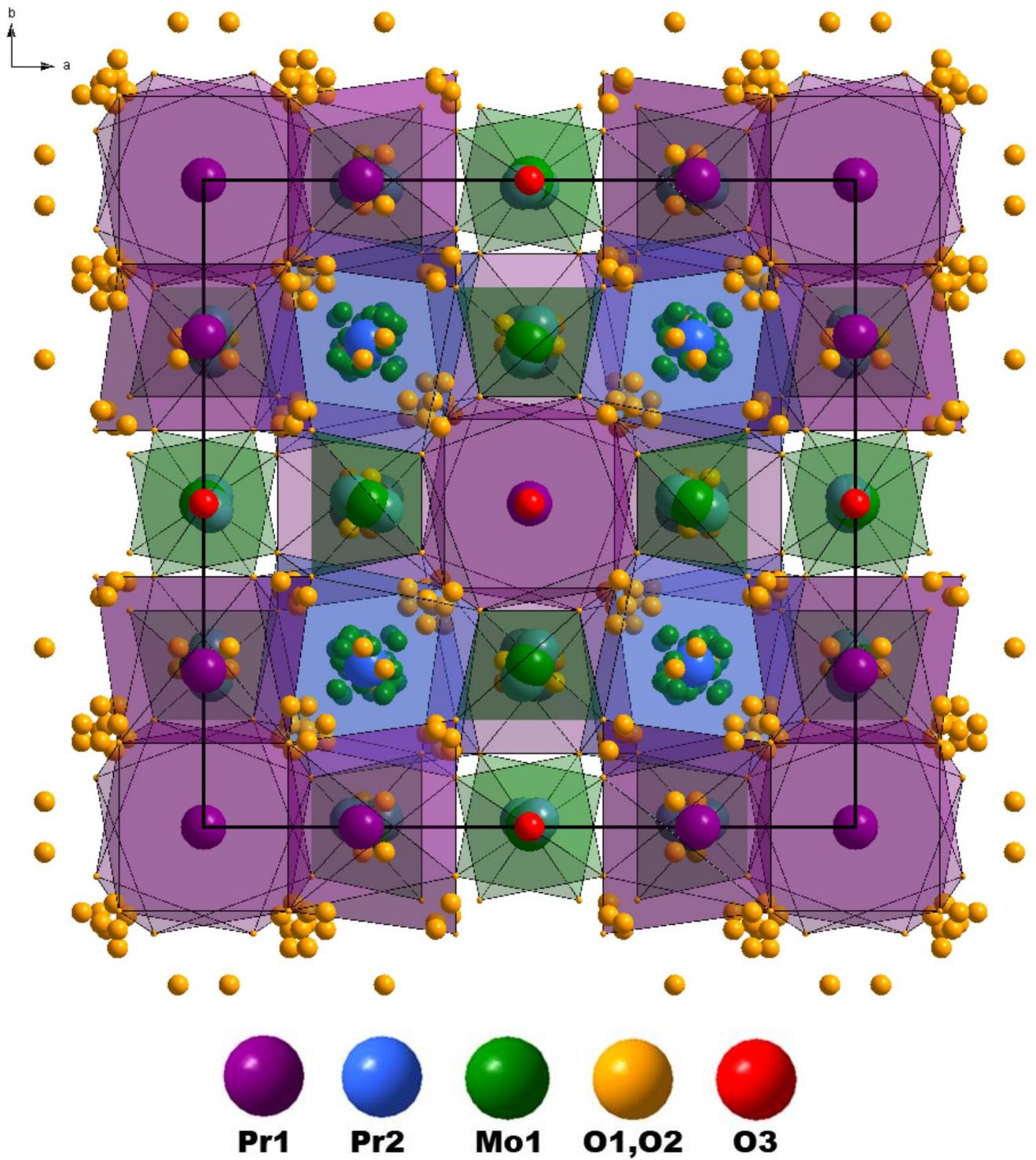


Рис. 40. Модель кристаллической структуры $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

3.2. Монокристаллы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, легированные ванадием, вольфрамом, свинцом, кальцием

Основой структурной модели легированных ванадием, вольфрамом, свинцом, кальцием соединений $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ стала базовая модель, состоящая из пяти основных атомных позиций Nd1, Nd2, Mo, O1 и O2 [19]. Уточнение координат атомов и параметров тепловых колебаний в анизотропном приближении в рамках пространственной группы $Pn-3n$ привело к факторам расходимости:

Фактор/примесь	V_{x1}	V_{x2}	W	Pb	Ca
$S, \%$	4.52	5.02	2.67	2.16	6.95
$R, \%$	3.36	3.59	5.04	4.32	4.52
$R_w, \%$	6.85	6.71	3.43	9.47	9.30

Легирование фаз предполагает частичное замещение исходного металла и перераспределение электронной плотности в структуре. Поэтому на следующем этапе уточнения были построены и подробно проанализированы карты разностных синтезов остаточной электронной плотности вблизи всех основных атомных позиций. Распределение электронной плотности в легированных и беспримесных составах имеют схожий характер, однако имеется ряд значимых отличий, связанных с введением примесей. Максимальные и интегральные значения пиков остаточной электронной плотности достигают наибольших значений вблизи катионов. Исходя из величин ионных радиусов исходных и примесных металлов [95], были сделаны предположения о соответствующих замещениях в кристаллах:

Атом	$r_{\text{ион.}}, \text{Å}$	Атом	$r_{\text{ион.}}, \text{Å}$
Nd^{3+}	1.25	Mo^{6+}	0.41
Pb^{2+}	1.43	V^{5+}	0.355
Ca^{2+}	1.26	W^{5+}	0.60

В результате уточнения заселённостей катионных позиций для всех структур выявлены отклонения от 100 процентов, что может быть связано как с присутствием примеси, так и перераспределением исходных катионов по структуре и требует индивидуального анализа.

Легирование ванадием

Для структур $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}\cdot\text{V}$ выявлена недозаселённость всех пяти основных атомных позиций (табл. 17). Заселённость позиций атомов молибдена убывает с увеличением концентрации примеси, а распределение остаточной электронной плотности вблизи катионов структуры демонстрирует схожий характер с распределением в беспримесных молибдатах $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$). В связи с этим было сделано предположение, что атомы ванадия располагаются непосредственно в позиции атомов молибдена и не вносят существенный вклад ни в перестройку кислородной подрешетки, ни в перераспределение катионов Mo и Nd в структуре. После учёта такого замещения факторы уточнения структуры существенно снизились, однако на картах распределения остаточной электронной плотности, построенных вблизи позиций Nd1, Nd2 и Mo, по-прежнему присутствовали значимые пики, аналогичные пикам, обнаруженным для беспримесных образцов (рис. 41). Согласно структурной модели, полученной для беспримесных образцов, выявленные максимумы соответствуют позициям взаимозамещённых атомов Nd и Mo. В рамках настоящих экспериментов часть этих пиков удалось локализовать (рис. 42, табл. 17, 18), что привело к качественному улучшению структурной модели.

Таблица 17. Координаты атомов, заселенность позиций q и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{эКВ}}(\text{\AA}^2)$ в структурах соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{V}$.

Атом	№	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$
Nd1	V_{x1}	0.259(1)	0.5	0.5	0.92(1)	0.007(1)
	V_{x2}	0.259(1)	0.5	0.5	0.94(1)	0.008(1)
Nd2	V_{x1}	0.25	0.25	0.25	0.84(1)	0.010(1)
	V_{x2}	0.25	0.25	0.25	0.84(1)	0.011(1)
Mo1	V_{x1}	0.25	1	0.5	0.692(1)	0.008(1)
	V_{x2}	0.25	1	0.5	0.641(1)	0.008(1)
V	V_{x1}	0.25	1	0.5	0.108(1)	0.008(1)
	V_{x2}	0.25	1	0.5	0.204(1)	0.008(1)
O1	V_{x1}	0.370(1)	0.370(1)	0.370(1)	0.890(5)	0.009(1)
	V_{x2}	0.370(1)	0.370(1)	0.370(1)	0.926(5)	0.010(1)
O2	V_{x1}	0.834(1)	0.614(1)	0.077(1)	0.872(1)	0.016(1)
	V_{x2}	0.834(1)	0.614(1)	0.076(1)	0.853(4)	0.015(1)
Nd3	V_{x1}	0.224(1)	0.010(1)	0.489(1)	0.03	0.009(1)
	V_{x2}	0.225(1)	0.009(1)	0.489(1)	0.03	0.011(1)
Mo2	V_{x1}	0.222(1)	0.257(1)	0.267(1)	0.015	0.007(1)
	V_{x2}	0.227(1)	0.257(1)	0.264(1)	0.017	0.005(1)

Таблица 18. Расстояния (\AA) между позициями атомов в структурах $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{V}$

АТОМЫ	V_{x1}	V_{x2}
Nd1–O1 \times 4	2.37031(6)	2.3716(5)
Nd1–O2 \times 4	2.5735(8)	2.5688(8)
Nd2–O1 \times 2	2.2912	2.2879(5)
Nd2–O2 \times 6	2.6026(8)	2.6043(8)
Nd2–Mo2 \times 6	0.369(4)	0.304(4)
Mo1(V)–O2 \times 4	1.7783(8)	1.7753(8)
Mo1–Nd3 \times 4	0.3273(12)	0.3132(13)

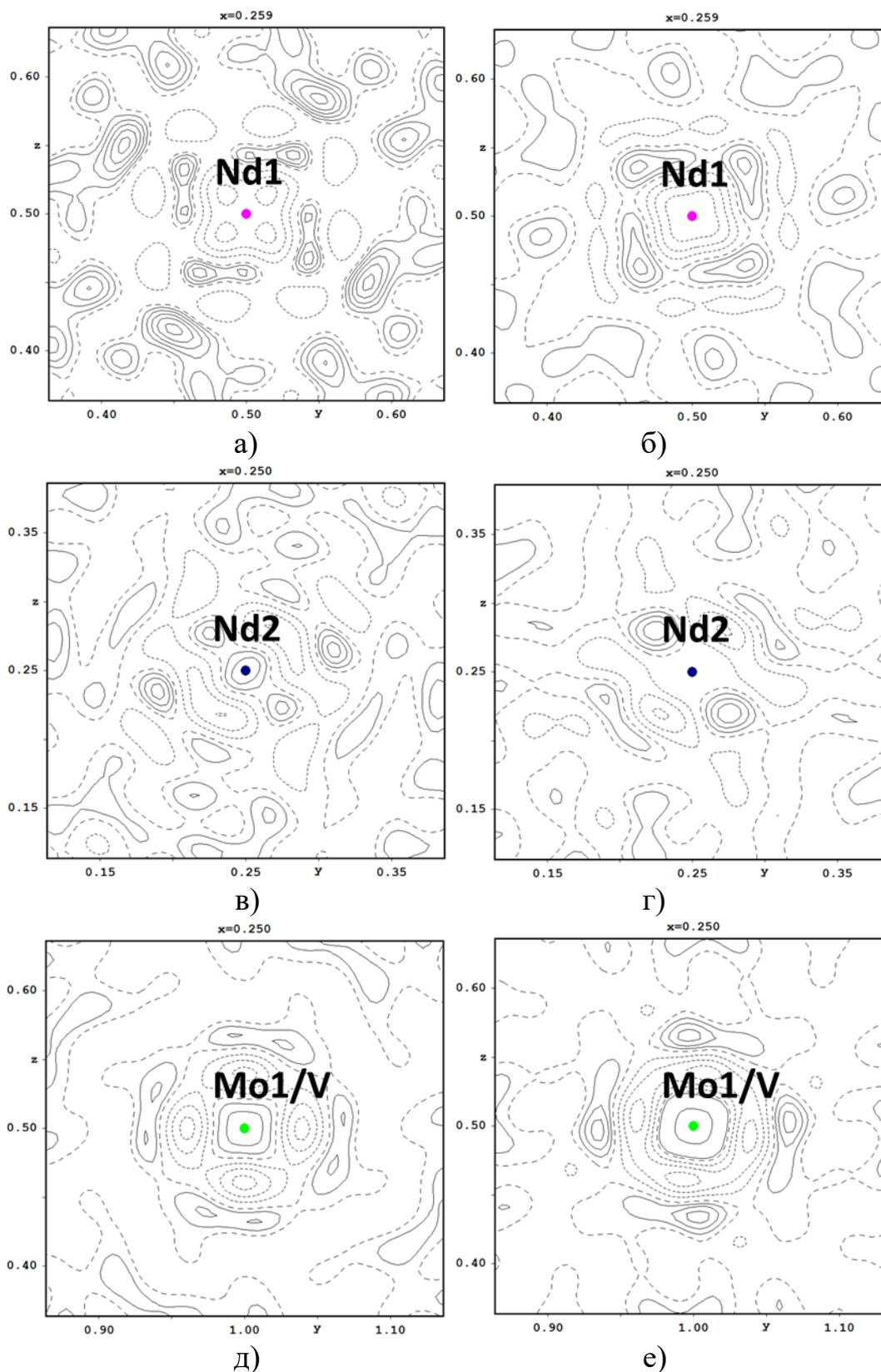
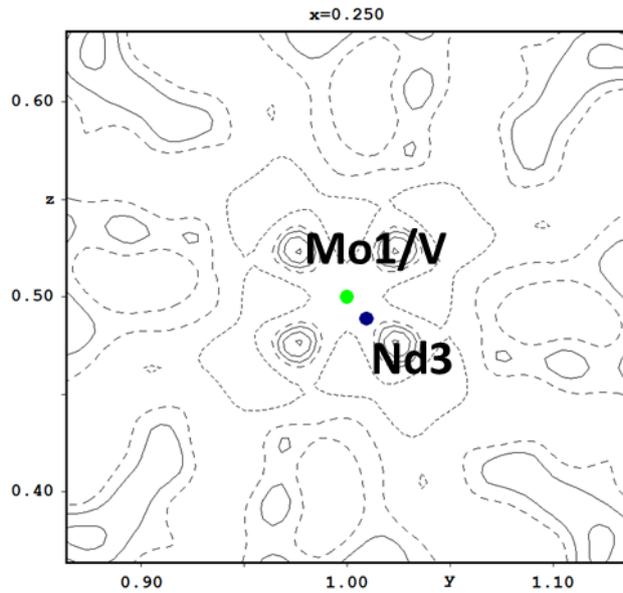
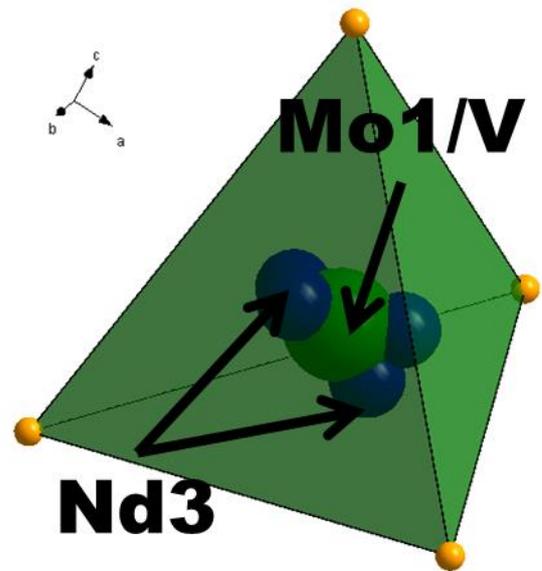


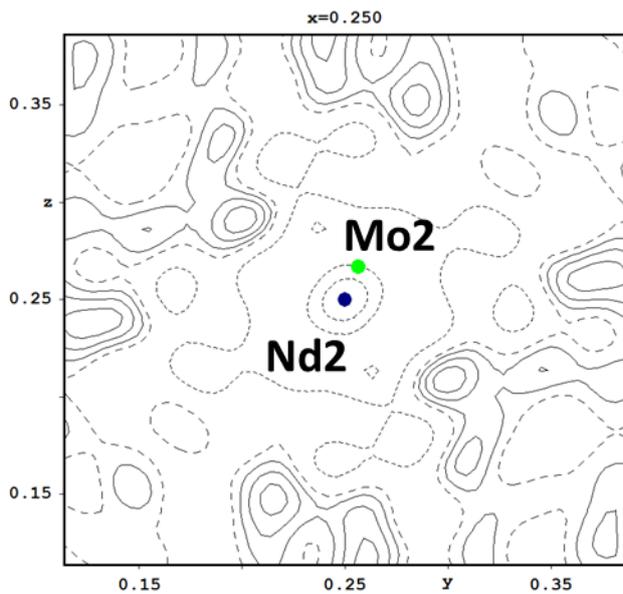
Рисунок 41. Карты разностной электронной плотности на начальном этапе уточнения структурной модели вблизи позиций Nd1 – (а), (б); Nd2 – (в), (г); Mo – (д), (е) для двух структур $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{V}$ соответственно. Шаг изолинии $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.



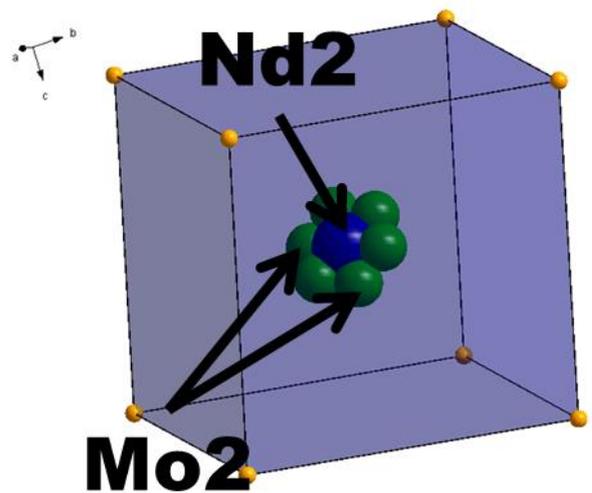
a)



б)



в)



г)

Рисунок 42. Карты разностной электронной плотности, построенные на заключительном этапе уточнения структурной модели вблизи позиций атомов Mo1 – (а), Nd2 – (в). Шаг изолинии $0.02 \text{ э/}\text{\AA}^3$. Координация позиций атомов молибдена Mo1 – (б) и неодима Nd2 – (г).

Величины наиболее значимых неучтённых максимумов не превышают 0.71 и 0.89 э/Å³ для двух структур соответственно, а факторы сходимости существенно снизились:

Фактор/примесь	V _{x1}	V _{x2}	V _{x1} *	V _{x2} *
S, %	1.84	1.19	1.10	1.07
R, %	2.02	1.55	1.55	1.33
R _w , %	4.08	2.79	2.27	1.99

*Факторы уточнения для переработанных моделей структур Nd₅MoO₃O_{16+δ}:V с учётом взаимозамещения катионов Nd и Mo

Часть пиков остаточной электронной плотности находится вблизи позиций атомов кислорода и O1 и O2 на (рис 43 а-г) и, по-видимому, соответствует низко заселённым кислородным позициям. Максимумы находятся на расстояниях ~1.5-1.9 Å от позиции Mo2 и на расстоянии ~2.2-2.7 Å от Nd3, тем самым, создавая необходимое координационное окружение для разупорядоченных катионов структуры. Следы присутствия межзельного кислорода O3 также были обнаружены в полости III типа (рис 43 д, е), что согласуется с данными о беспримесных образцах Ln₅Mo₃O_{16+δ} (Ln = Nd, Pr). К сожалению, локализовать избыточный кислород O3 в рамках данных экспериментов не удалось. Гетеровалентное замещение атомов Mo⁶⁺ атомами V⁵⁺ неизбежно приводит уменьшению концентрации слабосвязанного кислорода в полостях структуры, что значительно усложняет локализацию данной кислородной позиции.

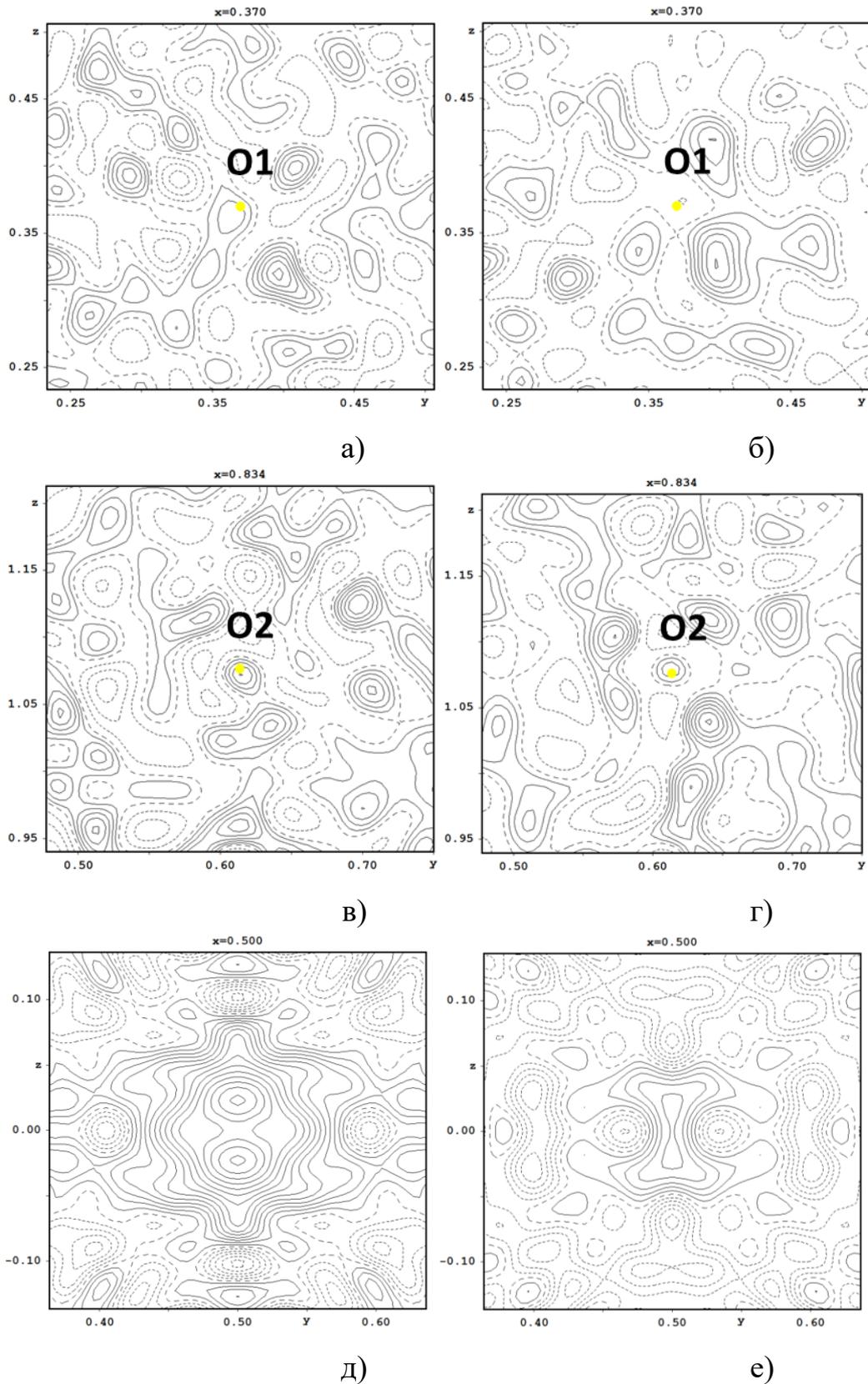


Рисунок 43. Карты разностной электронной плотности вблизи позиций O1 – (а), (б); O2 – (в), (г); вблизи полости III типа с координатам $x = 0.5$ $y = 0.5$ $z = 0$ для двух структур $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta} : \text{V}$ соответственно. Шаг изолинии $0.02 \text{ э}/\text{\AA}^3$.

Легирование вольфрамом

Для легированных вольфрамом кристаллов при уточнении структуры обнаружены недозаселённость основных позиций Nd1 $q(\text{Nd1}) = 0.946(1)$ и Nd2 $q(\text{Nd2}) = 0.925(1)$ и избыточная заселённость позиции Mo $q(\text{Mo1}) = 1.116(1)$. Значения заселённости, превышающие сто процентов, свидетельствуют о нахождении в непосредственной близости от позиции Mo более тяжелого катиона (рис. 44). Согласно картам распределения остаточной электронной плотности, наиболее интенсивный пик находится вблизи позиции атома Mo на расстоянии $\sim 0.34 \text{ \AA}$.

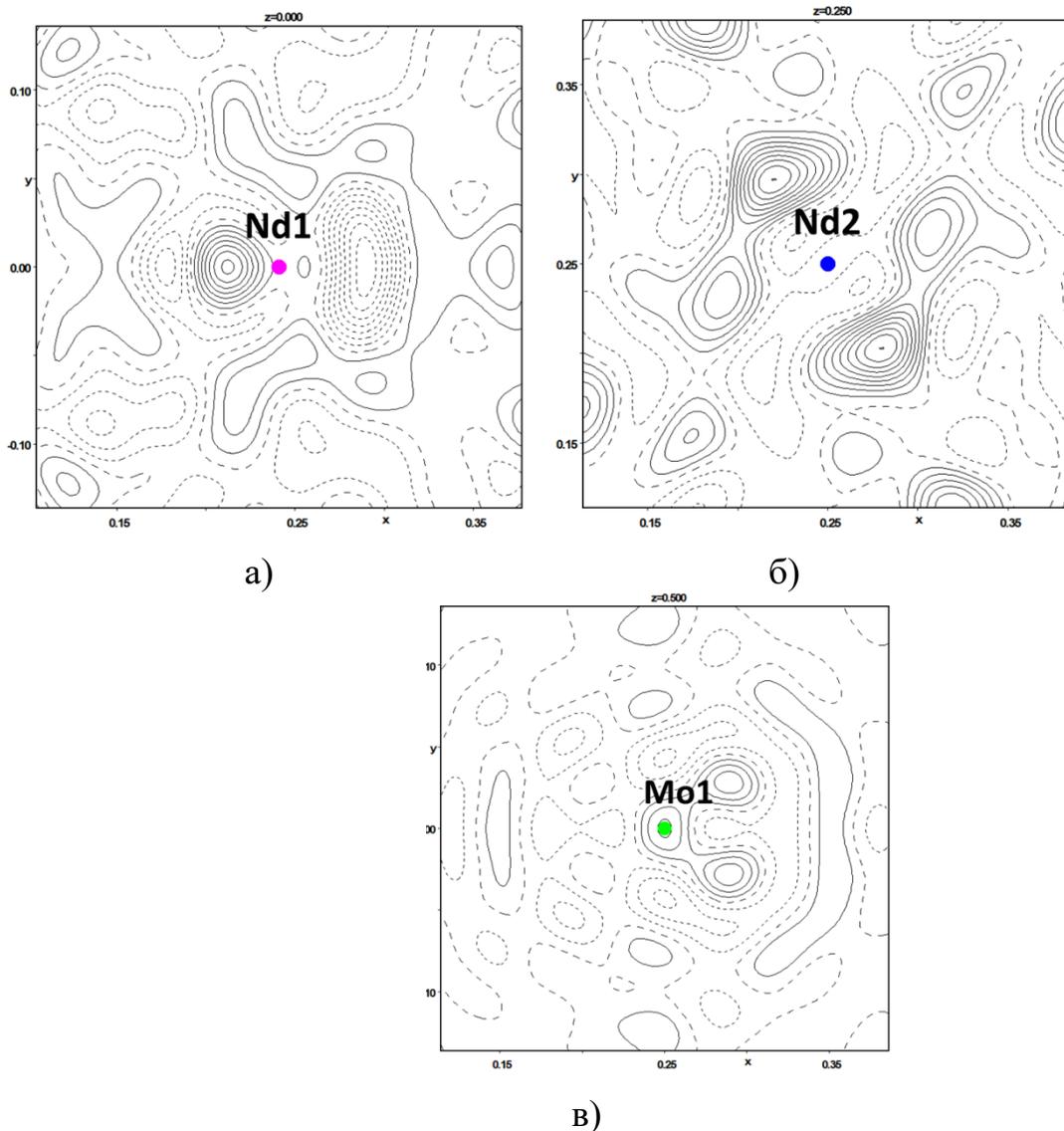
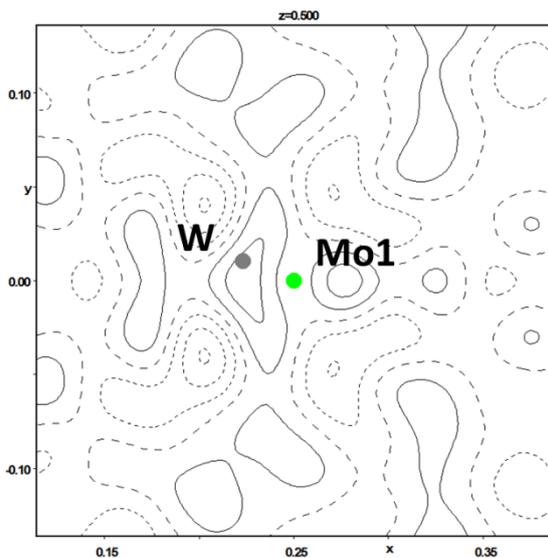
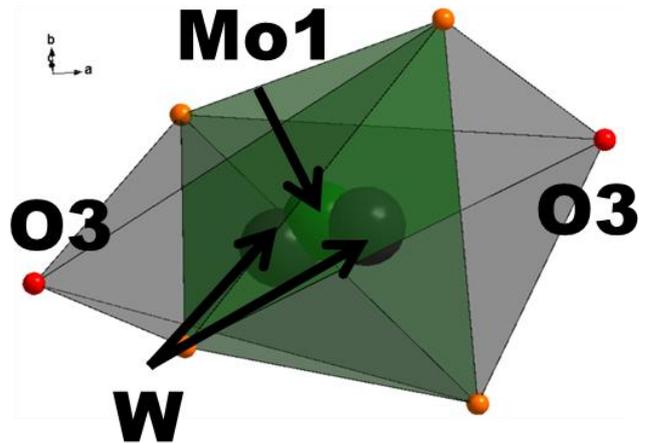


Рисунок 44. Карты распределения разностной электронной плотности вблизи позиций Nd1 – (а), Nd2 – (б), Mo1 – (в) для модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$, полученные на начальной стадии уточнения. Шаг изолиний 0.2 э/\AA^3 .

В первую очередь была проверена модель, предполагающая частичное замещение атомов молибдена (позиция Mo1) атомами неодима (позиция Nd3). Это привело к минимальному снижению факторов сходимости, при этом в позиции Nd3 по-прежнему оставался значимый пик электронной плотности. Изотропный тепловой параметр атома Nd3 имел близкие к нулю, сильно коррелирующие с заселённостью значения. Таким образом, интерпретация данного пика в качестве взаимозамещённой неодимовой позиции не увенчалась успехом. Исходя из близости величин ионных радиусов атомов молибдена и более тяжелого атома вольфрама сделано предположение, что этот пик соответствует положению атома вольфрама, который частично замещает в структуре молибден. Учёт такого замещения привёл к значительному снижению всех факторов уточнения и значений остаточной электронной плотности (рис. 45 а).



а)



б)

Рисунок 45. Карта остаточной электронной плотности, полученная на заключительной стадии уточнения структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$ вблизи атома Мо – (а) (шаг изолинии $0.2 \text{ э}/\text{\AA}^3$). Координационное окружение атомов Мо и W в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$ – (б).

Согласно исследованиям беспримесных фаз Хуберта, большинство атомов Мо в структуре имеет тетраэдрическое кислородное окружение на расстоянии

~ 1.77 Å. Координация атомов W предполагает октаэдрическое окружение, поэтому далее были проанализированы все кислородные позиции структурной модели. Основные позиции атомов кислорода O1 и O2 демонстрируют разупорядочение, характерное для беспримесных молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Nd, Pr$). Расщепление позиций кислорода O1 и O2 создаст необходимое кислородное окружение в случае взаимозамещения катионов Nd и Mo, однако одновременное существование нескольких расщеплённых позиций кислорода невозможно. Таким образом, расщепленные позиции кислорода O1 или O2 не могут дополнить окружение атомов вольфрама до октаэдрического. Избыточный кислород O3, локализованный в полостях структуры беспримесных фаз, был обнаружен и в легированных вольфрамом кристаллах. В структуре монокристалла $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$ междуузельный атом кислорода O3 смещается из кристаллографической позиции с координатами $x = 0.5, y = 0.5, z = 0$ в позицию с координатами $x = 0.43, y = 0.48, z = 0.04$ и дополняет координацию вольфрама до октаэдрической (табл. 19, 20, рис. 45. б).

Итоговая химическая формула, полученная в соответствии с заселённостями всех локализованных позиций, имеет вид $Nd_{4.69}W_{0.60}Mo_{2.10}O_{16.44}$ и не является электронейтральной. Это связано с невозможностью локализации всех близкорасположенных низкочаселённых атомных позиций в рамках проведённых экспериментов. Вычисленная в рамках структурного эксперимента концентрация примеси хорошо согласуется с данными EDXS микроанализа (табл. 3).

Таблица 19. Расстояния между позициями атомов в структуре кристалла $\text{Nd}_{4.69}\text{W}_{0.60}\text{Mo}_{2.10}\text{O}_{16.44}$ по данным РСА

Связь	Расстояния, Å
Nd1–O1 × 4	2.367(2)
Nd1–O2 × 4	2.578(3)
Nd2–O1 × 2	2.299(2)
Nd2–O2 × 6	2.598(3)
Mo–O2 × 4	1.783(3)
W–O3	1.929(3)
W–O3	2.086(3)
W–O2	1.689(3)
W–O2	1.623(3)
W–O2	1.74(1)
W–O2	1.71(1)
Mo–W	0.341(2)

Таблица 20. Координаты атомов, заселенность позиций (q) и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}$ в структуре кристалла $\text{Nd}_{4.69}\text{W}_{0.60}\text{Mo}_{2.10}\text{O}_{16.44}$.

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Nd1	0.24082(3)	0	0	0.946(1)	0.00742(4)
Nd2	0.25	0.25	0.25	0.925(1)	0.01124(4)
Mo	0.25	0.00	0.50	0.700(1)	0.00401(2)
W	0.2231(2)	0.0105(3)	0.5111(3)	0.050(1)	0.0031(2)
O1	0.1298 (3)	0.1298(4)	0.1298(3)	1.000	0.0118(3)
O2	0.3347 (4)	0.4233(4)	0.1140 (3)	1.000	0.0208(7)
O3	0.4255 (4)	0.4765 (4)	0.0394 (4)	0.04(1)	0.0453(8)

Результаты обработки экспериментальных спектров EXAFS Nd (L_2 -край), Mo (K -край) и W (L_3 -край)) описывают локальное кислородное окружение катионов структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$ (рис. 46). Окружение атомов неодима описывается состоит из атомов кислорода, находящихся на расстояниях 2.36–2.61 Å. Окружение атомов молибдена близко к тетраэдрическому, позиции атомов кислорода находятся на расстоянии 1.79 Å от позиций атомов Mo.

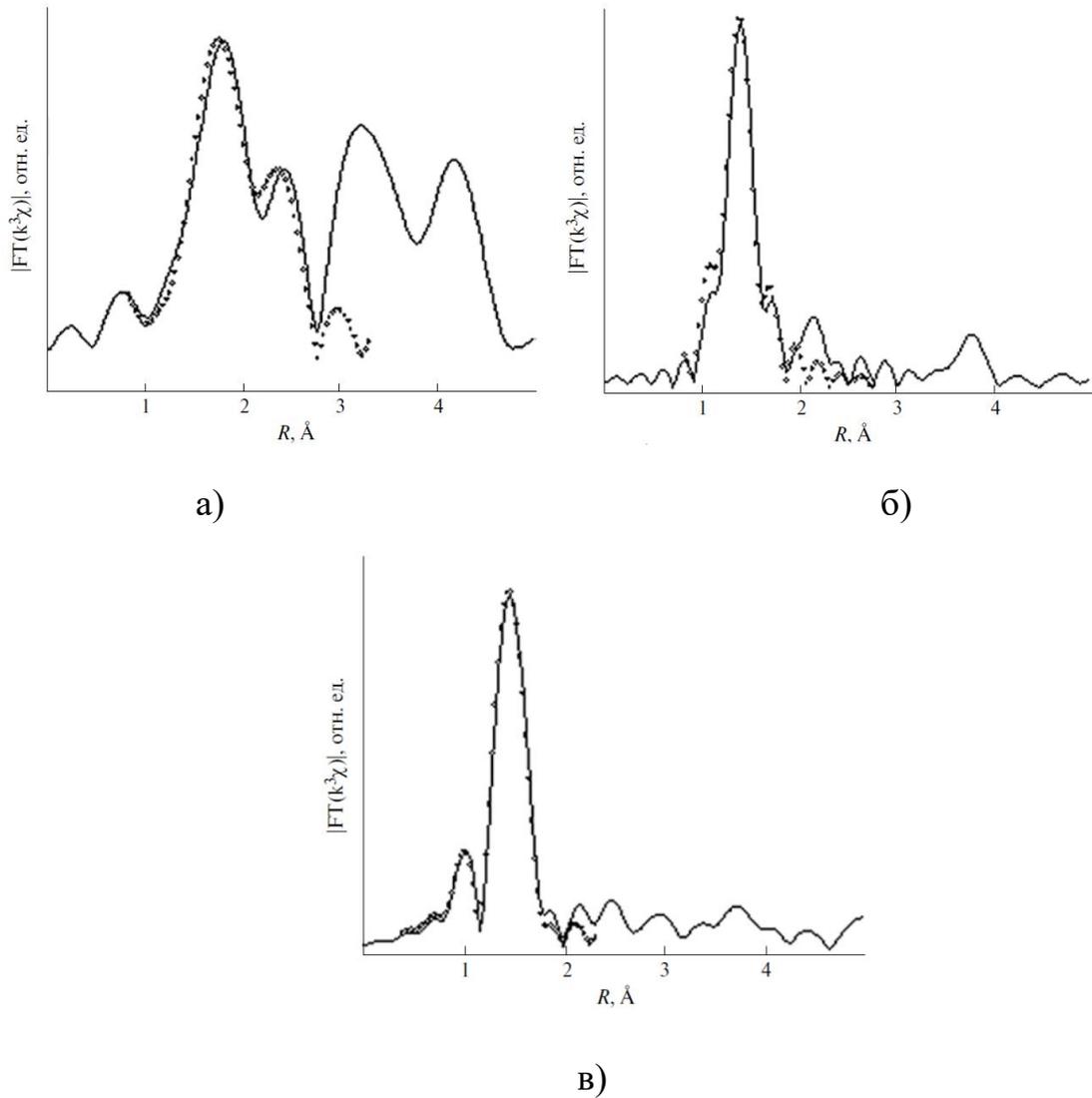


Рисунок 46. Фурье-трансформанты экспериментальных спектров EXAFS (точки) и оптимизированные теоретические кривые (сплошные линии) для атомов: Nd (L_2 -край) – (а), Мо (K -край) – (б), W (L_3 -край) – (в).

Локальное окружение атомов вольфрама также можно описать в тетраэрическом приближении с несколько увеличенным межатомным расстоянием W–O ($\sim 1.85 \text{\AA}$). Однако, при включении в модель вклада двух дополнительных кислородных позиций на расстояниях 2.06 и 2.25, интегральный фактор невязки R_f понижается с 0.029 до 0.011 (табл. 21). Таким образом, данные спектроскопии EXAFS подтверждают установленный методом PCA факт, что в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_{33}\text{O}_{16+\delta}\cdot\text{W}$ атомы вольфрама, как и в исходном оксиде WO_3 , имеют октаэдрическое кислородное окружение (табл. 11, 21).

Таблица 21. Межатомные расстояния в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{W}$ по данным EXAFS-спектроскопии

Атомы	Расстояния, Å	$k, \text{Å}^{-1}$	$R, \text{Å}$	R_f
Nd–O	$2.36(1) \times 3$	2.0–9.0	1.0–3.0	0.029
	$2.61(1) \times 5$			
Mo–O	$1.79(1) \times 4$	2.0–16.0	1.0–2.0	0.016
W–O	$1.85(1) \times 4$	2.0–13.0	1.0–2.5	0.011
	2.06(1)			
	2.25(1)			

В [96] установлено, что для образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с вольфрамом концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки может быть разбита на два прямолинейных участка с различными углами наклона. При легировании вольфрамом параметры элементарной ячейки слабо изменяются при $x \geq 0.1$. В области меньших концентраций параметр элементарной ячейки линейно уменьшается. С учетом разницы величин ионных радиусов $r(\text{Mo}^{6+}) = 0.41 \text{ Å}$ (КЧ = 4) и $r(\text{W}^{6+}) = 0.60 \text{ Å}$ (КЧ = 6) [95], геометрический фактор не может быть использован для объяснения вышеописанного поведения параметров элементарной ячейки, в отличие от поведения параметров элементарной ячейки образцов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с ванадием [96]. Можно полагать, что уменьшение параметра элементарной ячейки при замещении молибдена вольфрамом связано со смещением атома вольфрама из позиции атома молибдена и участием междоузельного атома кислорода O3 в его окружении.

Легирование свинцом

Авторами [97] изучено строение восстановленных молибдатов $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и с точностью до $R = 0.046$ установлено, что 94% Pb находится в позициях атомов Nd2 и только 6% Pb в позициях атомов Nd1. Усредненная химическая формула монокристаллов по данным электронной микроскопии – $\text{Pb}_{0.64}\text{Nd}_{4.32}\text{Mo}_{2.96}\text{O}_{16}$. Все ионы молибдена в соединении находятся в степени окисления +6. К сожалению, формат публикации [97] не предполагает приведения более подробной информации. В настоящей работе анализ карт разностной электронной плотности позволил выявить множество пиков вблизи трёх катионных позиций базовой модели соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$ (рис. 47). Наибольший максимум ($4.66 \text{ э}/\text{Å}^3$) находится на расстоянии 0.16 Å от Nd2, при этом заселённость позиции Nd2 составила $q(\text{Nd2}) = 1.012(1)$. Завышенное значение заселённости говорит о том, что вблизи атома неодима находится более тяжелый катион. Согласно данным РЭМ в структуре присутствуют атомы свинца и, исходя из близости ионных радиусов атомов Nd и Pb, было сделано предположение, что вышеупомянутый максимум соответствует позиции атомов свинца. После учета такого замещения факторы сходимости снизились до значений $S = 1.96$, $R = 0.0347$, $R_w = 0.0859$.

Таблица 22. Координаты атомов, заселенность позиций q и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}(\text{Å}^2)$ в структуре соединения $\text{Pb}_{0.34}\text{Nd}_{4.37}\text{Mo}_{2.60}\text{O}_{16.47}$.

Группа	Позиция	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
Nd1	Nd1	0.240(1)	0	0	0.889(1)	0.010(1)
	Nd1_1	0.220(1)	0	0	0.033(1)	0.030(1)
Nd2	Nd2	0.25	0.25	0.25	0.672(1)	0.010(1)
	Pb	0.262(2)	0.246(4)	0.242(1)	0.028(1)	0.019(2)
	Mo2	0.263(1)	0.2716	0.205(1)	0.008	0.022(10)
	Mo3	0.288(2)	0.218(3)	0.243(4)	0.019	0.020(6)
Mo1	Mo1	0.25	0	0.5	0.455(3)	0.008(1)
	Mo1_1	0.265(1)	0.009(3)	0.503(3)	0.077(3)	0.007(1)
	Nd3	0.228(1)	0.0150(9)	0.516(1)	0.021(1)	0.007(1)
O1	O1	0.130(1)	0.130(1)	0.130(1)	0.957(1)	0.014(1)
O2	O2	0.334(1)	0.424(1)	0.113(1)	0.876(1)	0.021(1)
	O2_1	0.368(1)	0.378(1)	0.122(1)	0.084(1)	0.013(1)
	O2_2	0.301(3)	0.451(3)	0.151(3)	0.063(1)	0.032(1)
O3	O3	0.5	0.5	0	0.015	0.023(1)

Другие пики в окрестности Nd1 отдалены на расстояние $\sim 0.4-0.8 \text{ Å}$ и не могут быть интерпретированы как позиции атомов свинца. Согласно данным РЭМ (табл. 3) химическая формула изученных в настоящей работе окисленных монокристаллов имеет вид $\text{Nd}_{4.2}\text{Pb}_{0.2}\text{Mo}_3\text{O}_{16.62}$, а изученный в работе [97] восстановленный молибдат по данным электронной микроскопии имеет формулу $\text{Pb}_{0.64}\text{Nd}_{4.32}\text{Mo}_{2.96}\text{O}_{16}$. Трёхкратное отличие концентрации свинца образцах настоящей работы и образцах работы [97] существенно превышает погрешность вычисления концентраций при рентгеноструктурных исследованиях, и свидетельствует о различной концентрации PbO в исходных растворах тройных систем при росте кристаллов. Таким образом, согласно данным [97] подавляющее большинство атомов свинца находится в позиции Nd2 и при низкой концентрации

примеси локализовать вторую позицию свинца в окрестности Nd1 методом РСА практически невозможно.

На следующих этапах в структурную модель были включены позиции Nd3 на расстоянии 0.34 Å от Mo1; Mo2 и Mo3 на расстоянии 0.56 и 0.55 Å от Nd2 соответственно. Кроме этого, впервые для соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ в рамках работы удалось учесть расщепление позиции молибдена на расстоянии 0.17 Å от Mo1 (табл. 22, 23, рис. 48).

Таблица 23. Расстояния между позициями атомов в структуре $Pb_{0.34}Nd_{4.37}Mo_{2.60}O_{16.47}$.

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Nd1–O1 × 4	2.366(1)	Mo1–O2	1.780(2)
Nd1–O2 × 4	2.575(1)	Mo1_1	0.172(9)
Nd1–Nd1_1	0.231(1)	Mo1–Nd3	0.343(10)
Nd2–O1 × 4	2.302(2)	Mo1_1–O2	1.68(3)
Nd2–O2 × 4	2.610(2)	Mo1_1–O2	1.71(3)
Nd2–Pb	0.16(2)	Mo1_1–O2	1.90(2)
Nd2–Mo2	0.5672(1)	Mo1_1–O2	1.85(2)
Nd2–Mo3	0.55(3)	O2–O2_1	0.626(18)
Pb–O1	2.30(3)	O2–O2_2	0.64(3)
Pb–O1	2.31(3)	O3–Nd1	2.69(8)
Pb–O2	2.56(3)	O3–Nd2	4.47(19)
Pb–O2	2.76(2)	O3–Mo1	2.8(3)
Pb–O2	2.52(3)	O3–O1	4.28(12)
Pb–O2	2.67(3)	O3–O2	2.00(14)
Pb–O2	2.46(2)	O3–Pb	4.79(18)
Pb–O2	2.70(3)		

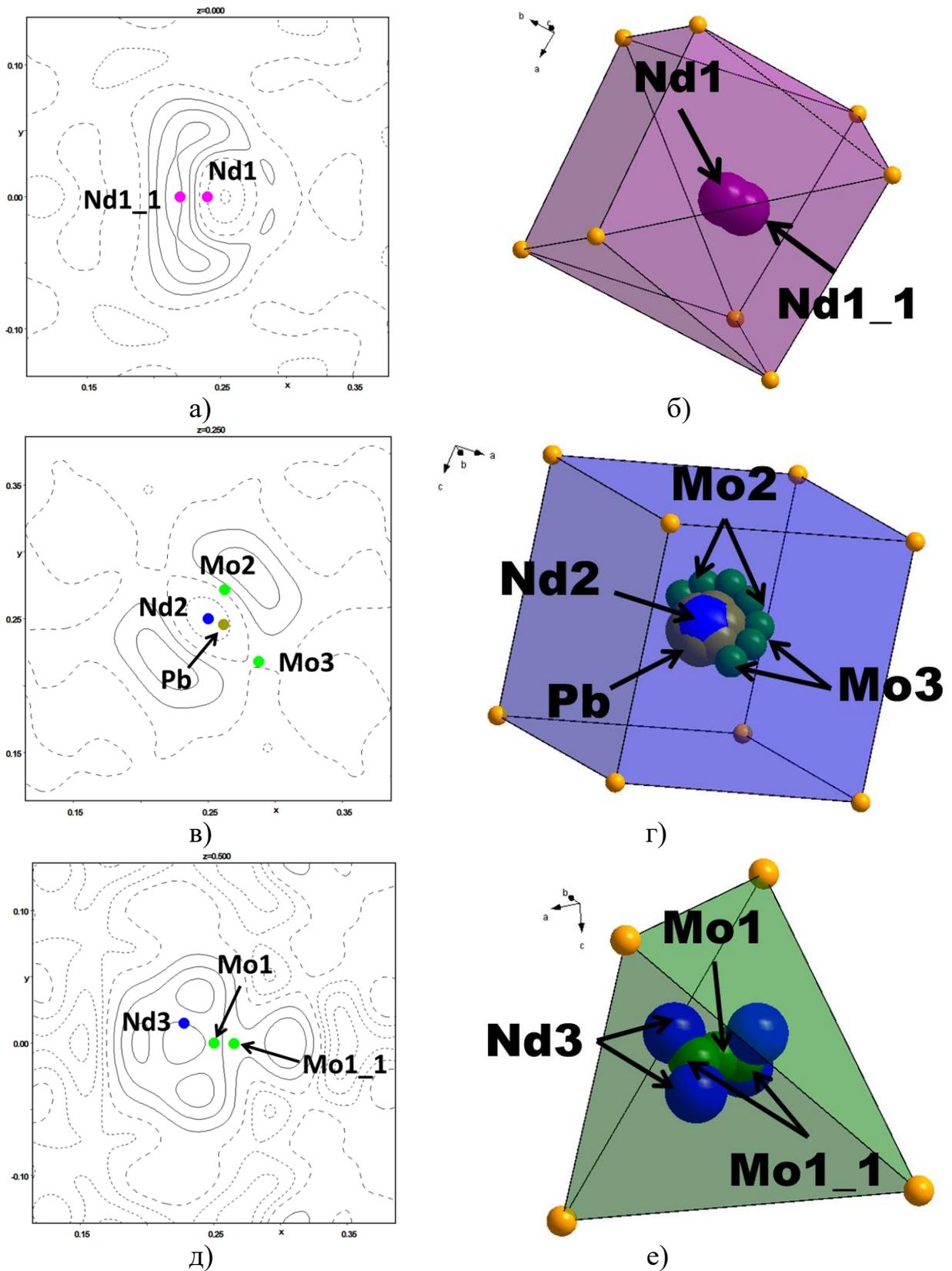


Рис. 48. Карты остаточной электронной плотности, полученные на заключительной стадии уточнения структуры Nd₅Mo₃O_{16+δ}:Pb вблизи позиций Nd1 – (а), Nd2 – (в), Mo1 – (д). Шаг изолинии 0.2 э/Å³. Взаимное расположение катионных позиций структуры – (б), (г), (е).

Следствием частичного замещения катионов является установленное в процессе расшифровки структуры расщепление позиций атомов кислорода на несколько дополнительных (табл. 22, 23). Дополнительные позиции кислорода создают необходимое координационное окружение для множества расщеплённых и взаимозамещённых катионных позиций. В исходном оксиде PbO атомы свинца окружены восемью атомами кислорода, аналогичное окружение свойственно и редкоземельным катионам в структурах $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$. В связи с этим атомы свинца легко могут входить в структуру кристаллов и координироваться базовыми кислородными позициями O1 и O2. От кристалла к кристаллу позиции свинца могут незначительно меняться и приводить к дополнительному разупорядочению кислородных позиций. Гетеровалентное замещение атомов неодима Nd^{3+} атомами свинца Pb^{2+} должно приводить к снижению концентрации избыточного кислорода в полостях структуры. На заключительном этапе уточнения были построены и проанализированы карты разностной электронной плотности внутри всех полостей. В центре полости III типа удалось обнаружить и включить в структурную модель межзельный кислород O3 с координатами $x = 0.5$ $y = 0.5$ $z = 0$ и заселённостью $q(O3) = 0.015$. Итоговые данные об уточнении структуры представлены в таблице 5.

Легирование кальцием

Ход уточнения кристаллической структуры соединений $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:Ca$, как и ход уточнения других легированных фаз Хуберта, состоит из нескольких ключевых этапов. Распределение электронной плотности (рис. 49) соответствует распределению в беспримесных образцах и демонстрирует разупорядоченность всех атомных позиций базовой модели.

В рамках данного исследования была подтверждена модель с частичным взаимозамещением редкоземельного катиона и молибдена. Так, локализованы две позиции Mo2 и Mo3 на расстоянии 0.50 и 0.48 Å от Nd2 и позиция Nd3 на расстоянии 0.26 Å от Mo1 (табл. 24, 25, рис. 49, 50).

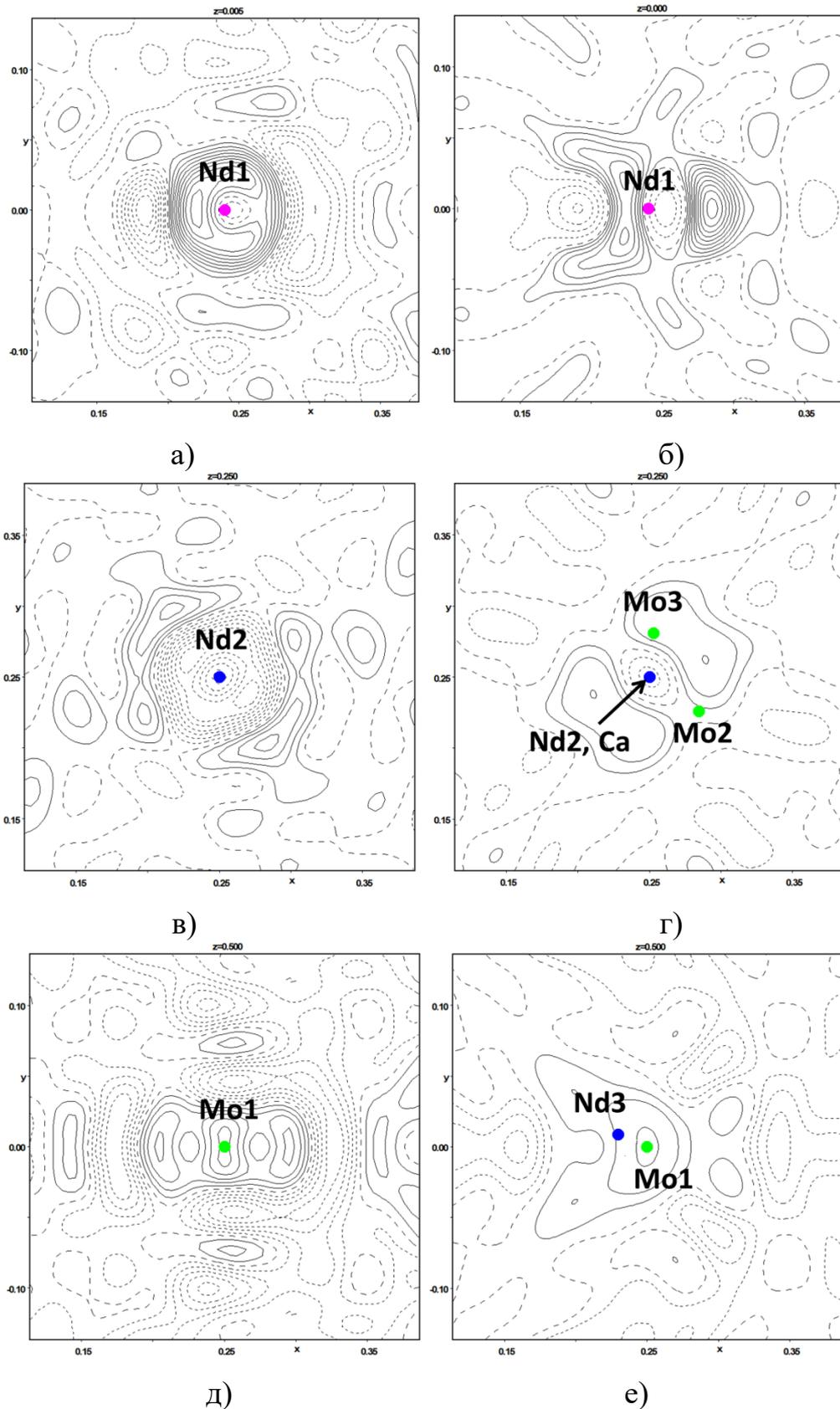


Рис. 49. Карты распределения разностной электронной плотности вблизи позиций Nd1 – (а, б), Nd2 – (в, г), Mo1 – (д, е), полученные на начальной и заключительной стадиях уточнения, для модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$. Шаг изолиний $0.2 \text{ э}/\text{Å}^3$.

Таблица 24. Координаты атомов, заселенность позиций и эквивалентные тепловые параметры в структуре кристалла $\text{Ca}_{0.31}\text{Nd}_{4.57}\text{Mo}_{1.98}\text{O}_{15.8}$.

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Nd1	0.24038(1)	0	0	0.844(1)	0.0082(1)
Nd2	0.25	0.25	0.25	0.721(1)	0.0106(1)
Ca	0.25	0.25	0.25	0.155(1)	0.0118(1)
Mo1	0.25	0.25	0.25	0.548(1)	0.0059(2)
O1	0.1298 (2)	0.1298(2)	0.1298(2)	0.966 (5)	0.0136(2)
O2	0.3348 (3)	0.4224(2)	0.1135 (2)	0.81(1)	0.0158(6)
Nd3	0.2297 (3)	0.0087 (2)	0.5088 (3)	0.05	0.0066(6)
Mo2	0.291(5)	0.254(4)	0.269 (5)	0.008	0.026(8)
Mo3	0.284 (2)	0.227 (2)	0.240 (3)	0.02	0.023(3)
O2_1	0.404(6)	0.421 (6)	0.086 (6)	0.04	0.026(9)
O2_2	0.291(7)	0.441(7)	0.138(7)	0.04	0.030(5)
O2_3	0.367 (3)	0.375(3)	0.123 (3)	0.08	0.022(4)
O2_4	0.340 (4)	0.319(4)	0.158(4)	0.05	0.021(6)

Таблица 25. Расстояния между позициями атомов в структуре кристалла
 $\text{Ca}_{0.31}\text{Nd}_{4.57}\text{Mo}_{1.98}\text{O}_{15.8}$.

Атомы	Расстояния, Å	Атомы	Расстояния, Å
Nd1–O1	$2.358(2) \times 4$	Nd3–O2_3	2.208(3)
Nd1–O2	$2.572(2) \times 4$	Nd3–O2_3	2.443(3)
Nd2,Ca–O1	$2.291(1) \times 2$	Mo2–O2_3	2.03(5)
Nd2,Ca–O2	$2.594(2) \times 6$	Mo2–O2_3	1.82(7)
Nd2,Ca–Mo2	$0.50(5) \times 6$	Mo2–O2_3	1.84(7)
Nd2,Ca–Mo3	$0.48(5) \times 6$	Mo2–O2_3	1.97(7)
Mo1–O2	$1.779(2) \times 4$	Mo3–O2_3	2.2882
Mo1–Nd3	$0.262(3) \times 4$	Mo3–O2_3	2.0238
Nd3–O2_3	2.590(3)	Mo3–O2_3	1.9417
Nd3–O2_3	2.580(3)	Mo3–O2_3	2.0709
Nd3–O2_3	2.323(3)	O2–O2_1	0.80(7)
Nd3–O2_3	2.538(3)	O2–O2_2	0.59(7)
Nd3–O2_3	2.186(3)	O2–O2_3	0.608(2)
Nd3–O2_3	2.183(3)	O2–O2_4	1.23(5)

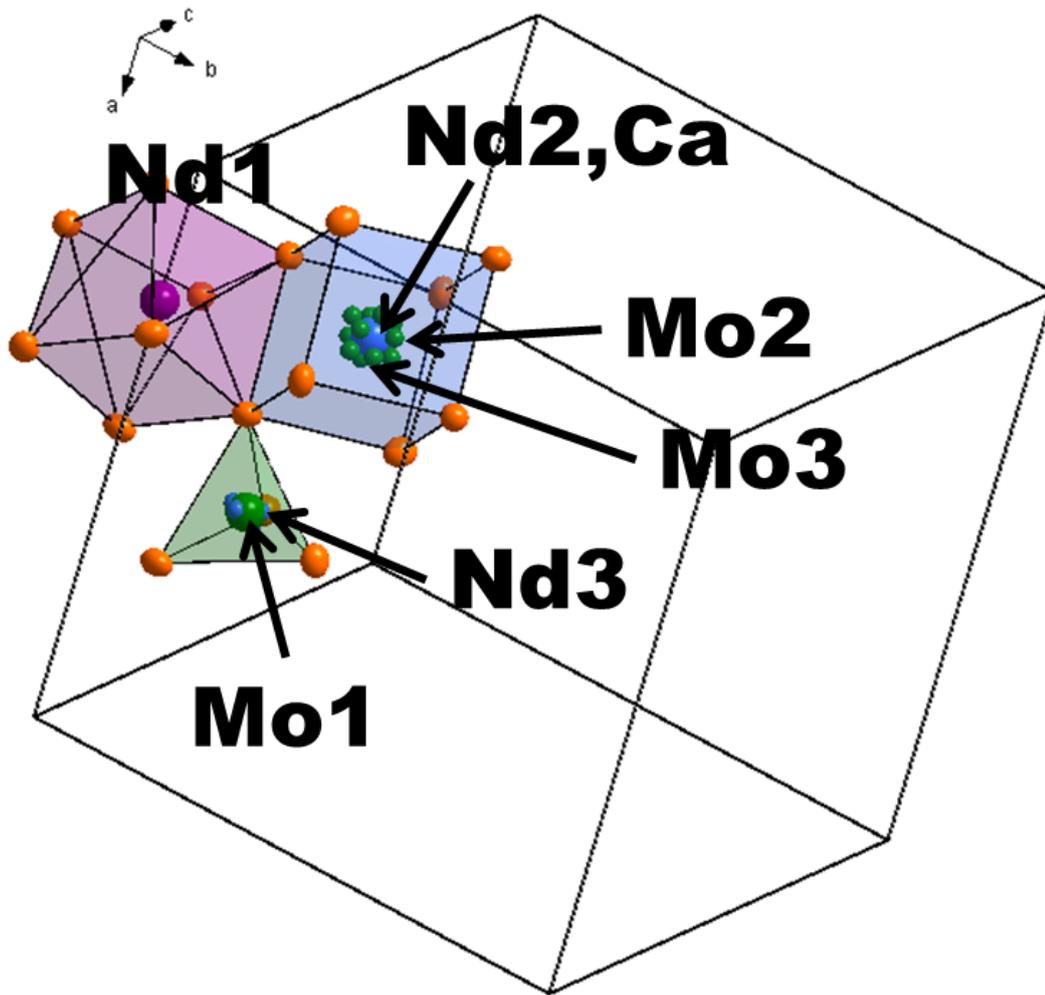


Рис. 50. Взаимное расположение полиэдров неода и молибдена внутри элементарной ячейки в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$.

На расстоянии 0.07-0.25 Å от позиции молибдена выявлена серия пиков, по-видимому, соответствующих расщеплению позиции Mo1 на несколько дополнительных. К сожалению, корректно учесть их в рамках проведённого эксперимента не удалось, при том, что заселённость основной позиции составила всего ~55%. В окрестности кислородной позиции O2 обнаружены 4 дополнительные низкозаселённые позиции, необходимые для координации взаимозамещённых катионов. Заселённость позиции O1 также не равна 100%, однако согласно картам распределения остаточной электронной плотности, разупорядочена существенно меньше. Атомы кислорода наиболее

разупорядоченной позиции O2 участвуют в окружении всех основных катионных позиций структуры, причём атом Mo1 окружен ими полностью, атом Nd2 – наполовину, а Nd1 – лишь на четверть. Разупорядочение кислородных позиций O2 связано с «подвижностью» Mo1(O2)₄-тетраэдров и приводит к искажению полиэдров Nd2(O1)₄(O2)₄ и в меньшей степени Nd1(O1)₆(O2)₂. Следовательно, позиция Nd1 имеет относительно устойчивое кислородное окружение. Характер распределения электронной плотности в окрестности позиции Nd1 близок во всех изученных беспримесных и легированных соединениях. Наиболее значимый пик электронной плотности вблизи позиции Nd1 находится на расстоянии ~0.18-0.22 Å, и в структуре Nd₅Mo₃O_{16+δ}:Pb он интерпретирован как расщепление позиции Nd1. Таким образом, позиции Nd1 и его первая координационная сфера, состоящая из шести атомов O1 и двух атомов O2 является наиболее стабильной частью структуры.

Согласно данным РЭМ (табл. 5) изученные монокристаллы содержат атомы кальция и главной задачей стала их локализация. Как и в случае легирования свинцом, атомы кальция имеют типичное и для редкоземельных катионов координационное окружение – восьмивершинник. Этот факт, а также близость ионных радиусов $r(\text{Nd}^{3+}) = 1.26$ и $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.25$ (КЧ = 8) даёт право предположить, что атомы кальция частично замещают в структуре атомы неодима. В случае легирования свинцом на расстоянии ~0.23 Å от позиции Nd2 присутствует значимый пик остаточной электронной плотности, соответствующий позиции тяжелого атома свинца. Здесь же на столь близком расстоянии пиков вблизи Nd2 не обнаружено, и атомы кальция могут быть расположены непосредственно в позиции Nd2. Учёт совместной позиции неодима и кальция с координатами $x = 0.25$ $y = 0.25$ $z = 0.25$ привёл к снижению факторов сходимости и сглаживанию электронной плотности. Суммарная заселённость позиции определена методом пошагового сканирования и составила $q(\text{Nd2}) + q(\text{Ca}) = 0.721 + 0.155 = 0.876$. В представленных выше исследованиях Nd₅Mo₃O_{16+δ}:Pb и в литературных данных [97] показано, что позиция Nd1 менее

подвержена замещению примесью свинца. Это может быть связано с относительной стабильностью позиции Nd1 и её кислородного окружения, и характерно для других случаев замещений атомов неодима. Тем не менее, в настоящей работе недозаселённость позиции Nd1 не исключает возможности присутствия в ней небольшого количества более легких атомов кальция. Согласно заселённостям позиций, рассчитана химическая формула соединения $\text{Nd}_{4.57+x}\text{Ca}_{0.31}\text{Mo}_{1.98+y}\text{O}_{15.8+z}$. Концентрация кальция совпадает в пределах погрешности с данными РЭМ (табл. 5). В рамках изучения строения монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Ca}$ в обширных полостях структуры, прилегающих к тетраэдрам MoO_4 , выявлена остаточная электронная плотность. Интенсивность этих пиков оказалась существенно ниже, чем в беспримесных образцах, что может говорить о снижении количества межузельного кислорода. Низкая заселённость позиций межузельных кислорода сильно коррелирует с завышенными тепловыми параметрами и, к сожалению, включить в структурную модель даже небольшое количество избыточного кислорода не удалось. Таким образом, при гетеровалентном замещении атомов Nd^{3+} атомами Ca^{2+} в структуре снижается количество атомов избыточного кислорода O3 в структуре.

3.3. Обобщение полученных результатов

Исследования строения редкоземельных молибдатов с общей формулой $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Pr, Nd$), а также легированных соединений на их основе проведены с использованием комплекса современных материаловедческих методов. Основным методом диагностики монокристаллов $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$, $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}\cdot V$ (двух составов), $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}\cdot W$, $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}\cdot Pb$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}\cdot Ca$ стал прецизионный монокристалльный анализ. Эксперименты проведены на различных дифрактометрах, с использованием СИ, при комнатной и низкой температурах. Представленные модели структур хорошо согласуются между собой и дополнительно подтверждаются данными ПЭМ, РЭМ, XANES и EXAFS спектроскопии.

В результате исследования строения беспримесных монокристаллов $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ впервые экспериментально установлен факт частичного взаимозамещения и расщепления в структуре атомов $Pr(Nd)$ и Mo . Выявлена статистическая разупорядоченность атомов кислорода, которая согласуется с взаимозамещением или расщеплением катионной модели структуры. Установлена возможность одновременного присутствия в структуре различных вариантов координационного окружения атомов Mo . Следствием вышеизложенного явилась возможность впервые обнаружить и локализовать позиции межузельных атомов кислорода O_3 . Показано, что эти атомы кислорода не участвуют в окружении катионов структуры. Следует отметить, что подвижных ионов кислорода в структуре не так много. Основная часть ионов кислорода координирует атомы Mo на расстояниях $\sim 1.7 \text{ \AA}$ и атомы редкоземельных металлов на расстоянии $\sim 2.2-2.6 \text{ \AA}$.

Серия экспериментов по исследованию замещённых фаз Хуберта полностью подтвердила модель с учётом взаимозамещения катионов неодима и молибдена и существованием дополнительной позиции межузельного кислорода O_3 . Легирующие металлы в зависимости от величины ионных радиусов замещали

как редкоземельный катион, так и молибден. Атомы вольфрама и ванадия замещали атомы молибдена в структуре. При этом, атомы вольфрама находятся вблизи основной позиции молибдена на расстоянии 0.34 Å и имеют октаэдрическое координационное окружение, а атомы ванадия находятся непосредственно в позиции молибдена и имеют аналогичное ему тетраэдрическое кислородное окружение. Показано, что изменение концентрации ванадия в пределах от 3% до 7% не приводит к серьёзным структурным изменениям. Атомы свинца располагаются на расстоянии 0.23 Å от позиции неодима, атомы кальция непосредственно в позициях неодима. Наиболее часто встречаемое координационное окружение этих элементов – восьмивершинники, как и для атомов неодима, поэтому в данном случае для их окружения не происходит серьёзной перестройки кислородной подрешетки структуры. Атомы ванадия, кальция и свинца имеют более низкую валентность по сравнению с атомами замещаемого элемента, и при легировании ими количество избыточного кислорода O_3 может уменьшаться.

Полученные результаты значительно расширяют литературные данные о редкоземельных молибдатах и дают наиболее объективное представление о строении беспримесных кристаллов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ и легированных соединений на их основе.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА Ln_2MoO_6 ($Ln = Nd, Pr, La$)

4.1. Монокристаллы Nd_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и La_2MoO_6

Структуры монокристаллов высокотемпературных фаз La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и Nd_2MoO_6 исследованы при комнатной температуре на дифрактометрах Xcalibur S/Eos и Apex2. Первым этапом исследования структуры высокотемпературных оксимолибдатов стал выбор пространственной группы кристаллов. Как уже упоминалось ранее, в литературе предложены различные варианты расшифровки структуры беспримесных и легированных фаз в рамках центросимметричных и нецентросимметричных пространственных групп. В недавней работе [37], посвященной изучению свойств и строения поликристаллов оксимолибдатов легированных свинцом $Nd_{2-x}Pb_xMoO_{6-x/2}$, в области температур 820-840° С был выявлен фазовый переход антисегнетоэлектрического типа, связанный с превращением фазы $I4_1/acd$ в фазу $I-42m$ при охлаждении [37]. При исследовании рентгеновских дифрактограмм при комнатной температуре наблюдалось уширение дифракционных пиков. Авторы [37] связывают это с частичным существованием высокотемпературной фазы $I4_1/acd$ ниже температуры фазового перехода в метастабильном состоянии. В случае образцов $La_{2-x}Pb_xMoO_{6-x/2}$ [98] уширение линий в области низких температур за счет сосуществования двух тетрагональных фаз с разной симметрией не наблюдалось. По мнению авторов [98] это связано с тем, что при фазовом переходе $I-42m \leftrightarrow I4_1/acd$ в образцах с лантаном высокотемпературная фаза $I4_1/acd$ не сохраняется при комнатной температуре в качестве метастабильной. В рамках работы [A11] были исследованы образцы Pr_2MoO_6 , где также был обнаружен пьезоэлектрический отклик. В связи с этим в настоящей работе расшифровка и уточнение структур кристаллов Nd_2MoO_6 проводились в рамках центросимметричной группы $I4_1/acd$, а для соединений La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 определена её нецентросимметричная подгруппа $I-4c2$.

Модели кристаллических структур оксимолибдатов найдены с помощью утилиты SuperFlip [86] в программе Jana2006 [73]. Для структур La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 , уточняемых в рамках пр. гр. $I-4c2$, определены семь независимых кристаллографических позиций – две редкоземельные, две молибденовые и три кислородные позиции, а для соединений с Nd_2MoO_6 в рамках пр. гр. $I4_1/acd$ определены четыре позиции – неодимовая, молибденовая и две кислородные. Результаты уточнения полученных моделей представлены в табл. 6, 7, межатомные расстояния и координаты атомов – в таблицах 26, 27).

Таблица 26. Расстояния между позициями атомов в структурах Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Атомы	Расстояние, Å		Атомы	Расстояние, Å	
	La_2MoO_6	Pr_2MoO_6		Nd_2MoO_6	Nd_2MoO_6
La1–O1 × 2	2.403(1)	2.373(3)	Nd1–O1 × 4	2.313(2)	2.311(2)
La1–O1 × 2	2.381(1)	2.392(3)			
La1–O2 × 2	2.722(2)	2.641(1)			
La1–O2 × 2	2.708(2)	2.735(1)	Nd1–O2 × 2	2.618(2)	2.633(3)
Среднее	2.558	2.535			
La2–O1 × 2	2.343(1)	2.260(3)	Nd1–O2 × 2	2.684(2)	2.668(3)
La2–O1 × 2	2.446(1)	2.380(4)			
La2–O3 × 2	2.705(1)	2.628(9)			
La2–O3 × 2	2.708(1)	2.674(10)			
Среднее	2.5503	2.485	Среднее	2.482	2.481
Mo1–O2 × 4	1.776(2)	1.746(11)	Mo1–O2 × 4	1.776(2)	1.781(3)
Mo2–O3 × 4	1.787(1)	1.796(9)			

Таблица 27. Координаты атомов, заселенность позиций и эквивалентные тепловые параметры в структуре кристалла La_2MoO_6 (I), Pr_2MoO_6 (II), Nd_2MoO_6 (III, IV).

La_2MoO_6 (I), Pr_2MoO_6 (II)						
	Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
I	La1	0	0	0.1634(1)	1	0.0050(1)
II	Pr1	0.5	0	0.1632(11)	1	0.0034(1)
I	La2	0	0.5	0.0863(1)	1	0.0053(1)
II	Pr2	0	0	0.0870(1)	1	0.0080(1)
I	Mo1	0.5	0	0.25	1	0.0084(1)
II	Mo1	0.5	0	0.25	1	0.0102(1)
I	Mo2	0	0	0	1	0.0085(1)
II	Mo2	0	0	0	1	0.0085(1)
I	O1	0.7558(2)	0.2589(2)	0.1249(1)	1	0.0062(1)
II	O1	0.760(7)	0.2430(6)	0.1268(6)	1	0.0050(2)
I	O2	0.6659(3)	0.1682(3)	0.2147(1)	1	0.0146(3)
II	O2	0.6682(2)	0.1753(18)	0.2138(1)	1	0.0093(11)
I	O3	0.1683(2)	-0.1688(2)	0.0353(1)	1	0.0128(2)
II	O3	0.1600(2)	-0.1760(3)	0.0348(1)	1	0.0171(1)
Nd_2MoO_6 (III, IV)						
	Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
III	Nd1	0.5	0.25	0.087(1)	1	0.0058(1)
IV	Nd1	0.5	0.25	0.089(1)	1	0.0069(4)
III	Mo1	0	0.25	0	1	0.0095(1)
IV	Mo1	0	0.25	0	1	0.0034(3)
III	O1	0.75	0.756(1)	0.125	1	0.0074(6)
IV	O1	0.756(1)	0.75	0.125	1	0.0157(10)
III	O2	0.824(1)	0.165(1)	0.036(1)	1	0.0128(5)
IV	O2	0.826(1)	0.168(1)	0.038(1)	1	0.0130(11)

Сопоставление полученных моделей показало, что при переходе в пространственную группу $I-4c2$ позиции атомов $Ln1^i$, $Mo1^i$ и $O2^{ii}$, связанные в группе $I4_1/acd$ операциями симметрии с позициями атомов $Ln1$, $Mo1$ и $O2$ соответственно, становятся независимыми (атомы $Ln2$, $Mo2$ и $O3$). Кроме того, в группе $I-4c2$ атом $O1$ занимает общую позицию, и ее координаты отличаются от частной позиции $16e$ того же атома в группе $I4_1/acd$.

В рамках настоящей работы была исследована степень инвариантности электронной плотности оксимолибдатов относительно центра инверсии ($\hat{q}p = \{\bar{1} \vee (0,0,0)\}$) с помощью программы PseudoSymmetry [99]. Операторы преобразования координат, соответствующие различным преобразованиям симметрии, представляют в виде совокупности матрицы обобщенного поворота и трансляции:

$$\hat{q} = \{q|\mathbf{t}\},$$

где q – матрица обобщенного поворота, \mathbf{t} – вектор трансляции. Таким образом, действие данного оператора на произвольный вектор \mathbf{r} имеет вид:

$$\hat{q}\mathbf{r} = q\mathbf{r} + |\mathbf{t}$$

Следует обратить внимание, что в операторе \hat{q} вектор \mathbf{t} не равен вектору, определяющему положение элемента симметрии, соответствующего \hat{q} . Так, если элемент симметрии, центр инверсии, расположен в точке \mathbf{p} , то соответствующий ему оператор преобразования координат будет иметь вид $\{\bar{1} | 2\mathbf{p}\}$ [100]. Положение элемента симметрии удобно находить, используя следующую систему линейных уравнений, записанную в векторной форме:

$$\hat{q}\mathbf{p} = \mathbf{p}.$$

Электронная плотность кристалла является ограниченной, периодичной, положительно определенной функцией отражающей симметрию кристалла. Симметрия электронной плотности кристалла описывается той же группой симметрии, что и атомная структура. Если кристалл псевдосимметричен, то часть его электронной плотности будет инвариантна относительно группы H ,

являющейся надгруппой группы симметрии кристалла G ($H \supset G$). Надгруппу H можно разложить на левые смежные классы по подгруппе G следующим образом

$$H = G \cup h_1G \cup h_2G \cup \dots \cup h_iG,$$

где h_i – операторы симметрии, принадлежащие группе H и не принадлежащие группе G ($h_i \in H \wedge h_i \notin G$).

Степень инвариантности электронной плотности кристалла $\rho(r)$ относительно операции $\hat{q} = \{q | t\}$ определяется как

$$\eta_q[\rho(r)] = \frac{\int_V \rho(r)\rho(qr)dV}{\int_V \rho^2(r)dV},$$

где $\{q | t\}$ – оператор преобразования координат (q – матрица обобщенного вращения; t – вектор компоненты сдвига), а V – объем элементарной ячейки.

Величина η характеризует долю электронной плотности, инвариантную относительно преобразования \hat{q} . В общем случае $0 < \eta \leq 1$. Если \hat{q} не является операцией симметрии для $\rho(r)$, степень псевдосимметрии $\eta < 1$. Если $\rho(r)$ симметрично относительно операции \hat{q} , η достигает максимально возможное значение, равное единице. Для структур La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 вычисленные коэффициенты имеют значения $\eta = 0.995(3)$ и $0.994(3)$. Анализ смещений атомов исходных структур относительно атомов, преобразованных операцией псевдосимметрии, показал, что смещения атомов La1, La, Pr1, Pr2, Mo1 и Mo2 равны нулю. Это означает, что положения всех катионов структуры полностью совпадают со своими псевдосимметричными эквивалентными положениями, полученными при воздействии оператора $\bar{1}$. Для более лёгких атомов кислорода O1, O2 и O3 смещения составляют соответственно 0.0187, 0.0131 и 1.3464 Å для структуры с лантаном и 0.1369, 0.0588 и 1.3211 Å для структуры с празеодимом. Таким образом, отклонение от центра симметрии происходит только за счёт смещения атомов кислорода, а инвариантность электронной плотности, соответствующей катионам структур, приводит к высоким значениям коэффициента η . Тем не менее, отклонения значений η от единицы

свидетельствует о том, что в целом обе структуры не являются centrosимметричными, что подтверждается данными о физических свойствах. Для оксимолибдатов Nd_2MoO_6 также была проверена модель с уточнением структуры в рамках пр. гр $I-4c2$. Переход в неcentrosимметричную пр. гр. привел к повышению факторов расходимости относительно centrosимметричной пр. гр. Коэффициенты инвариантности для двух изученных монокристаллов имеют более высокие значения $\eta_1 = 0.995(3)$ и $\eta_2 = 0.996(3)$, а смещения позиций атомов кислорода лежат в пределах 0.003-0.03 Å. Таким образом, для структуры Nd_2MoO_6 наблюдаются минимальные отклонения координат атомов кислорода в пр. гр. $I-4c2$ от своих позиций в пр. гр. $I4_1/acd$ в сравнении с аналогичными значениями для структур La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 . Это свидетельствует о возможности сохранения у монокристалла Nd_2MoO_6 высокотемпературной фазы centrosимметричной $I4_1/acd$ при комнатной температуре в качестве метастабильной. Таким образом с вышеизложенным согласуется решение авторов [29] при расшифровке структур отдать предпочтение пр.гр. $I-4c2$ для монокристаллов La_2MoO_6 , а для монокристаллов Nd_2MoO_6 – неполярной пр.гр. $I4_1/acd$.

Каркасную структуру тетрагональных оксимолибдатов Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) с геометрической точки зрения удобно рассматривать как слоистую, состоящую из двух редкоземельных слоёв, проложенных одним молибденовым слоем (рис. 51). В centrosимметричном приближении оба редкоземельных слоя сформированы атомами Nd1, а молибденовые слои, состоят только из атомов Mo1. В неcentrosимметричных кристаллах два редкоземельных слоя сформированы разными катионными позициями La(Pr)1 и La(Pr)2 соответственно, а молибденовые слои, состоящие из Mo1 и Mo2, чередуются. Атомы Ln расположены в кислородных восьмивершинниках, представляющем собой слегка скрученный по оси 4 порядка куб. Атомы Mo находятся в вытянутых вдоль оси c и не взаимодействующих друг с другом кислородных тетраэдрах. Полиэдры расположены в соответствии с флюоритовым законом размещения и образуют четыре различных по геометрии чередующихся катионных слоя (рис. 51).

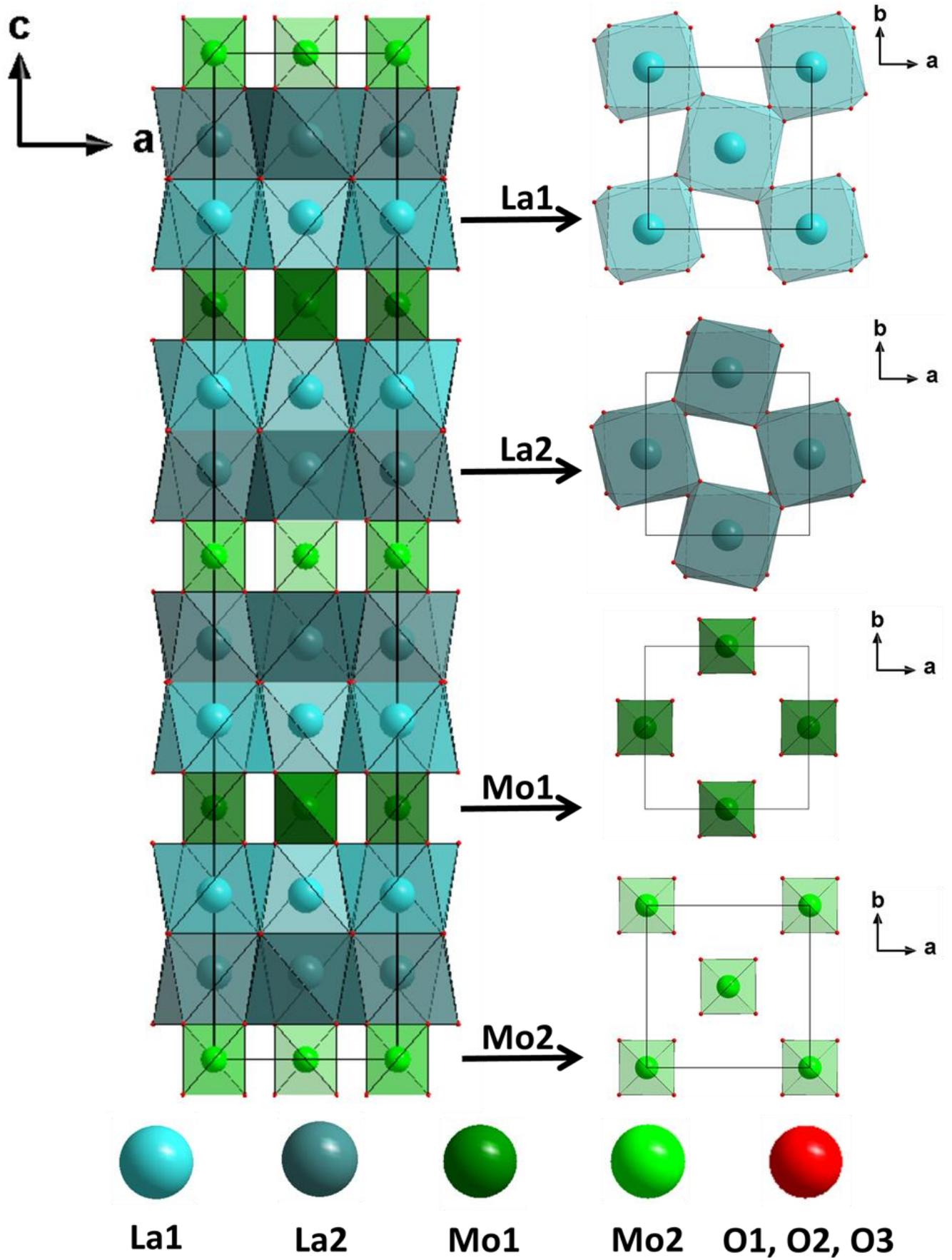


Рис. 51. Модель кристаллической структуры высокотемпературной тетрагональной фазы оксимолибдата La_2MoO_6 .

В настоящее время установлено, что низкотемпературная фаза для структур Ln_2MoO_6 существует при комнатной температуре только для соединений с неодимом – Nd_2MoO_6 . Рентгеноструктурные исследования низкотемпературной фазы Nd_2MoO_6 проводились при температуре 200 К на дифрактометре Xcalibur S и на станции SNBL синхротронного комплекса ESRF на одном и том же образце. Как было отмечено ранее, структура флюорита, CaF_2 ($a_f = 5.40 \text{ \AA}$), является прафазой для структур шеелита, $CaWO_4$, оксивольфрамата Nd_2WO_6 и тетрагонального Ln_2MoO_6 [28, 33]. Векторы моноклинных ячеек Ln_2MoO_6 также связаны с $CaWO_4$ соотношениями: $a = 3a_{ш}$, $b = c_{ш}$, $c = b_{ш}$ [17]. По данным, полученным на лабораторном источнике, монокристалл Nd_2MoO_6 имеет моноклинную ячейку с параметрами: $a = 15.852(1) \text{ \AA}$, $b = 11.317(1) \text{ \AA}$, $c = 5.492(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.249(1)^\circ$, а по данным, полученным с использованием СИ, моноклинная ячейка имеет параметры: $a = 15.902(1) \text{ \AA}$, $b = 11.378(1)$, $c = 5.519(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.172(9)^\circ$ при $T = 200 \text{ К}$. Различия могут быть обусловлены несколькими причинами. Во-первых, из-за технических особенностей гониометрической системы синхротрона перемещение образца в пространстве во время эксперимента ограничены, что в свою очередь уменьшает количество регистрируемых отражений и приводит к падению качества экспериментальных данных. Во-вторых, для проведения температурных экспериментов в обеих установках используется система открытой подачи охлаждённого азота на образец, что может приводить к расхождению установленных значений температуры и реальной температуры на образце. Эксперимент, полученный на дифрактометре Xcalibur S, проведён с учётом температурной калибровки [101]. В-третьих, дополнительные погрешности могут быть связаны с частичным обледенением образца при длительной съёмке на лабораторном дифрактометре.

Анализ закономерных погасаний и эквивалентных по симметрии отражений позволил однозначно выбрать пр. гр. $I2/c$ для моноклинных оксимолибдатов Nd_2MoO_6 . Модели кристаллических структур найдены с помощью утилиты SuperFlip [86] в программе Jana2006 [73]. В структуре определены 10

независимых кристаллографических позиций: три неодимовые, одна молибденовая и шесть кислородных (табл. 28). Уточнение тепловых параметров атомных смещений проводилось в анизотропном приближении. Итоговые факторы уточнения представлены в табл. 7.

Таблица 28. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и параметры атомных смещений ($U_{\text{экв.}}$) в структуре моноклинной модификации Nd_2MoO_6 . I – данные с лабораторного дифрактометра, II – данные с СИ.

АТОМ	№ _{эксп.}	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв.}}, \text{Å}^2$
Nd1	I	0.5	0.1332(1)	0.25	0.0033(1)
	II	0.5	0.1333(1)	0.25	0.0121(1)
Nd2	I	0.6708(1)	0.3831(1)	0.2863(1)	0.0034(1)
	II	0.6709(1)	0.3832(1)	0.2863(1)	0.0122(1)
Nd3	I	0.5	0.3886(1)	0.75	0.0032(1)
	II	0.5	0.3885(1)	0.75	0.0117(1)
Mo1	I	0.3464(1)	-0.1435(1)	0.2868(1)	0.0031(1)
	II	0.3464(1)	-0.1435(1)	0.2869(1)	0.0126(1)
O1	I	0.4074(2)	0.4844(3)	0.4861(5)	0.0050(8)
	II	0.4081(3)	0.4841(3)	0.4865(6)	0.0123(11)
O2	I	0.2731(2)	-0.2027(3)	0.5034(5)	0.0062(8)
	II	0.2726(2)	-0.2027(3)	0.5037(7)	0.0150(10)
O3	I	0.4191(2)	-0.0363(3)	0.4006(5)	0.0061(8)
	II	0.4193(2)	-0.0363(3)	0.3999(6)	0.0137(10)
O4	I	0.2694(2)	-0.0543(3)	0.1333(5)	0.0065(8)
	II	0.2694(3)	-0.0553(3)	0.1321(7)	0.0171(11)
O5	I	0.3935(2)	-0.2218(3)	0.0361(5)	0.0061(8)
	II	0.3936(3)	-0.2217(3)	0.0359(8)	0.0166(10)
O6	I	0.4253(2)	-0.2613(3)	0.5130(5)	0.0053(8)
	II	0.4260(3)	-0.2606(3)	0.5111(7)	0.0138(10)

Модель кристаллической структуры низкотемпературной фазы, также, как и высокотемпературной, удобно рассматривать как слоистую (рис. 52). Элементарная ячейка состоит из центрального и трёх пар симметрично расположенных слоёв. Центральный и два крайних слоя состоят только из полиэдров редкоземельных катионов Nd1 и Nd2, при этом отличаются друг от друга взаимным расположением атомов неодима и, как следствие, их кислородного окружения. Редкоземельные слои проложены двумя различными по катионному распределению смежными неодим-молибденовыми слоями. Слои составлены из четырех сортов полиэдров: трех Nd-восьмивершинников и одного Мо-полиэдра (табл. 29). Nd1- и Nd2-полиэдры более симметричны, поскольку через них проходит ось 2, и представляют собой искаженные кубы. Атом Nd3 находится в общем положении, и поэтому его полиэдр является наиболее деформированным (табл. 29, рис. 53). Атомы Мо, как и в структурах тетрагональных оксимолибдатов имеют тетраэдрическое кислородное окружение (табл. 29). Nd-полиэдры соединяются в моноклинной структуре ребрами, а MoO_4 -тетраэдры присоединяются к ним только вершинами (рис. 52, 53).

Деформированность NdO_8 -полиэдров и растянутость MoO_4 -тетраэдров – особенность строения двух модификаций оксимолибдата Nd_2MoO_6 , в структурах которых присутствует флюоритовая трансляция. Из литературных источников [4, 17, 29, 33] и настоящего анализа следует, что в структуре двух модификаций Nd_2MoO_6 позиции атомов Nd^{3+} и Mo^{6+} соответствуют позициям атомов Ca в CaF_2 . Однако из-за существенных различий стереохимии катионов Nd и Mo позиции анионов O^{2-} не могут соответствовать позициям анионов F^- в CaF_2 [4]. В флюоритоподобных оксимолибдатах необходимы смещения анионов O^{2-} относительно их положений в высокосимметричной парафазе. В [17] отмечено, что в оксимолибдатах помимо локальных искажений проявляется тенденция к сокращению длин общих ребер полиэдров LnO_8 в средней структуре, что благоприятствует лучшему взаимному экранированию катионов.

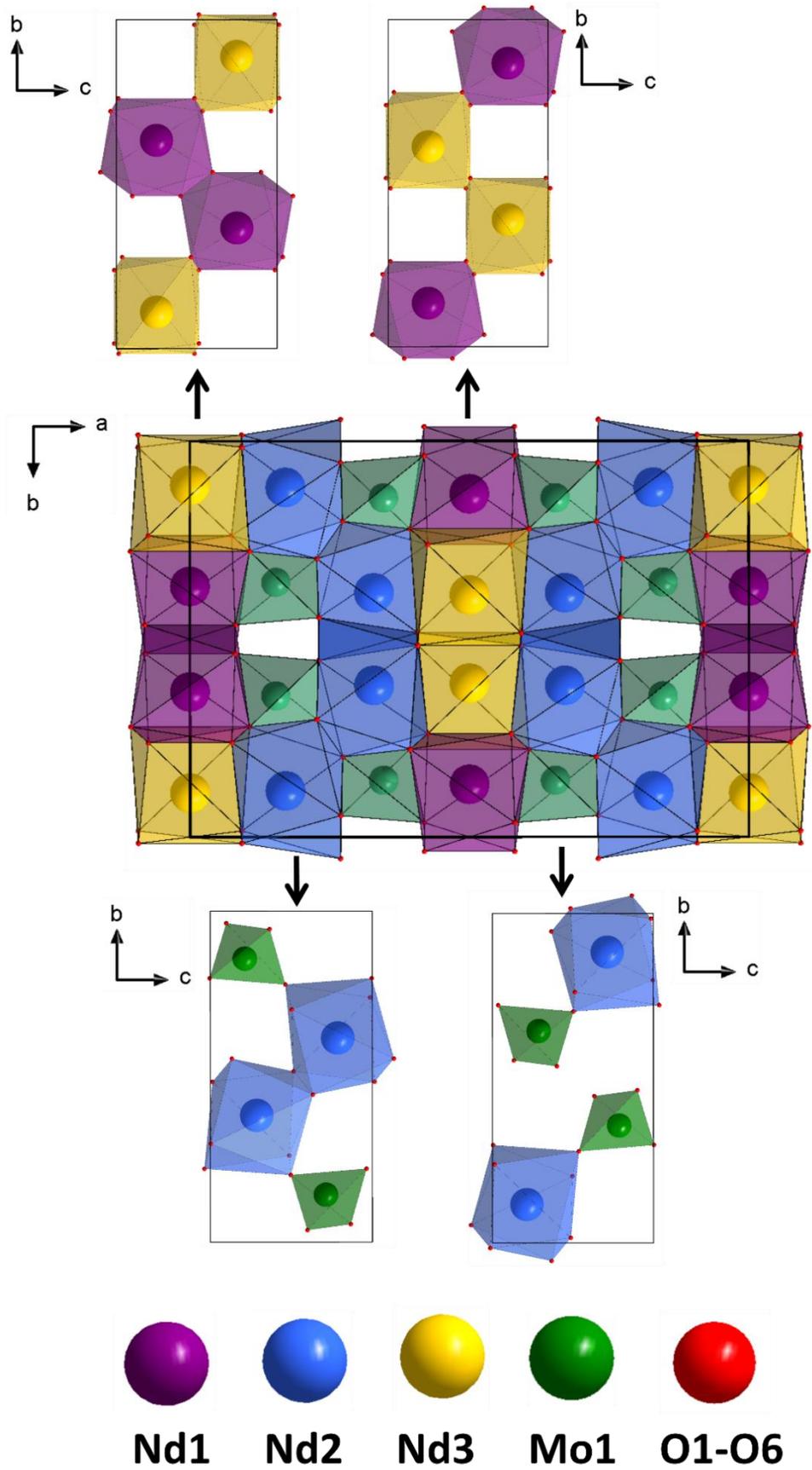


Рис. 52. Модель кристаллической структуры низкотемпературной моноклинной фазы оксимолибдата Nd_2MoO_6 .

Таблица 29. Расстояния между позициями атомов в структуре моноклинной модификации Nd_2MoO_6 (I – лабораторный источник, II – СИ)

Атомы	Расстояние, Å	
	I	II
Nd1–O3 × 2	2.461(3)	2.470(4)
Nd1–O3 × 2	2.535(3)	2.549(4)
Nd1–O5 × 2	2.537(3)	2.544(4)
Nd1–O6 × 2	2.265(3)	2.271(4)
Среднее	2.450	2.459
Nd2–O1	2.238(3)	2.255(4)
Nd2–O1	2.326(3)	2.344(4)
Nd2–O2	2.469(3)	2.472(4)
Nd2–O2	2.500(3)	2.514(4)
Nd2–O4	2.539(3)	2.543(4)
Nd2–O4	2.638(3)	2.659(4)
Nd2–O5	2.727(3)	2.741(4)
Nd2–O6	2.347(3)	2.375(4)
Среднее	2.473	2.487
Nd3–O1 × 2	2.311(3)	2.313(4)
Nd3–O1 × 2	2.447(3)	2.453(4)
Nd3–O5 × 2	2.776(3)	2.789(4)
Nd3–O6 × 2	2.375(3)	2.377(4)
Среднее	2.477	2.483
Mo–O2	1.810(3)	1.822(4)
Mo–O3	1.777(3)	1.786(4)
Mo–O4	1.782(3)	1.787(4)
Mo–O5	1.812(3)	1.821(4)
Среднее	1.795	1.804

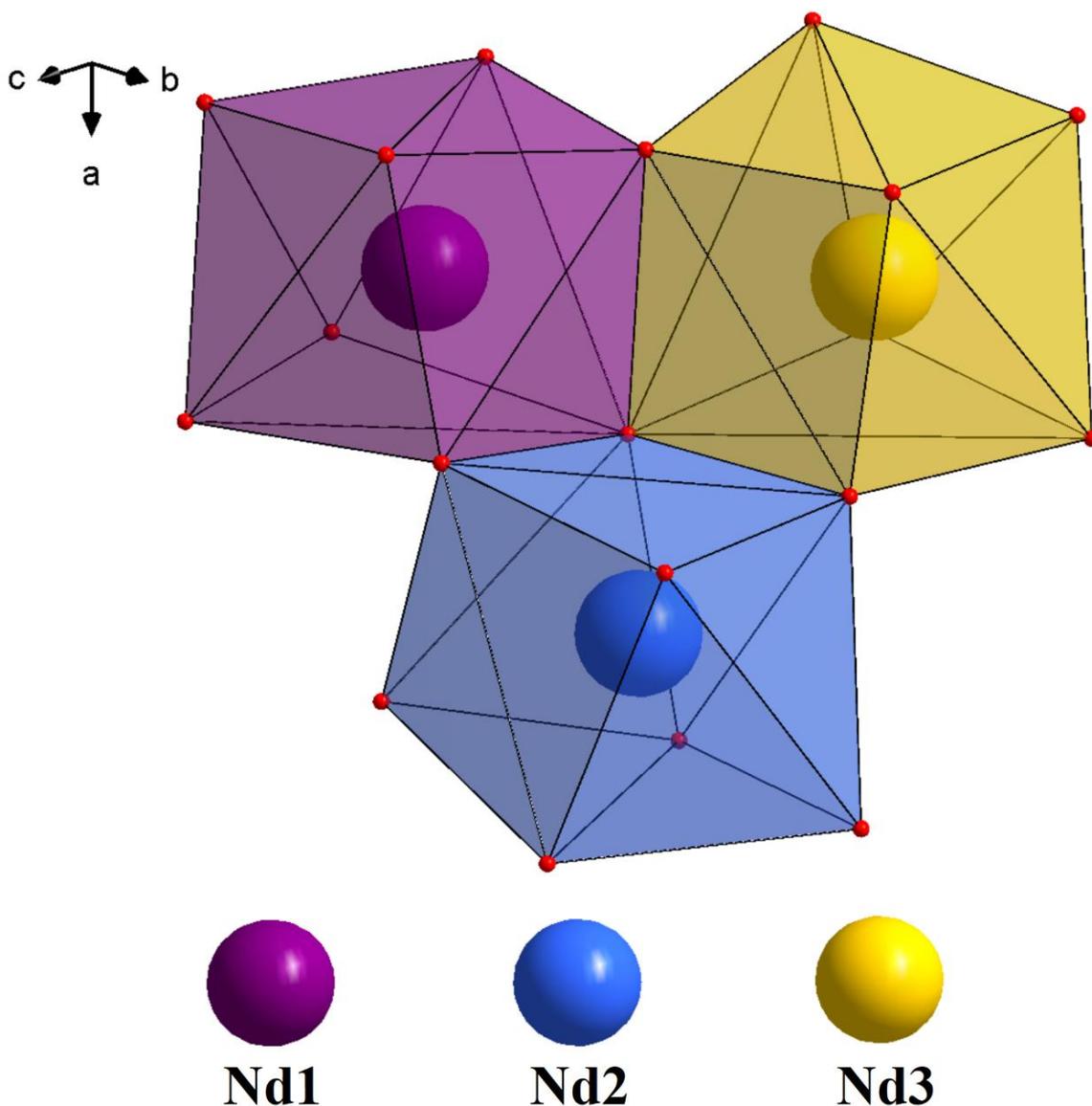


Рис. 53. Взаимное расположение полиэдров Nd1O_8 , Nd2O_8 , Nd3O_8 в структуре моноклинной фазы соединения Nd_2MoO_6 .

Полученные методом РСА структурные данные о высоко- и низкотемпературных фазах оксимолибдатов хорошо согласуются с данными, полученными методом ПЭМ (рис. 54). В изученных образцах локальные микроскопические исследования не выявили периодических или случайных отклонений в формировании монокатионных слоёв при фазовом переходе. Таким образом, с повышением температуры синтеза в результате фазового перехода оксимолибдата Nd_2MoO_6 из моноклинной фазы в тетрагональную происходит упорядочение слоев по сорту катиона.

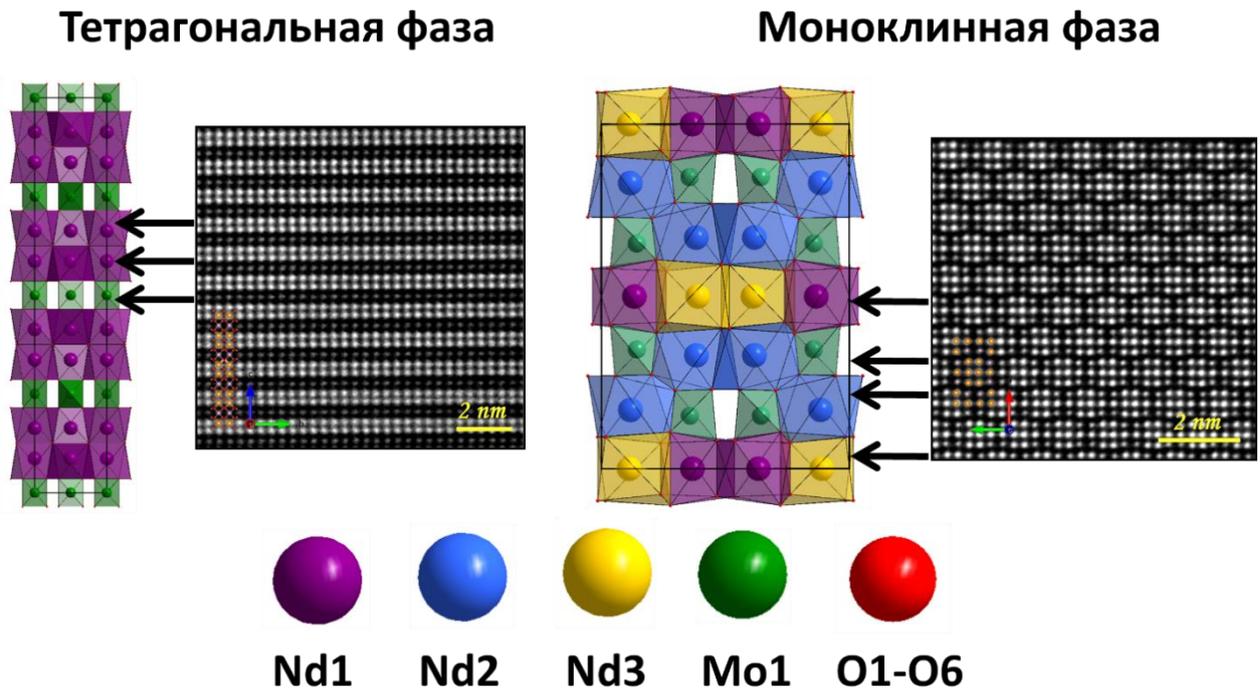


Рис. 54. Сопоставление результатов РСА и ПЭМ для монокристаллов высокотемпературной тетрагональной и низкотемпературной моноклинной фаз оксимолибдатов Nd_2MoO_6 .

4.2. Монокристаллы La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и Nd_2MoO_6 , легированные магнием

Рентгеноструктурные исследования, легированных магнием оксимолибдатов Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), так же, как и беспримесные, выполнены на лабораторном дифрактометре Xcalibur S/Eos S2 при одинаковых условиях. Это позволяет корректно сравнивать и интерпретировать полученные результаты. Расшифровка и уточнение структур проводились в рамках пр. гр. $I-4c2$ и $I4_1/acd$ для $\text{La}(\text{Pr})_2\text{MoO}_6$ и Nd_2MoO_6 соответственно. На первом этапе были найдены базовые модели структур, соответствующие беспримесным образцам. С учётом анизотропии параметров тепловых колебаний и коэффициента экстинкции факторы уточнения на этом этапе составили:

Фактор/образец	$\text{La}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$	$\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$	$\text{Nd}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$
$S, \%$	3.76	2.56	2.50
$R, \%$	2.44	1.99	2.97
$R_w, \%$	4.85	3.82	3.63

Далее были уточнены заселённости всех атомных позиций и выявлен их дефицит. Построенные вблизи катионов карты разностной электронной плотности свидетельствуют о присутствии дополнительных позиций (рис. 55). Стоит отметить, что характер распределения остаточной электронной плотности вблизи катионных позиций близок во всех легированных магнием оксимолибдатах, при этом подобного разупорядочения электронной плотности, а также недозаселённости атомных позиций в беспримесных образцах не наблюдалось (рис. 55 а, б). Это позволяет предположить, что разупорядочение связано с внедрением магния в структуру соединений. Факт присутствия магния в образцах с неодимом и празеодимом дополнительно подтверждён данными растровой электронной микроскопии и масс-спектрометрии в индуктивно связанной плазме.

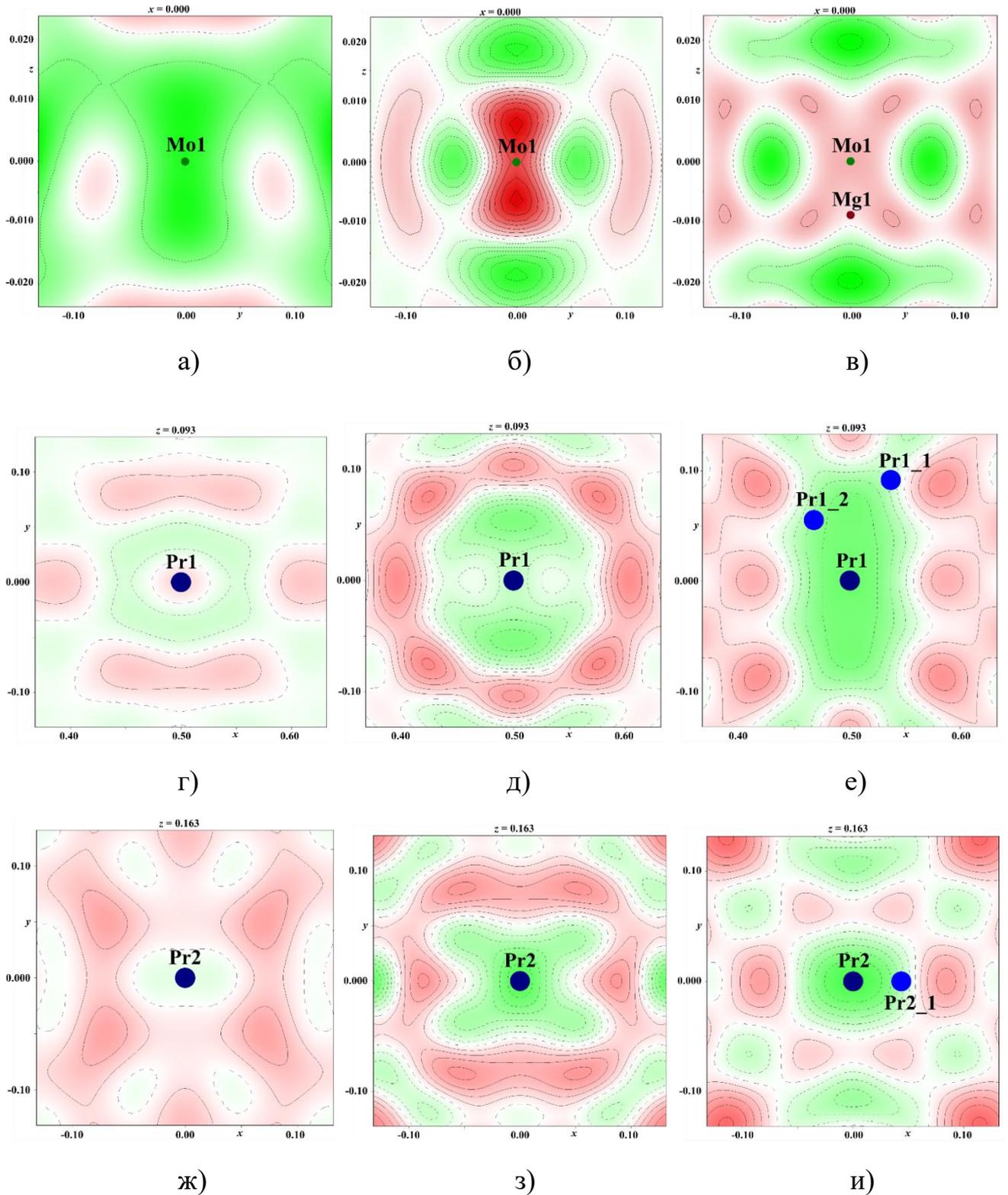


Рис. 55. Карты распределения разностной электронной плотности вблизи позиций Mo1 (а, б, в), Pr1 (г, д, е), Pr2 (ж, з, и) для беспримесных соединений Nd_2MoO_6 (а) и Pr_2MoO_6 (г, ж) и для легированных соединений $\text{Nd}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ (б, в) и $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ (д, е, з, и) до (б, д, з) и после (в, е, и) включения магния в модель структуры. Шаг изолинии $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Монокристаллы Ln_2MoO_6 выращены в системе $Ln_2O_3 - MoO_3 - MgO$ и атомы магния в исходном оксиде MgO имеют октаэдрическое кислородное окружение, при этом известны соединения, в которых позиция магния имеет окружение от 4 до 8 атомов кислорода. Ионный радиус Mg^{2+} в зависимости от окружения находится в интервале $r(Mg) = 0.57-0.89 \text{ \AA}$. В связи с этим позиции магния потенциально могут занимать как позицию редкоземельного катиона $r(La^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$, $r(Pr^{3+}) = 1.126 \text{ \AA}$, $r(Nd^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$, так и молибдена $r(Mo^{6+}) = 0.41 \text{ \AA}$ [95]. Для решения этого вопроса монокристаллы Pr_2MoO_6 , легированные магнием, были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии, а полученные результаты сопоставлены с результатами ПЭМ-диагностики беспримесных образцов. На изображениях высокого разрешения кристаллической структуры беспримесных образцов Pr_2MoO_6 , полученных методом ПРЭМ с использованием высокоуглового темнопольного детектора (рис. 56 а), показаны пятна относительно одинаковой интенсивности, соответствующие рядам Pr и Mo. При внимательном рассмотрении изображений монокристалла с магнием обнаружены различия в интенсивности пятен, соответствующих атомам Mo. Желтой стрелкой указан атом, находящийся в молибденовом ряду, интенсивность которого значительно ниже интенсивности других атомов ряда (рис. 56 б). Распределение интенсивностей в ряду между бирюзовыми стрелками показано на вставке к рис. 56 б. Интенсивность изображений с высоким разрешением во многом зависит от Z-контраста [102] и толщины образца [103].

Для исключения ошибок, связанных с неоднородной толщиной образцов, определен и исключен фон, рассчитаны положения максимумов интенсивностей, и проведена их подгонка гауссианами [104]. Гистограммы, демонстрирующие количество гауссианов в зависимости от их интенсивности, были получены для беспримесного и легированного магнием образцов (рис. 56 в, г). Для разделения компонентов (кластеров) этих смесей использовался стохастический EM-алгоритм (Expectation-Maximization) с автоматическим уменьшением количества компонентов [105]. Оценки числа кластеров на гистограммах показывают

относительно узкие распределения интенсивностей рассеяния столбцов атомов Pr и Mo, которые представляют собой единичные кривые распределения. Разница в толщине из-за травления сфокусированным ионным пучком каждого образца также может быть причиной разницы в интенсивности рассеяния.

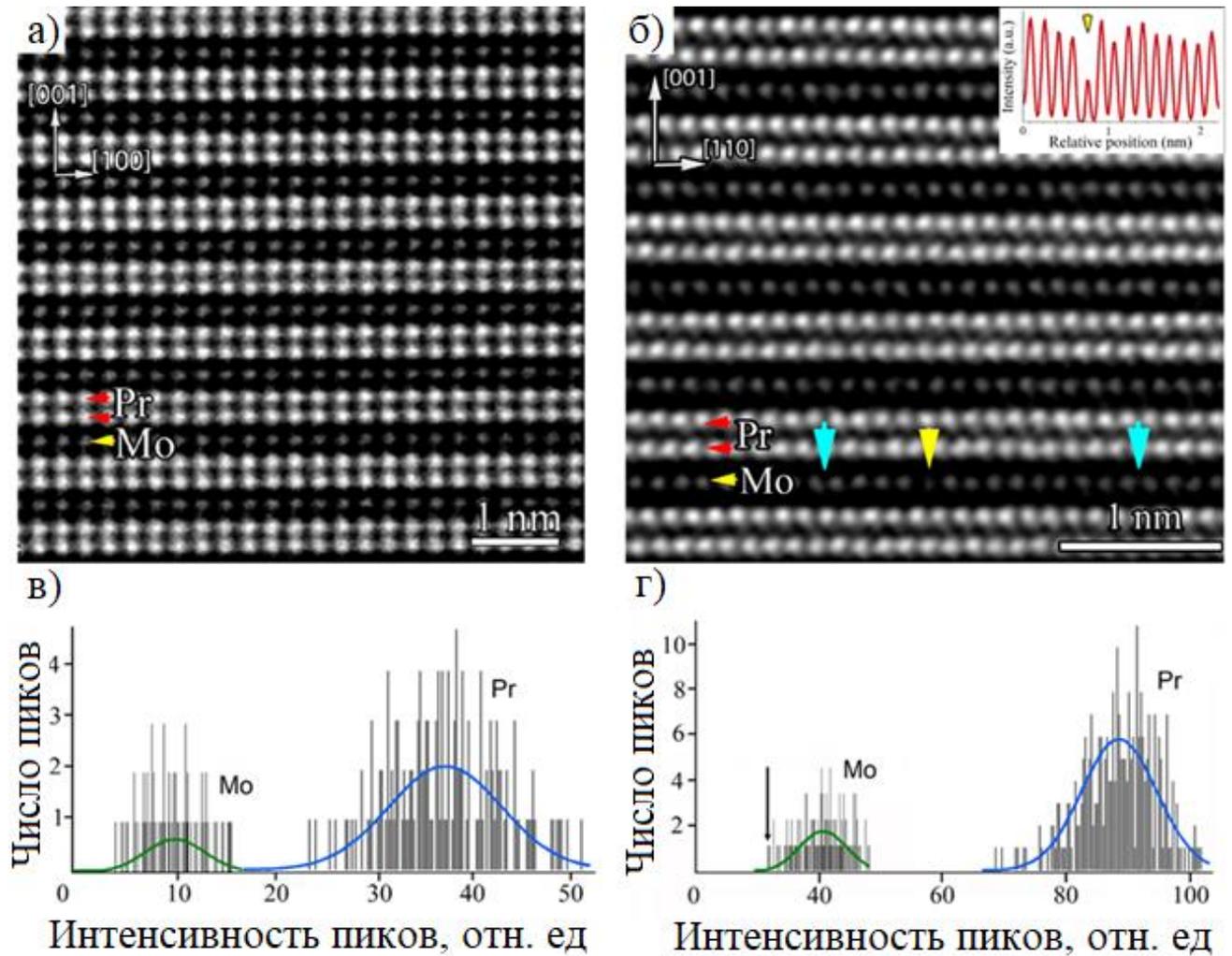


Рис. 56. Изображения высокого разрешения, полученные в режиме ПРЭМ с использованием высокоуглового темнопольного детектора, монокристалла Pr_2MoO_6 – (а) и монокристаллов $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$ – (б). На вставке распределение интенсивностей пиков в ряду между бирюзовыми стрелками. Гистограммы интенсивностей максимумов изображений атомов для образцов беспримесного (в) и легированного магнием (г) монокристаллов Pr_2MoO_6 . Стрелка указывает на самую низкую интенсивность в легированном Mg образце.

Интенсивность столбца, выделенного желтой стрелкой на рис. 56 б, соответствует самой низкой интенсивности пика на рис. 56 д (обозначена стрелкой). Рядом с этим пиком есть еще два пика, которые также могут соответствовать Mg, замещенному Mo. Распределение интенсивностей рассеяния столбцов атомов Mo в легированном Mg образце асимметрично по сравнению с нелегированным образцом. При внимательном рассмотрении интенсивностей столбиков Pr в образце, легированном Mg, не обнаруживается резкого различия в них. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что атомы Mg занимают позиции Mo, а не Pr.

Опираясь на данные электронной микроскопии, в моделях кристаллических структур оксимолибдатов Ln_2MoO_6 , рассчитанных методом РСА, атомы примесного магния локализованы вблизи позиций атомов молибдена Mo1 и Mo2 на расстоянии ~ 0.3 Å. Пики, находящиеся вблизи позиции Ln на расстоянии до ~ 0.4 Å, интерпретированы как расщепление основных редкоземельных позиций (рис. 55 в, е, и). Учёт магниевых и дополнительных редкоземельных позиций привёл к снижению всех факторов уточнения:

Фактор/образец	$La_2MoO_6:Mg$	$Pr_2MoO_6:Mg$	$Nd_2MoO_6:Mg$
$S, \%$	3.45	2.12	2.36
$R, \%$	2.06	1.77	2.24
$R_w, \%$	3.05	3.17	3.43

Следующим шагом уточнения моделей кристаллических структур легированных магнием оксимолибдатов стал поиск необходимого кислородного окружения для вновь найденных катионных позиций. Для этого были вычислены и проанализированы пики остаточной плотности ЭП вблизи недозаселённых позиций кислорода O1, O2 и O3. Распределение остаточной ЭП указывает на расщепление основных и присутствие дополнительных позиций атомов кислорода. Так, для структур Pr_2MoO_6 и Nd_2MoO_6 были локализованы позиции O2_1 и O3_1 на расстояниях $\sim 0.5-0.8$ Å от кислородных позиций O2 и O3

соответственно (табл. 30-32). Итоговые факторы уточнения легированных магнием структур, а также их химические формулы, полученные исходя из вычисленных значений заселённости позиций, представлены в (табл. 7).

Таблица 30. Расстояния между позициями атомов в структуре

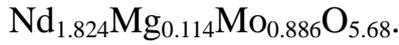


Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
La1–O1 × 2	2.445(1)	Mg2 O3	1.743(1)
La1–O1 × 2	2.345(1)	Mg2–O3	2.146(1)
La1–O2 × 2	2.713(1)	Mg2–O3	1.653(2)
La1–O2 × 2	2.704(1)	Mg2–O3	1.680(2)
La2–O1 × 2	2.409(1)	Mg2–O3	3.074(2)
La2–O1 × 2	2.374(1)	Mg2–O3	3.043(2)
La2–O3 × 2	2.719(1)	Mg2–O3	3.141(2)
La2–O3 × 2	2.707(2)	Mg2–O3	2.600(3)
Mo1–O2 × 4	1.779(1)	La1_1–O2 × 2	2.997(1)
Mo2–O3 × 4	1.779(1)	La1_1–O2 × 2	2.988(1)
La1–La1_1	0.437(1)	La1_1–O1 × 2	2.255(1)
La2–La2_1	0.360(1)	La1_1–O1 × 2	2.146(1)
Mo1–Mg1	0.406(1)	La2_1–O3	2.406(2)
Mo2–Mg2	0.367(1)	La2_1–O3	2.701(2)
Mg1–O2	1.555(1)	La2_1–O3	2.626(2)
Mg1–O2	2.146(1)	La2_1–O3	2.461(2)
Mg1–O2	1.770(1)	La2_1–O1	2.685(1)
Mg1–O2	1.778(1)	La2_1–O1	2.475(1)
Mg1–O2	3.002(1)	La2_1–O1	2.426(1)
Mg1–O2	3.014(1)	La2_1–O1	2.668(1)
Mg1–O2	2.553(1)		
Mg1–O2	3.294(1)		

Таблица 31. Расстояния между позициями атомов в структуре $\text{Pr}_2\text{Mo}_{0.974}\text{Mg}_{0.026}\text{O}_{5.9}$

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Pr1–O1 × 2	2.31 (2)	Pr2_1–O1 × 2	2.47 (2)
Pr1–O1 × 2	2.38 (2)	Pr2_1–O1 × 2	2.52 (2)
Pr1–O3 × 2	2.628 (4)	Pr2_1–O1 × 2	2.80 (2)
Pr1–O3 × 2	2.700 (4)	Pr2_1–O2_1 × 2	2.24 (6)
Pr2–O1 × 2	2.32 (2)	Pr2_1–O2_1 × 2	1.90 (6)
Pr2–O1 × 2	2.39 (2)	Pr2_1–O2_1 × 2	2.21 (6)
Pr2–O1 × 2	2.645 (4)	Pr2_1–O2_1 × 2	2.52 (6)
Pr2–O1 × 2	2.682 (4)	Mo1–O3 × 4	1.785 (4)
Pr1_1–O1	1.96 (2)	Mo2–O2 × 4	1.773 (4)
Pr1_1–O1	2.84 (2)	Mg1–O3_1 × 2	2.39 (9)
Pr1_1–O1	2.17 (3)	Mg1–O3_1 × 2	2.05 (9)
Pr1_1–O1	2.56 (2)	Mg1–O3_1 × 2	2.55 (9)
Pr1_1–O3_1	3.14 (8)	Mg1–O3_1 × 2	2.23 (9)
Pr1_1–O3_1	2.36 (7)	Mg2–O2_1 × 2	2.52 (8)
Pr1_1–O3_1	2.78 (8)	Mg2–O2_1 × 2	2.18 (7)
Pr1_1–O3_1	2.43 (7)	Mg2–O2_1 × 2	2.75 (8)
Pr1_2–O1	2.15 (3)	Mg2–O2_1 × 2	2.44 (7)
Pr1_2–O1	2.31 (2)	Mo1–Mg1	0.35 (8)
Pr1_2–O1	1.81 (2)	Mo2–Mg2	0.29 (10)
Pr1_2–O1	2.47 (2)	Pr1–Pr1_1	0.564 (11)
Pr1_2–O3_1	3.05 (7)	Pr1–Pr1_2	0.543 (9)
Pr1_2–O3_1	2.95 (7)	Pr2–Pr2_1	0.521 (13)
Pr1_2–O3_1	3.08 (7)	Pr1_1–Pr1_2	0.594 (14)
Pr1_2–O3_1	2.30 (6)	O2–O2_1	0.59 (6)
Pr2_1–O1 × 2	2.73 (2)	O3–O3_1	0.75 (8)

Таблица 32. Расстояния между позициями атомов в структуре



Атомы	Расстояние, Å
Nd1–O1 × 4	2.334(1)
Nd1–O2 × 2	2.639(7)
Nd1–O2 × 2	2.656(8)
Mo1–O2 × 4	1.781(7)
Nd1–Nd1_1	0.19(2)
Nd1–Nd1_2	0.17(1)
Mo–Mg1	0.28(7)
O2–O2_1	0.63(1)
Mg1–O2_1 × 4	2.48(4)
Mg1–O2_1 × 4	2.19(3)
Nd1_1–O1 × 4	2.43(1)
Nd1_1–O2_1 × 4	2.44(1)
Nd1_2–O1 × 4	2.25(1)
Nd1_2–O2_1 × 4	2.66(1)

Модели структур монокристаллов Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), легированных магнием, можно представить в виде налагающихся решеток основной матрицы Ln_2MoO_6 и решеток, в которых атомы редкоземельных металлов расщеплены, а атомы молибдена замещены атомами магния (рис. 57). Так как концентрация магния в кристалле невелика, таких решеток мало. Окружение основных катионных позиций соответствует окружению в беспримесных образцах. Атомы лантана, празеодима и неодима находятся в центре искаженных кубов, составленных из основных позиций атомов кислорода, атомы молибдена имеют тетраэдрическое кислородное окружение. Расщеплённые позиции редкоземельных металлов частично окружены вновь найденными дополнительными кислородными позициями. Участие малозаселённых кислородных позиций в окружении катионов приводит к ещё большему по сравнению с беспримесными

образцами искажению формы полиэдров. Атомы легирующего магния в структурах окружены восемью атомами кислорода на расстояниях 2.1-2.9 Å, среди которых и дополнительные позиции O2_1 и O3_1.

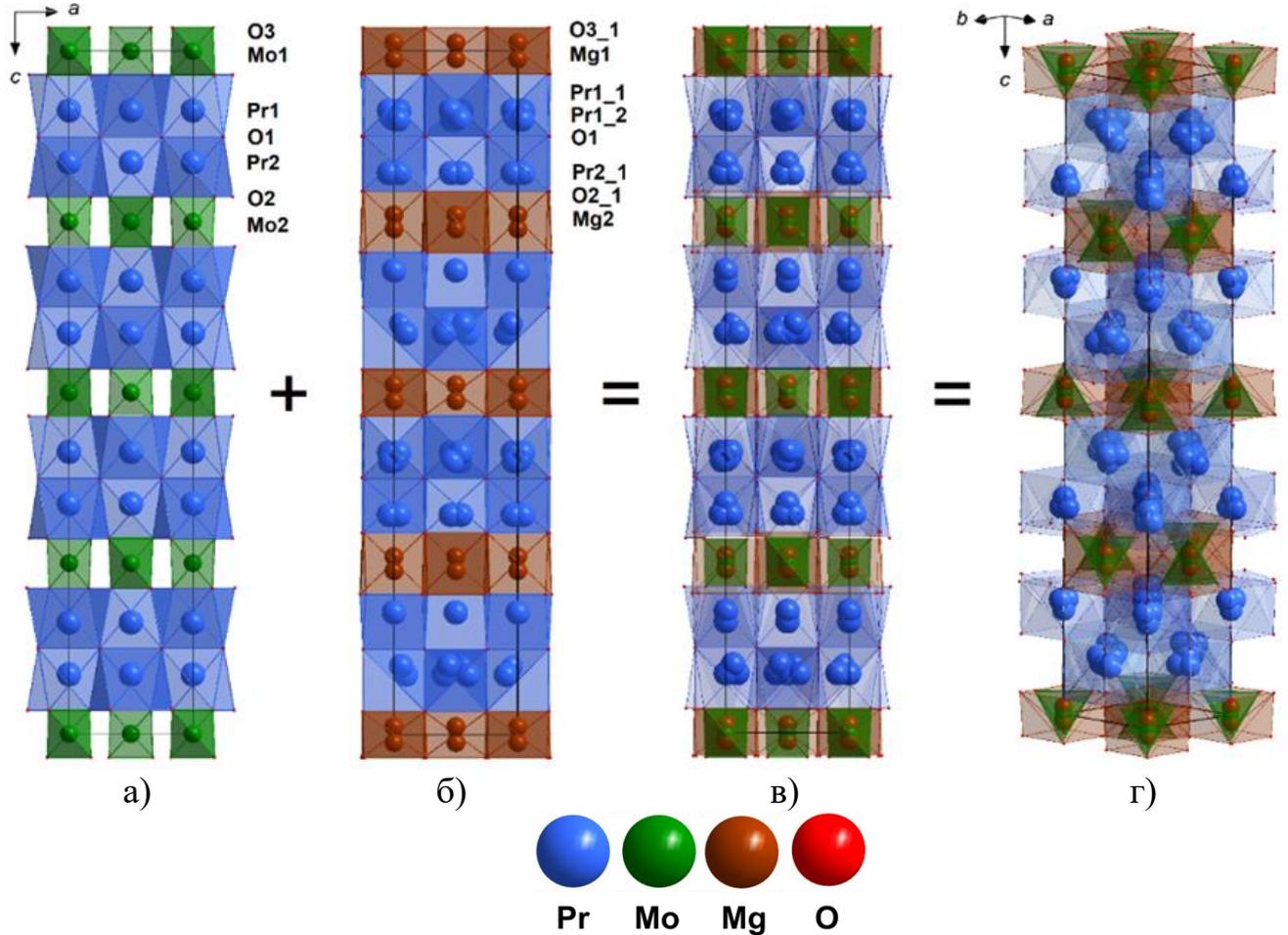


Рис.57 Модель структуры соединений $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$. Наложенные решетки основной матрицы Pr_2MoO_6 – (а), решетки, в которых атомы Mg замещены атомами Mo – (б), результирующая решетка в разных проекциях – (в, г) .

Таким образом, частичное замещение атомов Mo^{6+} атомами Mg^{2+} приводит к разупорядочению кислородных позиций и уменьшению их заселённости и, как следствие, появлению кислородных вакансий в структурах оксимолибдатов $\text{Ln}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$.

4.3. Обобщение полученных результатов

Строение монокристаллов беспримесных и легированных магнием оксимолибдатов La_2MoO_6 , Pr_2MoO_6 и Nd_2MoO_6 изучено комплексом методов, включающим прецизионный рентгеноструктурный анализ, просвечивающую и растровую электронную микроскопии, а также масс-спектрометрию. Центральное место в исследовании занимает метод рентгеноструктурного анализа, другие методы дополняют и подтверждают его результаты. Все эксперименты проведены с использованием современного научного оборудования и комплекса специализированного программного обеспечения.

Соединения Ln_2MoO_6 обладают сложным полиморфизмом и в зависимости от условий синтеза могут существовать в высокотемпературной тетрагональной или низкотемпературной моноклинной модификациях. Одной из ключевых нерешенных проблем в исследовании оксимолибдатов было правильное определение пространственной группы симметрии кристаллов тетрагональной сингонии. По результатам настоящей работы установлено, что кристаллы La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 высокотемпературной фазы относятся к нецентросимметричной группе $I-4c2$. Показано, что позиции всех катионов структуры внутри элементарной ячейки могут быть размножены операторами более высокосимметричной группы $I4_1/acd$ при сохранении своих относительных положений, однако позиции атомов кислорода существенно смещаются из своих положений и не могут быть корректно учтены в рамках центросимметричной пространственной группы. Минимальные отклонения координат атомов кислорода в пр. гр. $I-4c2$ от своих позиций в пр. гр. $I4_1/acd$ наблюдаются для структуры Nd_2MoO_6 в сравнении с аналогичными значениями для структур La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 . Это свидетельствует о возможности сохранения у монокристалла Nd_2MoO_6 высокотемпературной фазы центросимметричной $I4_1/acd$ при комнатной температуре в качестве метастабильной. Полученные результаты подтверждаются присутствием пьезоэлектрических свойств в беспримесных оксимолибдатах La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 .

Структура низкотемпературных моноклинных монокристаллов Nd_2MoO_6 изучена впервые. Помимо размеров и типа элементарной ячейки важным отличием двух полиморфных модификаций является принцип формирования слоёв катионных полиэдров. Элементарная ячейка низкотемпературной фазы сформирована из редкоземельных и смешанных неодим-молибденовых слоёв полиэдров, тогда как высокотемпературная фаза состоит из чередующихся монокатионных неодимовых или молибденовых слоёв.

Общей особенностью тетрагональной и моноклинной модификаций Nd_2MoO_6 является деформация полиэдров NdO_8 и MoO_4 , однако взаимозамещений катионов Nd и Mo, обнаруженных в родственных соединениях $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, не выявлено. Как следствие, в структурах Ln_2MoO_6 не наблюдается разупорядочения кислородной сетки и присутствия собственных кислородных вакансий.

Исследование легированных магнием монокристаллов оксимолибдатов высокотемпературной тетрагональной фазы Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) показало, что при концентрации примеси 2.6-11.4% не происходит радикальных структурных изменений. Атомы магния частично замещают в структурах атомы молибдена и находятся на расстоянии $\sim 0.3 \text{ \AA}$ от его основных позиций. Окружение магния составляют восемь атомов кислорода, которые частично смещаются из своих основных позиций. Установлено, что внедрение в структуру атомов магния приводит к расщеплению основных редкоземельных позиций, которые частично координированы дополнительными кислородными позициями. Гетеровалентное замещение атомов Mo^{6+} атомами Mg^{2+} приводит к уменьшению общего количества кислорода в структуре в соответствии с принципом электронейтральности.

Результаты работы показывают, что реальное образование той или иной модификации и ее устойчивость зависят от условий кристаллизации и легирующих примесей. Исследования вносят значительный вклад не только в понимание процесса полиморфизма оксимолибдатов, но и расширяют представление о формировании легированных соединений с особыми физическими свойствами на основе редкоземельных молибдатов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

– Впервые для редкоземельных молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Nd, Pr$) экспериментально установлен факт частичного взаимозамещения атомов в позициях Ln и Mo . Показано, что атомы молибдена в структуре могут быть координированы четырьмя, пятью или шестью атомами кислорода, позиции которых разупорядочены вблизи узлов решетки. Впервые локализована дополнительная позиция кислорода, не участвующего в окружении катионов.

– Установлено, что при легировании редкоземельных молибдатов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ атомами кальция, свинца, ванадия или вольфрама сохраняются взаимозамещение атомов в позициях Nd и Mo и разупорядоченность атомов кислорода. Атомы кальция и свинца частично замещают в структуре атомы неодима, а атомы ванадия и вольфрама – атомы молибдена. Введение гетеровалентных примесей влияет на концентрацию избыточного кислорода в структуре.

– На основе структурных данных о беспримесных высокотемпературных тетрагональных оксимолибдатах Ln_2MoO_6 , уточнённых в рамках нецентросимметричной $I-4c2$ ($Ln = La, Pr$) и центросимметричной $I4_1/acd$ ($Ln = Nd$) пространственных групп показано, что позиции катионов в обеих моделях структур близки, тогда как атомы кислорода в нецентросимметричной группе значительно отклоняются от своих центросимметричных позиций. Минимальные отклонения координат атомов кислорода в пр. гр. $I-4c2$ от своих позиций в пр. гр. $I4_1/acd$ наблюдаются для структуры Nd_2MoO_6 в сравнении с аналогичными значениями для структур La_2MoO_6 и Pr_2MoO_6 . Это свидетельствует о сохранении у монокристалла Nd_2MoO_6 высокотемпературной фазы $I4_1/acd$ при комнатной температуре в качестве метастабильной.

– Впервые для легированных магнием монокристаллов оксимолибдатов высокотемпературной тетрагональной фазы Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) показано, что при концентрации примеси 2.6–11.4% не происходит радикальных

структурных изменений в сравнении со структурами чистых фаз. Атомы магния частично замещают атомы молибдена и находятся на расстоянии $\sim 0.3 \text{ \AA}$ от его основных позиций. Установлено, что внедрение в структуру атомов магния приводит к расщеплению основных редкоземельных позиций, которые частично координированы дополнительными атомами кислорода.

– Впервые на монокристаллах изучена структура низкотемпературной моноклинной модификации оксимолибдата Nd_2MoO_6 . Показано, что его элементарная ячейка состоит из чередующихся монокатионных редкоземельных слоёв, проложенных двумя смешанными неодим-молибденовыми слоями.

– Модифицировано программное обеспечение для проведения структурных исследований на дифрактометре HUBER-5042. В результате модернизации реализована возможность проведения структурных исследований на более высоком уровне точности при сокращении времени проведения эксперимента. Обеспечено уникальное для гониометров эйлеровой геометрии измерение высокоугловых рефлексов до 152 градусов по 2θ . Показана эффективность программы профильного анализа и учета дрейфа аппаратуры.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Алексеева О.А. Кристаллическая структура монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при $T = 30 \text{ K}$ / О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, Н.Е. Новикова, А.М. Антипин, Н.И. Сорокина // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 4. – С. 567-573.
- A2. Антипин А.М. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, допированных ванадием / А.М. Антипин, О.А. Алексеева, Н.И. Сорокина, И.А. Верин, Н.Е. Новикова, Н.Г. Фурманова, Е.П. Харитонова, В.И. Воронкова // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 2. – С. 200-205.
- A3. Antipin A.M. Structure of fluorite-like compound based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ with lead partly substituting for neodymium / A.M. Antipin, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva, A.N. Kuskova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, V.I. Voronkova // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2015. – V. 71. – P. 186-193.
- A4. Антипин А.М. Строение соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, обладающего смешанной электронно-ионной проводимостью / А.М. Антипин, О.А. Алексеева, Н.И. Сорокина, А.Н. Кускова, В.В. Артемов, В.Ю. Мурзин, Е.П. Харитонова, Е.А. Орлова, В.И. Воронкова // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 5. – С. 704-711.
- A5. Дудка А.П. Программное обеспечение эксперимента на дифрактометре HUBER-5042 с гелиевым криостатом DISPLEX DE-202 / А.П. Дудка, И.А. Верин, А.М. Антипин // Кристаллография. – 2015. – Т. 60. – № 2. – С. 347-352.
- A6. Voronkova V.I. Ca-doped fluorite-like compounds based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, D.A. Belov, A.V. Levchenko, A.M. Antipin, N.I. Sorokina // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 673. – С. 314-320.
- A7. Антипин А.М. Полиморфизм и структура монокристаллов Nd_2MoO_6 / А.М. Антипин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, А.П. Дудка, Д.Ю. Чернышов, В.И. Воронкова // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 4. – С. 551-558.

A8. Дудка А.П. Новая аппаратная и программная платформа для проведения эксперимента на рентгеновском дифрактометре HUBER-5042 с гелиевым криостатом DISPLEX DE-202 в интервале температур 20–300 К / А.П. Дудка, А.М. Антипин, И.А. Верин // Кристаллография. – 2017. – Т. 62. – № 5. – С. 829-833.

A9. Антипин А.М. Структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, допированных вольфрамом / А.М. Антипин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, Я.В. Зубавичус, В.В. Артемов, Е.П. Харитоновна, Е.И. Орлова, В.И. Воронкова // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – № 3. С. 380-385.

A10. Voronkova V.I. Synthesis, structure, and physical properties of layered tetragonal Mg-doped Nd_2MoO_6 compounds / V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, N.I. Sorokina, T.A. Sorokin, A.M. Antipin, E.D. Baldin, V.V. Grebenev // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 803. – P. 1045-1053.

A11. Voronkova V.I. Synthesis, structure and properties of layered Pr_2MoO_6 -based oxymolybdates doped with Mg / V.I. Voronkova, A.M. Antipin, T.A. Sorokin, N.E. Novikova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, V.B. Kvartalov, M.Y. Presniakov, V.I. Bondarenko, A.L. Vasiliev, N.I. Sorokina // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2020. – V. 76. – P. 492-501.

A12. Орлова Е.И. Структура и физические свойства Mg-содержащих оксимолибдатов La_2MoO_6 / Е.И. Орлова, Е.П. Харитоновна, Н.И. Сорокина, Т.А. Сорокин, А. М. Антипин, В.И. Воронкова // Кристаллография. – 2020. – Т. 65. – № 5. – С. 725-732.

A13. Orlova, E. Structure and Properties of Ln_2MoO_6 Oxymolybdates ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) Doped with Magnesium / E. Orlova, E. Kharitonova, T. Sorokin, A. Antipin, N. Novikova, N. Sorokina, V. Voronkova // Crystals. – 2021. – Vol. 11. – № 6. – P. 611.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов, И.А. Клейман, Б.Ф. Джурицкий. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
2. Роде Е.Я. Диаграммы состояния систем, образованных окислами редкоземельных элементов и трехокисью молибдена / Е.Я. Роде, Г.В. Лысанова, Л.З. Гохман // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. – Т.7. – С. 2101.
3. Гречушников Б.Н. Современная кристаллография. Том 4 / Б.Н. Гречушников, И.С. Желудев, А.В. Залесский, С.А. Пикин, С.А. Семилетов, А.А. Урусовская, И.Г. Чистяков, Л.А. Шувалов. – М.: Наука, 1981. – 495 с.
4. Hubert P.H. Structure du molybdate de neodyme $Nd_5Mo_3O_{16}$ / P.H. Hubert, P. Michel, A. Thozet. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. – 1973. – Vol. C276. – P. 1779.
5. Hubert P.H. Contribution a l'etude des molybdites des terres rares. II. – Molybdites cubiques $Pn-3n$ / P. H. Hubert // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1975. – N. 3-4. – P. 475.
6. McCarroll W.H. Synthesis of reduced complex oxides of molybdenum by fused salt electrolysis / W.H. McCarroll, C. Darling, G. J. Jakubicki // J. Solid State Chem. – 1983. – V.48. – P. 189.
7. Yamazaki T. Investigation of double oxides in the system of Pr-Mo-O / T. Yamazaki, T. Shimazaki, T. Hashizume, K. Terayama // J. Mat. Sci. Lett. – 2002. – V. – P. 29.
8. Мохосоев М.В. / М.В. Мохосоев, Е.И. Гетьман // Изв. Акад. Наук СССР. Неорг. матер. – 1969. – 5. – С. 908.
9. Алексеев Ф.Н. Синтез и рентгенографическое исследование оксимолибдатов редкоземельных элементов / Ф.Н. Алексеев, Е.И. Гетьман, Г. Г. Кощев, М.В. Мохосоев // Укр.хим.журн. – 1973. – Т. 39. – Вып.7. – С. 655–658.
10. Faurie J. -P. Étude des phases $MLn_4Mo_3O_{16}$ et $M'Ln_6Mo_4O_{22}$ ($M = Cd$; $M' = Ca, Sr$) de structure dérivé de la fluorine par magnétochimie, luminescence cristalline, spectroscopie infrarouge, et radiocristallographie. Hypothèse structurale pour la phase

$\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / Faurie J. P., Kohlmuller R. // Rev. Chim. Miner. – 1971. – V. 8. – P. 241–276.

11. Voronkova V.I. Synthesis and electrical properties of a new fluorite-like anionic conductor in the Nd_2O_3 – MoO_3 system (43–47 mol% Nd_2O_3) / V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, D.A. Belov // Solid State Ionics. – 2012. – V. 225. – P. 654–657.

12. Cortese A.J. Oxygen Anion Solubility as a Factor in Molten Flux Crystal Growth, Synthesis, and Characterization of Four New Reduced Lanthanide Molybdenum Oxides: $\text{Ce}_{4.918(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Pr}_{4.880(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{Nd}_{4.910(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, and $\text{Sm}_{4.952(3)}\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Cryst. Growth Des. – 2016. – V.16(8). – P. 4225–4231.

13. Gerlach, W.. Das Kalpha-Dublett nebst einer Neubestimmung der Gitterkonstanten einiger Krystalle / W. Gerlach // Physikalische Zeitschrift. –1911. – V. 23. – P. 114 – 120.

14. Гетьман Е.И. Молибдаты неодима / Е.И. Гетьман, М.В. Мохосоев // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4. – С. 1554–1557.

15. Martínez-Lope M.J. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. / M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, D. Sheptyakov, V. Pomjakushin // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. – P. 2974–2979.

16. Воронкова В.И. Новые флюоритоподобные редкоземельные молибдаты со смешанной электронно-кислородной проводимостью / В.И. Воронкова, Е.П. Харитонов, И.А. Леонидов, М.В. Патракеев, О.Н. Леонидова, Д.А. Белов. // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: 11 международное совещание. – Москва: Граница, 2012. – С. 132.

17. Клевцов П.В. О кристаллизации и полиморфизме редкоземельных оксимолибдатов состава Ln_2MoO_6 / П.В. Клевцов, Л.Ю. Харченко, Р.Ф. Клевцова. // Кристаллография. – 1975. – Т. 20. – Вып. 3. – С. 571–578.

18. Voronkova V.I. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, D.A. Belov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, O.N. Leonidova, V.L. Kozhevnikov // J. of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 615. – P. 395–400.

19. Alekseeva O.A. Crystal structure of the oxygen conducting compound $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / O.A. Alekseeva, A.B. Gagor, A.P. Pietraszko, N.I. Sorokina, N.B. Bolotina, V.V. Artemov, E.P. Kharitonova, V.I. Voronkova // *Z. Kristallogr.* – 2012. – V. 227. – №. 12. – P. 869–875.
20. Faurie J.-P. Preparation de nouvelles phases $MLn_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $MLn_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ de structure derivee du type fluorine/ Faurie J.-P. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1971. – P. 3865–3868.
21. Bourdet J.-B A structural study of cadmium yttrium molybdate $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / J.-B. Bourdet, R. Chevalier, J.P. Fournier, R. Kohlmuller, J. Omaly // *Acta Cryst.* – 1982. – B38. – P. 2371–2374.
22. Pawlikowska M. Synthesis and thermal stability of rare-earths molybdates and tungstates with fluorite- and scheelite-type structure / M. Pawlikowska, M. Piatkowska, E. Tomaszewicz // *J Therm Anal Calorim.* – 2017. – V. 130. – P. 69–76.
23. Vu T.D. Crystal structure and ion conducting properties of $\text{La}_5\text{NbMo}_2\text{O}_{16}$ / T.D. Vu, F. Krichen, M. Barre, R. Busselez, K. Adil, A. Jouanneaux, E. Suard, F. Goutenoire // *J. of Solid State Chem.* – 2016. – V. 237. – P. 411–416.
24. Чебышев К. А. Структура и электропроводность твердых растворов $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / К.А. Чебышев, Е.И. Гетьман, Л.В. Пасечник, Л.И. Арданова, Д.В. Коротина // *Неорган. матер.* – 2015. – Т. 51. – Вып. 10. – С. 1114–1119.
25. Sillen L.G. La_2MoO_6 , ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur / L.G. Sillen, K. Lundburg // *Z. Anorg. Chem.* – 1943. – V. 252. – P.2–8.
26. Blasse G. Dilanthanide molybdates and tungstates $Ln_2\text{MO}_6$ / G. Blasse // *J. inorgan. Nucl. Chem.* – 1966. – V. 28. – P.1488–1489.
27. Brixner L.H. $Ln_2\text{MoO}_6$ -type rare earth molybdates—Preparation and lattice parameters / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Lici // *J. Solid State Chem.* – 1972. – V.5. – P. 186–190.
28. Xue J.S. Polymorphs of $Ln_2\text{MoO}_6$: A Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structures of La_2MoO_6 and Tb_2MoO_6 / J.S. Xue, M.R. Antonio, L. Soderholm // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – P.333–340.

29. Ефремов В.А. Истинное строение тетрагональных $Ln_2O_2MoO_4$ и факторы, определяющие структуру координационных полиэдров / В.А. Ефремов, А.В. Тулин, В.К. Трунов // Координационная химия. – 1987. – Т. 13. С.1276. Ефремов В. А., Тюлин А. В., Трунов В. К. // Координационная химия. — 1987. — Т. 13. — Вып. 9. – С. 1276–1282.
30. Покровский А.Н. Рентгенографическое исследование оксивольфраматов и оксимолибдатов лантанидов и окси-вольфрамата иттрия / Покровский А.Н., Трунов В.К., Рыбаков В.К // Ж. неорган., химии. – 1969. – Т. 14. – №. 9. – С. 2344–2349.
31. Rocha R.A. Characterization of La_2MoO_6 prepared by the cation complexation technique / R.A. Rocha, E.N.S. Muccillo // J. of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 400. – P. 83–87.
32. Bradley A.J. The crystal structures of Cr_2Al and Cr_5Al_8 / A.J. Bradley, S. S. Lu // Zeitschrift für Krist. Crystal. Mater. – 1937. – V. 96. – №. 1–6. – P. 20–37.
33. Полянская Т.М. Новая модификация структурного типа шеелита–кристаллическая структура Nd_2WO_6 / Т.М. Полянская, С.В. Борисов, Н.В. Белов // Докл. Акад. наук. – 1970. – Т. 193. – Вып. 1. – С. 83–86.
34. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry / A.F. Wells. – London: Oxford University Press, 1975. – 486 p.
35. Blasse G. On the Eu^{3+} Fluorescence in Mixed Metal Oxides. III. Energy Transfer in Eu^{3+} -Activated Tungstates and Molybdates of the Type Ln_2WO_6 and Ln_2MoO_6 / Blasse, A. Brill // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 45. – P. 2350–2355.
36. Fang L. Solid-state synthesis, characterization and luminescent properties of Eu^{3+} -doped gadolinium tungstate and molybdate phosphors: $Gd_{(2-x)}MO_6:Eu_x^{3+}$ ($M = W, Mo$) / L. Fang, Y. Bing, C. Hao-Hong // J. of Solid State Chem. – 2008. – V. 181 – P. 2845–2851.
37. Voronkova. V. Phase Relations and Physical Properties of Layered Pb-Containing Nd_2MoO_6 Compounds / V. Voronkova, E. Orlova, S. Kazakov E. Kharitonova, D. Belov // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – V. 2015. – P. 1022–1029.

38. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
39. Венецев Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Венецев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов // М.: Наука, 1982. – 224 с.
40. Смоленский Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, С.А. Чупис // Усп. физ. наук. – 1982. – Т. 137. – С. 415–448.
41. Borchardt H. J. $Gd_2(MoO_4)_3$: a ferroelectric laser host / Borchardt H. J., Bierstedt P. E. // *App. Phys. Lett.* – 1966. – V. 8. – №. 2. – P. 50–52.
42. Borchardt H. J. Ferroelectric rare-earth molybdates / H. J. Borchardt, P. E. Bierstedt // *J. of Appl. Phys.* – 1967. – V. 38. – №. 5. – P. 2057–2060.
43. Дорогин В. И. Сегнето- и пьезоэлектрики в ускорении научно-технического прогресса / В. И. Дорогин, Л.В. Жога. // – М.: МДНТП, 1987. – С. 75–79.
44. Каминский А.А. Неорганические лазерные материалы с ионной структурой / А.А. Каминский, В.В. Осико // *Изв. АН СССР, Неорган. матер.* – 1967. – Т. 3. – Вып. 3. – С. 417–463.
45. Багдасаров Х.С. Лазерные и спектроскопические свойства кристалла $Gd_2(MoO_4)_3-Nd^{3+}$ / Х.С. Багдасаров, Г.А. Богомолова, А.А. Каминский и др. // *Докл. АН СССР.* 1971. Т. 197. С. 557-559.
46. Багдасаров Х.С. / Х.С. Багдасаров, Г.А. Богомолова, А.А. Каминский, А.М. Прохоров, Т.М. Прохорцева // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1971. – Т. 35. – С. 1849–1851.
47. Н.Н. Морозов, Э.Н. Муравьев, Л.З. Гохман и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы.* 1975. Т. 11. С. 2000-2005.
48. Tsai M. Oxide ion conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16+x}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$; $x \sim 0.5$) a fluorite-related structure / Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. // *Chem. Mater.* – 1989. – V. 1. – P. 253–259.
49. Lacorre P. Designing fast oxide-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$ / P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant // *Nature.* – 2000. – V. 404. – P. 856–858.

50. Goutenoire F. Crystal Structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a New Fast Oxide–Ion Conductor // F. Goutenoire, R. Retoux P. Lacorre // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 12. – №. 9. – P. 2575–2580.
51. Goutenoire F. Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ / F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 119–124.
52. Evans I. R. The crystal structure of $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and the structural origin of the oxide ion migration pathway / I.R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans. // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17 – P. 4074–4077.
53. Иванов-Шиц А.К. Ионика твёрдого тела. Том 2 / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин // – С.-Петербург.: Изд. С.-Петербургского университета, 2010. – 1000 с.
54. Чеботин В.Н. Электрохимия твёрдых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев // М., 1978. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
55. Истомин С.Я. $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов / С.Я. Истомин, А.И. Котова, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов // *Журн. неорган. хим.* – 2018 – Т. 63. – Вып. 10. – С. 1274–1279.
56. Tsai M. Electrical Conductivity in Solid Solutions of $\text{La}_{5-x}\text{M}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5+x/2}$ ($M = \text{Ce}^{4+}$ and Th^{4+} ; $0.0 \leq x < 0.3$) with a Fluorite-Related Structure/ M. Tsai, M. Greenblatt // *Chem. of Mater.* – 1990. – V. 2. P. 133–137.
57. Voronkova V. Effect of Sodium and Fluorine Co-Doping on the Properties of Fluorite-Like Rare-Earth Molybdates of $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ type / V. Voronkova, E. Kharitonova, E. Orlova, A. Kežionis, D. Petrulionis // *Eur. J. of Inorg. Chem.* – 2019. – V. 9. – P. 1250–1256.
58. Яновский В.К. Электропроводность вольфраматов и молибдатов A_2BO_6 и правило Майера-Нельделя / В.К. Яновский, В. И. Воронкова // *ФТТ.* – 1977. – Т. 19. – Вып. 11. – С. 3318–3321.
59. Millet J. / J. Millet, G. Provost. // *Bull. Soc. Franc. Ceram.* – 1972. – № 1. – P. 47–52.

60. Brixner L.H. On the Structural and Physical Properties of the $Ln_2(MoO_4)_3$ and Ln_2MoO_6 Type rare earth molybdates // *Rev. chim. miner.* – 1973. – V. 10. – P. 47–61.
61. Li Q. Novel Nd_2WO_6 -type $Sm_{2-x}A_xM_{1-y}B_yO_{6-\delta}$ ($A = Ca, Sr; M = Mo, W; B = Ce, Ni$) mixed conductors / Q. Li, V. Thangadurai // *J. of Power Sources.* – 2011. – V. 196. – P. 169–178.
62. Manthiram A. Studies on some Ln_2MoO_5 oxides / A. Manthiram, J. Gopalakrishnan, J. // *Less-Common Met.* – 1979. – V. 68. – P. 167–174.
63. Orlova E.I. Features of the electrophysical properties of doped layered oxymolybdates $(PbO)_x(Ln_2MoO_6)_{(1-x)/2}$ ($Ln = La, Nd$) and fluorite-like oxyfluorides $MeLn_4Mo_3O_{15}F$ ($Me = Li, Na, K$) / E.I. Orlova, E.P. Kharitonova, V.I. Voronkova // *Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: 14 международное совещание.* – Москва: Граница, 2018. – С. 292.
64. Kharitonova E.P. Fluorite-like compounds with high anionic conductivity in $Nd_2MoO_6-Bi_2O_3$ system / E.P. Kharitonova, V.I. Voronkova, D.A. Belov // *Intern. J. of Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – № 23. P. 10053–10059.
65. Орлова Е.И. Синтез и электрофизические свойства некоторых редкоземельных молибдатов с флюоритоподобной структурой типа $Nd_5Mo_3O_{16}$ / Е.И. Орлова, Е.П. Харитоновна, В.И. Воронкова // *Кристаллография.* – 2017. – Т. 62. – Вып. 3. С. 475–479.
66. Эгертон Р.Ф. Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию. / Эгертон Р.Ф. // М.: Техносфера, 2010. – 304 с
67. APEX Software for EDS [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.edax.com/products/eds/apex-software-for-eds>.
68. Gatan Microscopy Suite Software [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>
69. JEMS electron microscopy simulation softwarehttps [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.jems-swiss.ch/>

70. Qtegra Intelligent Scientific Data Solution™ Software [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAEGABSFAOVMBZ#/IQLAAEGABSFAOVMBZ>
71. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов / Д.Ю. Пущаровский // - М.: Геоинформмарк, 2000. – 292 с.
72. Rigaku Oxford Diffraction (2016). CrysAlis PRO. Version 1.171.38.43 (release 21-03-2016). Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, UK.
73. Petricek V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // Z. Kristallogr. – 2014. – V. 229(5). — P. 345–352.
74. Dudka A. ASTRA—a program package for accurate structure analysis by the intermeasurement minimization method / A. Dudka // J. of Appl. Crystallogr. – 2007. – V. 40. – №. 3. – P. 602–608.
75. VESTA. Visualization for Electronic and Structural Analysis. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://jp-minerals.org/vesta/en/>.
76. Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://crystalimpact.com/diamond/>
77. SPEC. Software for Diffraction. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.certif.com/content/spec/>
78. Shakked Z. Anisotropic scaling of three-dimensional intensity data / Z. Shakked // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 1983. – V. 39. – №. 3. – P. 278–279.
79. Дудка А.П. Структурное исследование монокристаллов $K_{0.93}Ti_{0.93}Nb_{0.07}OPO_4$ при температуре 30 К / А. П. Дудка, И. А. Верин, В. Н. Молчанов, М.К. Бломберг, О.А. Алексеева, Н.И. Сорокина, Н.Е. Новикова, В.И. Симонов // Кристаллография. – 2005. – Т. 50. – Вып. 1. – С. 43–48.
80. Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов / Д.М. Хейкер // – Л.: Машиностроение, 1973. – 256 с.

81. Дудка А.П. Восстановление интегральных интенсивностей дифракционных отаржений по профилям пиков анизотропной формы / А.П. Дудка, В.А. Стрельцов // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – Вып. 2. – С. 517.
82. Dudka A. Instrumental drift correction by nonparametric statistics / A. Dudka // J. Appl. Cryst. – 2009. – V. 42. – P. 354-355.
83. Солдатов А.В. От спектроскопии EXAFS к спектроскопии XANES: новые возможности исследования материи// СОЖ. – 1998. – Вып. 12. – С. 101–104.
84. Зубавичус Я.В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследования / Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов // Успехи химии. – 2001. – Т.70(5). – С.429–463.
85. Dyadkin V. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL / V. Dyadkin, P. Pattison, V. Dmitriev, D. Chernyshov // J. Synchrotron Rad. – 2016. – V. 23. – P. 825–829.
86. Palatinus L. SUPERFLIP - A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions / L. Palatinus, G. Chapuis // J. Appl. Cryst. – 2007. – V. 40. – P. 786–790
87. Becker P. J. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their applications to spherical crystals / P. J. Becker and P. Coppens // Acta Crystallogr . – 1974. – A 30. – P. 129.
88. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г.В. Фетисов // – М.: Физматлит, 2007. – 672 с.
89. Ravel B. / M. Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // J. Synchrotron Rad. – 2005. – V. 12. 537–541.
90. Newville M. Larch: An Analysis Package for XAFS and Related Spectroscopies / M. Newville // J. Phys.: Conf. Ser. – 2013. – V. 430. – P. 012007.
91. Чернов С.В. Моделирование XANES-спектров молибдена для структур с ковалентным характером связей / С.В. Чернов, С.Ф. Рузанкин, А.Л. Яковлев // – Новосибирск: ИЯФ им. Г. И. Будкера СО РАН, 1994. – 13 с.

92. Hara D. Charge–discharge reaction mechanism of manganese molybdenum vanadium oxide as a high capacity anode material for Li secondary battery / D. Hara, J. Shirakawa, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, T. Miyanaga, I. Watanabe // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13. – P. 897–903.
93. Rocca F. XANES and EXAFS at Mo K-edge in $(\text{AgI})_{1-x}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_x$ glasses and crystals / F. Rocca, A. Kuzmin, P. Mustarelli, C. Tomasi A. Magistris // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 121. – P. 189 – 192.
94. Tougeriti A. Synergy between XANES Spectroscopy and DFT to Elucidate the Amorphous Structure of Heterogeneous Catalysts: TiO_2 -Supported Molybdenum Oxide Catalysts / A. Tougeriti, E. Berrier, A.-S. Mamede, C. La Fontaine, V. Briois, Y. Joly, E. Payen, J.-F. Paul, S. Cristol // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 6440–6444.
95. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst.* – 1976. – A32. – P. 751–767.
96. Воронкова В.И. Синтез и электрофизические свойства флюоритоподобного соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при частичном замещении молибдена вольфрамом, ниобием или ванадием / В.И. Воронкова, Е.П. Харитоновна, Е.И. Орлова // *Кристаллография.* – 2018. – Т. 63. – Вып. 1. – С. 139–143.
97. Kurtz R. Real Structure Investigations at $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ / R. Kurtz, C. Paulmann, U. Bismayer // *HASYLAB Ann. Rep.* – 2004. – Pt 1. – P. 12812.
98. Voronkova V. Synthesis and Unusual Properties of Tetragonal Pb-Containing Oxymolybdates Based on La_2MoO_6 / V. Voronkova, E. Kharitonova, E. Orlova, N. Gorshkov, V. Goffman // *Eur. J. of Inorg. Chem.* – 2017. – V. 47. – P. 5582-5587.
99. Сомов Н.В. Программа PseudoSymmetry для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов // Н.В. Сомов, Е.В. Чупрунов // *Кристаллография.* – 2014. – Т. 59. – Вып. 1. – С. 151–153.
100. Сомов Н.В. Псевдосимметрия кристаллов. Учебное пособие. Под редакцией проф. Е.В. Чупрунова Н.В. / Н.В. Сомов. //– Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 62 с.

101. Дудка А.П. Калибровка устройств охлаждения образца CryoJetHT и CobraPlus, используемых в рентгенодифракционных экспериментах / А.П. Дудка, И.А. Верин, Е.С. Смирнова // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. – Вып. 4. – С. 663–668.
102. Hartel P. Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM / P. Hartel, H. Rose, C. Dinges // Ultramicroscopy. – 1996. – V. 63. 93–114.
103. Van den Broek W. Correction of non-linear thickness effects in HAADF STEM electron tomography / W. Van den Broek, A. Rosenauer, B. Goris, G.T. Martinez, S. Bals, S. Van Aert, D. Van Dyck // Ultramicroscopy. – 2012. – V. 116. – P. 8–12.
104. Van Aert S. Three-dimensional atomic imaging of crystalline nanoparticles / S. Van Aert, K.J. Batenburg, M.D. Rossell, R. Erni, G. Van Tendeloo / Nature. – 2011. – V. 470. – P. 374–377.
105. McLachlan G. The EM Algorithm and Extensions / G. McLachlan, T. Krishnan // New York: John Wiley & Sons, 1997. – 400 p.