

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»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

**Научный руководитель:** **Алексеева Ольга Анатольевна**  
кандидат физико-математических наук, директор ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

**Официальные оппоненты:** **Чупрунов Евгений Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой кристаллографии и экспериментальной физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Кузьмичева Галина Михайловна**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры цифровых и аддитивных технологий Физико-технологического института Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г. в \_\_\_ часов \_\_\_ минут на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

<https://www.crys.ras.ru/dissertatsionnyj-sovet/zashchity-dissertatsij>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертационной работы.** 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 и строение этих соединений отличаются и в каждом конкретном случае требуют детального рассмотрения.

**Цель настоящей работы** – установление особенностей строения монокристаллов  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ ,  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ , и легированных соединений на их основе –  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:V$ ,  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:Ca$ ,  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:Pb$  и  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$ , 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.

### **Задачи исследования:**

1. С использованием рентгеновского и синхротронного излучения провести при различных температурах дифракционные исследования структуры монокристаллов  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ,  $Ln_2MoO_6$  ( $Ln = La, Nd, Pr$ ) и легированных соединений на их основе;
2. Проанализировать строение монокристаллов с учётом данных, полученных методами электронной микроскопии, масс-спектрометрии, XANES- и EXAFS-спектроскопии;
3. Исследовать влияние изо- и гетеровалентных замещений катионов La, Nd, Pr и Mo на детали атомного строения на основе проведенных комплексных исследований.

**Научная новизна работы.** В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование строения монокристаллов двух семейств соединений  $Ln_2MoO_6$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) и  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ). С использованием комплементарных методов химического, электронного и синхротронного анализа уточнены детали строения монокристаллов. Впервые для соединений семейства  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  экспериментально доказан факт частичного взаимозамещения катионов в позициях редкоземельных металлов и молибдена, расщепления основных позиций атомов кислорода и присутствия в структуре атомов избыточного межузельного 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 неcentrosymmetricной  $I-4c2$ . 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 работы.** 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.

**Методология и методы исследования.** Основной метод, использованный в работе, – монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Структурные исследования при различных температурах выполнены на лабораторных дифрактометрах Xcalibur S/Eos S2, Huber-5042, Smart APEX 2, а также на станции SNBL Европейского центра синхротронных исследований. Для прецизионного проведения исследований на дифрактометре HUBER-5042B разработано дополнительное программное обеспечение. Исследования методами электронной микроскопии (электронные микроскопы Quanta 200 3D, Tecnai G<sup>2</sup> 30ST, FEI Titan, FEI Osiris), масс-спектрометрии (масс-спектрометр iCapQ-c ThermoScientific) и спектроскопии поглощения (станция «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский Институт») использованы в качестве комплементарных, дополняют полученные структурные данные и дают широкое представление о химическом составе и атомном строении изученных монокристаллов.

**На защиту выносятся следующие результаты и 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  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  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  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  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  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$ , 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  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) 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.

**Личный вклад диссертанта.** 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. Используемые 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-5042. 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.

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

**Апробация результатов работы.** 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; Совещание 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.

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).

**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 – 169 страниц, включая 57 рисунков и 32 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отмечены актуальность исследований, цель диссертационной работы, её научная новизна и практическая значимость. Представлены сведения о публикациях и апробации работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также приведена структура диссертации.

**Первая глава** посвящена анализу имеющихся в литературе сведений о редкоземельных молибдатах системы  $Ln_2O_3$ – $MoO_3$  ( $Ln = La$ – $Lu$ ). Наибольшее внимание уделено исследованиям фазообразования, строения и физических свойств оксимолибдатов  $Ln_2MoO_6$  и фаз Хуберта  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ , а также некоторых легированных соединений на их основе. Описаны работы по изучению сложных полиморфных модификаций оксимолибдатов, образование которых зависит от условий синтеза, проанализированы противоречия



различных авторов, возникшие при установлении размеров их элементарных ячеек и симметрии. Показано, что исследования свойств редкоземельных молибдатов проводились существенно позже и во многом опирались на противоречивые данные о строении этих соединений. Среди описанных свойств редкоземельных молибдатов наибольший интерес исследователей вызывают электронная и смешанная электронно-ионная проводимость, люминесценция, оптические и сегнетоэлектрические свойства. Из литературных данных следует, что работы по изучению 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 провести исследования беспримесных и легированных соединений семейства редкоземельных молибдатов с использованием комплекса новых методик и современного 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  $Ln_2MoO_6$  ( $Ln = La, Nd, Pr$ ).

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных методов и научного оборудования, которые использовались в работе для изучения строения монокристаллов редкоземельных молибдатов. В рамках диссертационной работы ключевую роль в изучении структуры монокристаллов сыграл метод прецизионного рентгеноструктурного анализа. Эти исследования выполнены для всех описанных монокристаллов. В процессе выполнения работы было разработано дополнительное программное обеспечение для проведения структурных исследований на монокристалльном рентгеновском дифрактометре HUBER-5042. Исследования методами электронной микроскопии, масс-спектрометрии и спектроскопии поглощения, использованные в качестве комплементарных, логично дополняют полученные структурные данные и дают широкое представление о химическом составе и атомном строении

вышеуказанных кристаллических материалов. В тексте главы также приводится обоснование применения дополнительных методов и значения получаемых ими данных для уточнения строения изученных монокристаллов. Исследования проводились на современных высокоточных приборах ЦПК ИК РАН, ЦКП ИОНХ РАН, НИЦ «Курчатовский институт», а также в Европейском центре синхротронных исследований (Франция).

**Третья глава** состоит из двух частей, в которых описано строение беспримесных монокристаллов  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ ) и легированных соединений на их основе, а также основных выводов, сформулированных по результатам исследований.

На первом этапе работы были изучены беспримесные монокристаллы окисленных фаз Хуберта  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  и  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$  при температурах 30 К и 295 К соответственно. 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. В качестве исходной модели для уточнения строения монокристаллов в рамках пр. гр.  $Pn-3n$  использованы координаты атомов в структуре  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ , изученной при  $T = 295$  К [1]. Содержимое элементарной ячейки фаз Хуберта удобно изобразить в виде чередующихся смешанных неодим-молибденовых или празеодим-молибденовых слоёв трёх типов первый-второй-центральный-второй-первый (рис. 1).

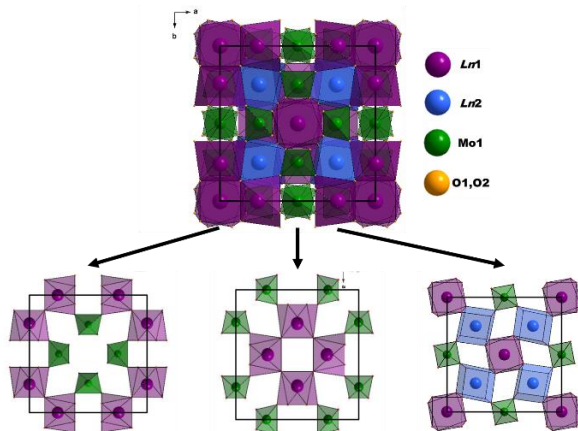


Рисунок 1. Базовая модель кристаллической структуры соединений  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ).

Атом Pr(Nd1) окружен четырьмя атомами O1 и четырьмя атомами O2, атом Pr2(Nd2) – двумя атомами O1 и шестью атомами O2. Координационные полиэдры Nd1O<sub>8</sub> и Nd2O<sub>8</sub> – искаженные кубы, связанные между собой общими ребрами. Атомы Mo окружены четырьмя атомами кислорода O2. MoO<sub>4</sub>-тетраэдры не имеют между собой ни общих вершин, ни общих граней. Согласно [2, 3] в области температур 950-1250° С в системах Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MoO<sub>3</sub> происходит целый ряд фазовых превращений. Скорость этих структурных трансформаций мала и определение границ термодинамической стабильности крайне затруднительно. При определённых условиях возможно одновременное существование нескольких фаз [3]. Авторы работ [2, 3] сообщают, что трансформации сопровождаются перераспределением катионов редкоземельного металла и молибдена в структуре при сохранении их относительных положений. Таким образом, в соединениях, выращенных при высоких температурах, процесс перехода структуры из одной фазы в другую может быть не завершен, что приведет к разупорядочению и возможному «перемешиванию» катионных позиций, однако экспериментального подтверждения взаимозамещения катионов в литературе не было.

В настоящей работе на стадии уточнения структурного мотива соединений Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub> и Nd<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub> уточнена заселённость атомных позиций и выявлен их дефицит. Наиболее интенсивные максимумы на картах разностной электронной плотности для обеих структур находятся вблизи катионов на расстоянии 0.17-0.81 Å. Интенсивность этих пиков, а также общий вид распределения остаточной электронной плотности свидетельствует о наличии дополнительных позиций (рис. 2 а, г), при этом присутствие примесей исключается, согласно данным РЭМ. Отдалённость некоторых максимумов электронной плотности 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. Для монокристаллов Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub> вблизи позиции атома Pr2, на расстоянии 0.57(1) и 0.74(1) Å, локализованы две позиции атома молибдена (Mo2 и Mo3) и одна позиция атома празеодима (Pr3) на расстоянии 0.33(1) Å от основной позиции атома молибдена Mo1 (рис. 2 б, д). Для соединений с неодимом были локализованы позиция атома Mo2 на расстоянии 0.60(1) Å от атома Nd2 и позиция атома Nd3 на расстоянии 0.36(1) Å от атома Mo1.

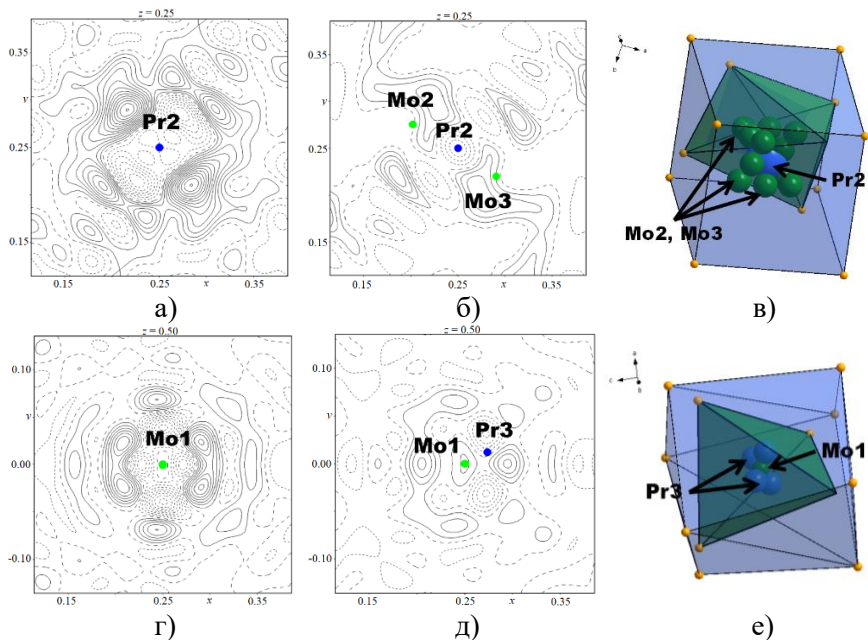


Рисунок 2. Карты разностной электронной плотности вблизи позиций Pr2 и Mo1 до – а), г) и после – б) д) учёта дополнительных позиций. Шаг изолинии 0.2 э/Å<sup>3</sup>. Положение атомов Pr2 – в) и Mo1 – е) в модели структуры Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub>.

Важнейший критерий оценки правильности структурных моделей с учётом взаимозамещения катионов Мо и Pr(Nd) – правильное кислородное окружение катионов. Для координации взаимозамещённых очень разных по размеру катионов Мо и Pr(Nd) атомы кислорода вынуждены смещаться из своих основных позиций на достаточно большие расстояния, что наблюдается при исследовании строения монокристаллов  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ ).

Известно, что в кислородных соединениях с молибденом координация атомов Мо может иметь различные типы – тетраэдрический (MoO<sub>4</sub>), тригонально-бипирамидальный (MoO<sub>5</sub>) и октаэдрический (MoO<sub>6</sub>) [4, 5, 6]. В настоящей работе, согласно данным PCA, атомы Mo1, находящиеся в основных позициях, окружены 4 атомами кислорода на расстояниях 1.77(1) и 1.778(1) Å для Nd<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub> и Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub>, а атомы, локализованные вблизи позиций атомов Pr2(Nd2) – 6 атомами кислорода на расстояниях от 1.50(4) до 2.37(5) Å. Исследования, проведённые методом XANES- и

EXAFS- спектроскопии с использованием СИ, 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  $\delta$  ( $0 \leq \delta \leq 0.5$ ). 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  $\delta$  в окисленных фазах Хуберта не может располагаться вблизи основных кислородных позиций O1 или O2. В работе [7] сделано предположение, что избыточный кислород может располагаться внутри обширных полостей флюоритоподобной структуры, прилегающих к тетраэдрам  $MoO_4$ . Предложенная в настоящей работе и экспериментально доказанная модель кристаллической структуры с учётом взаимозамещения катионов и разупорядочением кислородных позиций, дала возможность анализа остаточной электронной плотности в полостях структуры. В структурах  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$  и  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  были выявлены три типа октаэдрических полостей (рис. 3 а)

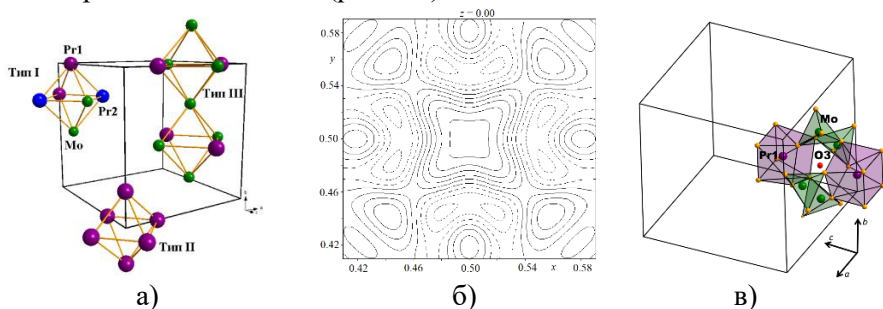


Рисунок 3. Типы полостей в структурах  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  – а; карта разностной ЭП внутри полости III типа – б. Шаг изолиний  $0.1 \text{ э}/\text{Å}^3$ ; окружение дополнительного иона кислорода O3 в полости III типа.

В полости III типа выявлен пик остаточной электронной плотности ( $0.54 \text{ э}/\text{Å}^3$ ) и локализована позиция атома кислорода O3 (рис 3 б). Атом O3 окружен двумя атомами Pr1 на расстояниях  $2.856(1) \text{ Å}$  и

четырьмя атомами Mo на расстояниях 2.765(1) Å (рис. 3 в). Ближайшая кислородная позиция (O2) находится на расстоянии 2.37(1) Å. Отдалённость кислородной позиции O3 от основных катионов структуры позволяет ему не участвовать в координации других атомов и относительно свободно перемещаться внутри полости.

Методом XANES-спектроскопии установлено, что зарядовое состояние атомов Mo в структурах  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  меньше  $6+$ , что является косвенным подтверждением присутствия избыточного кислорода в структуре, необходимого для сохранения электронейтральности соединения.

Расшифровка и уточнение структур легированных фаз Хуберта также, как и беспримесных, проводились в рамках пр. гр. *Pn-3n*. Присутствие вольфрама, свинца или кальция в составе изученных монокристаллов подтверждено исследованиями растровой электронной микроскопии. Легирование фаз предполагает частичное замещение исходного металла и перераспределение электронной плотности в структуре. Распределение электронной плотности в легированных и беспримесных составах имеют схожий характер, однако существует ряд значимых отличий, связанных с введением примесей. Максимальные и интегральные значения пиков остаточной электронной плотности достигают наибольших значений вблизи катионов. Легирующие металлы в зависимости от величины ионных радиусов могут замещать как редкоземельный катион, так и молибден.

Атомы ванадия и вольфрама в структурах  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  частично замещают атомы молибдена. Атомы ванадия локализованы непосредственно в позициях молибдена и имеют аналогичное ему тетраэдрическое кислородное окружение (рис. 4 а).

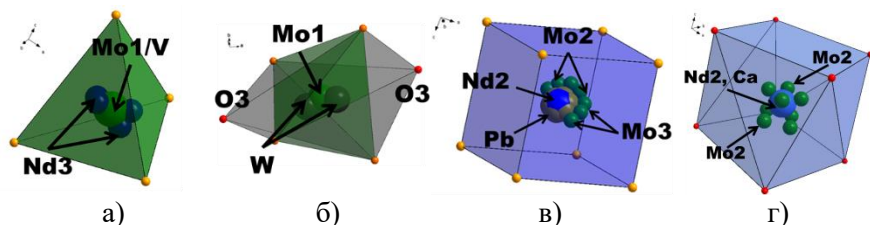


Рисунок 4. Катионные замещения в структурах  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , легированных ванадием –а, вольфрамом –б, свинцом –в, кальцием –г.

Атомы вольфрама находятся вблизи основной позиции молибдена на расстоянии  $0.34(1) \text{ \AA}$  и имеют октаэдрическое координационное окружение (рис 4 б). Атомы кислорода O1 и O2 разупорядочены по нескольким позициям, что характерно для беспримесных молибдатов  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = Nd, Pr$ ). В структуре  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$  междузельный атом кислорода O3 смещается и дополняет координацию вольфрама. Данные EXAFS спектроскопии, полученные с использованием СИ, подтверждают, что в структуре  $Nd_5Mo_{33}O_{16+\delta}:W$  атомы вольфрама, как и в исходном оксиде  $WO_3$ , имеют октаэдрическое окружение.

Атомы свинца и кальция частично замещают атомы неодима в структурах  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ . Атомы свинца располагаются на расстоянии  $0.23(1) \text{ \AA}$  от позиции Nd2 (рис. 4 в). В исходном оксиде PbO атомы свинца окружены 8 атомами кислорода, аналогичное окружение свойственно и редкоземельным катионам в структурах  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ . Атомы кальция непосредственно в позициях Nd2 и, как и атомы свинца, координированы 8 атомами кислорода (рис. 4 г). Вблизи позиции O2 обнаружены дополнительные низкозаселённые кислородные позиции, необходимые для координации взаимозамещённых катионов. Позиция O1 разупорядочена в меньшей степени. Атомы 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»  $Mo1(O_2)_4$ -тетраэдров и приводит к искажению полиэдров  $Nd2(O_1)_4(O_2)_4$  и в меньшей степени  $Nd1(O_1)_6(O_2)_2$ . Следовательно, позиция Nd1 имеет относительно устойчивое кислородное окружение. Характер распределения электронной плотности в окрестности позиции Nd1 близок во всех изученных беспримесных и легированных соединениях, что говорит об относительной стабильности позиции Nd1 и его ближайшего окружения при легировании. Тем не менее, недозаселённость позиции Nd1 не исключает возможности присутствия в ней малого количества кальция или свинца.

В результате исследования строения беспримесных монокристаллов  $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$  и  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  впервые экспериментально установлен факт частичного взаимозамещения в структуре атомов Pr(Nd) и Mo. Выявлена статистическая разупорядоченность атомов кислорода по дополнительным позициям, которая согласуется с взаимозамещением 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<sub>3</sub>, которые не участвуют в окружении катионов структуры.

Серия экспериментов по исследованию строения замещённых фаз Хуберта полностью подтвердила модель с взаимозамещением катионов неодима и молибдена, разупорядочением атомов кислорода по дополнительным позициям и существованием в структуре дополнительной позиции межузельного атома кислорода O<sub>3</sub>. Установлено, что 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.

В четвёртой главе представлены результаты изучения строения беспримесных  $Ln_2MoO_6$  (подглава 4.1) и легированных магнием  $Ln_2MoO_6:Mg$  (подглава 4.2) оксимолибдатов ( $Ln = La, Pr, Nd$ ). В подглаве 4.3 сформулированы основные выводы об их строении.

Соединения состава  $Ln_2MoO_6$  образуются для всех сортов редкоземельных катионов, однако в зависимости от радиуса катиона могут кристаллизоваться во флюоритоподобной тетрагональной ( $Ln = La-Pr$ ) или шеелитоподобной моноклинной ( $Ln = Pm-Lu$ ) фазах [8-10]. Оксимолибдат неодима в зависимости от температуры синтеза может существовать при комнатной температуре как в высокотемпературной тетрагональной, так и в низкотемпературной моноклинной фазах. Этот факт привёл к множеству разногласий различных авторов, основанных на противоречивых данных об установленных пространственных группах, размерах и наполнении элементарных ячеек [2-4, 8, 10-12].

В настоящей работе на первом этапе исследования высокотемпературных оксимолибдатов  $Ln_2MoO_6$  были построены двумерные сечения обратного пространства. В ходе их анализа выявлены отражения аналогичные обнаруженным в [3, 4, 12], не индицируемые в рамках тетрагональных элементарных ячеек с параметрами  $a \sim 4.09 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 16.02 \text{ \AA}$ . Их учёт возможен путём увеличения объема элементарных ячеек за счет выбора базисных векторов:  $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ ,  $\mathbf{b} = -\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ ,  $\mathbf{c} = 2\mathbf{c}_0$ . Переход к увеличенной элементарной ячейке выполнен для всех беспримесных и легированных оксимолибдатов, изученных в работе.



В 2016 году [13] на поликристаллах тетрагональных оксимолибдатов  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6\text{:Pb}$  при температуре 820-840° С обнаружено существование двух тетрагональных фаз высокотемпературной (пр. гр.  $I4_1/acd$ ) и низкотемпературной (пр. гр.  $I-42m$ ). Основываясь на данных порошковой рентгеновской дифракции, авторы предположили, что высокотемпературная centrosymmetric фаза может сохраняться при комнатной температуре в метастабильном состоянии. В связи с этим в настоящей работе расшифровка и уточнение структур кристаллов  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  проводились в рамках группы  $I4_1/acd$  и её подгруппы  $I-4c2$ . Анализ смещений атомов исходных структур относительно атомов, преобразованных операцией  $\bar{1}$ , показал, что смещения всех катионов равны нулю. Для атомов кислорода O1, O2 и O3 смещения составляют соответственно 0.0187(5), 0.0131(5) и 1.3464(5) Å для структуры с лантаном, 0.1369(5), 0.0588(5) и 1.3211(5) Å для структуры с празеодимом, а смещения позиций атомов кислорода для структуры с неодимом лежат в пределах 0.003-0.030(1) Å. Таким образом, отклонение атомов структуры от центра симметрии обусловлено только смещением атомов кислорода и минимальное смещение установлено для структуры  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ . В связи с этим в настоящей работе для структуры кристаллов  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  была выбрана пр. гр.  $I4_1/acd$ , а для структур соединений  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$  –  $I-4c2$ . Дополнительным критерием правильности выбора пространственных групп являются результаты анализа структурных моделей, полученные с помощью программы PseudoSymmetry [14] и факт обнаружения пьезоэлектрического отклика, свидетельствующего об отсутствии центра симметрии в кристаллах  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$  [15, A11]. Элементарные ячейки структур состоят из двух чередующихся слоёв полиэдров редкоземельных катионов, проложенных одним слоем молибденовых тетраэдров (рис. 6). Редкоземельные катионы координированы 8 атомами кислорода, атомы молибдена находятся в тетраэдрах.

Расшифровка структуры низкотемпературной моноклинной фазы  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  проведена в пр. гр.  $I2/c$ . В структуре определены 10 независимых кристаллографических позиций: три неодимовые, одна молибденовая и шесть кислородных. Модель кристаллической структуры низкотемпературной фазы, так же, как и высокотемпературной, удобно рассматривать как слоистую (рис. 6).

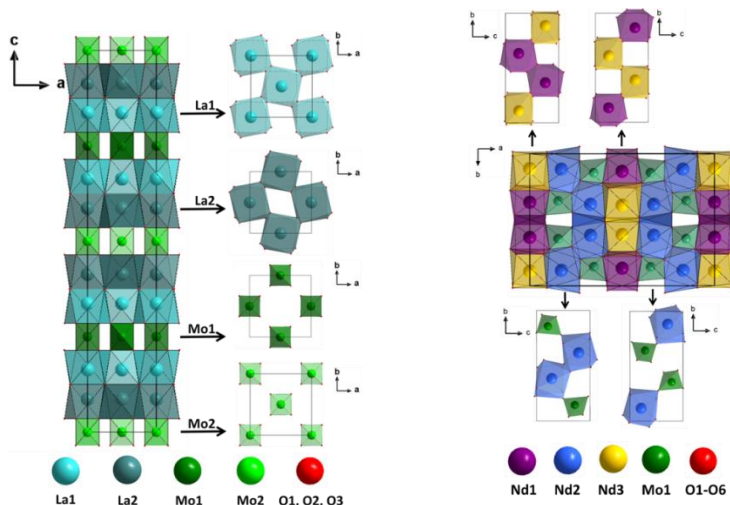


Рисунок 6. Модели кристаллических структур высокотемпературной фазы  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$  и низкотемпературной фазы  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ .

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. Редкоземельные слои проложены двумя различными по катионному распределению смежными неодим-молибденовыми слоями. Слои составлены из четырех сортов полиэдров: трех Nd-восьмигранников и одного Mo-тетраэдра. Nd1- и Nd2-полиэдры более симметричны, поскольку через них проходит ось 2, и представляют собой искаженные кубы. Атом Nd3 находится в общем положении, поэтому его полиэдр наиболее деформированный. Nd-полиэдры соединяются в моноклинной структуре ребрами, а  $\text{MoO}_4$ -тетраэдры присоединяются к ним только вершинами.

Полученные методом РСА структурные данные о высоко- и низкотемпературных фазах оксимолибдатов хорошо согласуются с данными, полученными методом ПЭМ (рис. 7). 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  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  из моноклинной фазы в тетрагональную происходит упорядочение слоев по сорту катиона.

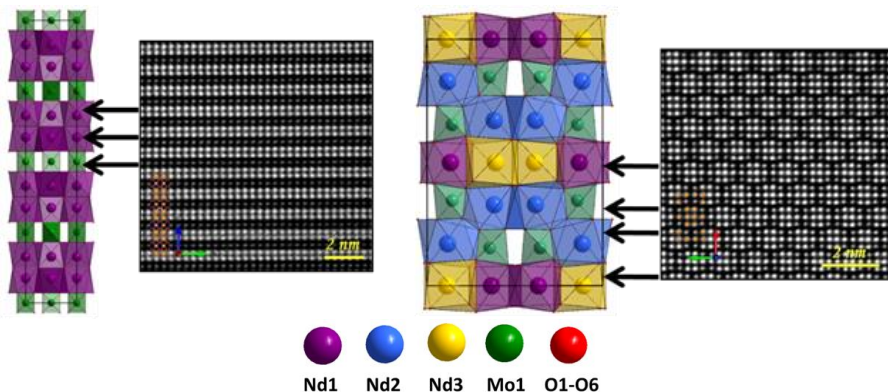


Рисунок 7. Сопоставление результатов РСА и ПЭМ для монокристаллов тетрагональной и моноклинной фаз  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ .

Расшифровка и уточнение легированных магнием структур проводились в рамках пр. гр.  $I-4c2$  и  $I4_1/acd$  для  $\text{La}(\text{Pr})_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$  и  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$  соответственно. На первом этапе найдены базовые. Далее уточнены заселённости всех атомных позиций и выявлен их дефицит. Построенные вблизи катионов карты разностной электронной плотности свидетельствуют о присутствии дополнительных позиций. Характер распределения остаточной электронной плотности вблизи катионных позиций близок во всех легированных магнием оксимолибдатах, при этом в беспримесных образцах подобного разупорядочения электронной плотности, а также недозаселённости атомных позиций не наблюдалось. 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. Ионный радиус  $\text{Mg}^{2+}$  в зависимости от окружения находится в интервале  $r(\text{Mg}) = 0.57\text{-}0.89 \text{ \AA}$  КЧ = 4-8. В связи с этим атомы магния потенциально могут занимать как позицию редкоземельного катиона  $r(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Pr}^{3+}) = 1.126 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Nd}^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$  КЧ  $Ln = 8$ , так и молибдена  $r(\text{Mo}^{6+}) = 0.41 \text{ \AA}$  КЧ = 4 [16].

Для решения этого вопроса монокристаллы  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$ , легированные магнием, изучены методом просвечивающей электронной микроскопии, а полученные результаты сопоставлены с результатами ПЭМ-диагностики беспримесных образцов (рис. 8).

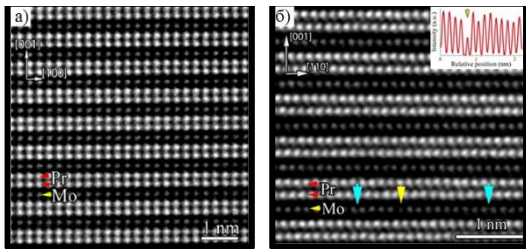


Рисунок 8. ПРЭМ-изображения для  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$  – (а) и  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$  – (б). На вставке распределение интенсивностей между бирюзовыми стрелками.

На изображениях высокого разрешения кристаллической структуры беспримесных образцов  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$ , показаны пятна относительно одинаковой интенсивности, соответствующие рядам Pr и Mo (рис 8 а). На изображениях 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. 8 б). На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что атомы Mg замещают в структуре атомы Mo. Опираясь на данные электронной микроскопии, в моделях кристаллических структур оксимолибдатов  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ , рассчитанных методом PCA, атомы магния локализованы вблизи позиций атомов молибдена Mo1 и Mo2 на расстоянии  $\sim 0.3 \text{ \AA}$ . Пики, находящиеся вблизи позиций атомов Ln на расстоянии до  $\sim 0.4 \text{ \AA}$ , интерпретированы как расщепление основных редкоземельных позиций. Распределение остаточной ЭП указывает на расщепление основных и присутствие дополнительных позиций атомов кислорода, часть из которых удалось локализовать на расстоянии  $\sim 0.5\text{--}0.8 \text{ \AA}$  от основных позиций.

Модели структур монокристаллов  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6:\text{Mg}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), можно представить в виде налагающихся решеток основной матрицы  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  и решеток, в которых атомы редкоземельных металлов расщеплены, а атомы молибдена замещены атомами магния (рис. 9). Окружение основных катионных позиций соответствует окружению в беспримесных образцах. Расщеплённые позиции редкоземельных металлов частично окружены вновь найденными дополнительными кислородными позициями. Атомы магния в структурах окружены восемью атомами кислорода на расстояниях  $2.10\text{--}2.90(1) \text{ \AA}$ , среди которых и дополнительные позиции O2\_1 и O3\_1. Частичное замещение атомов  $\text{Mo}^{6+}$  атомами  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к разупорядочению атомов кислорода по дополнительным позициям, уменьшению их

общей заселённости и, как следствие, появлению кислородных вакансий в структурах оксимолибдатов  $Ln_2MoO_6:Mg$ .

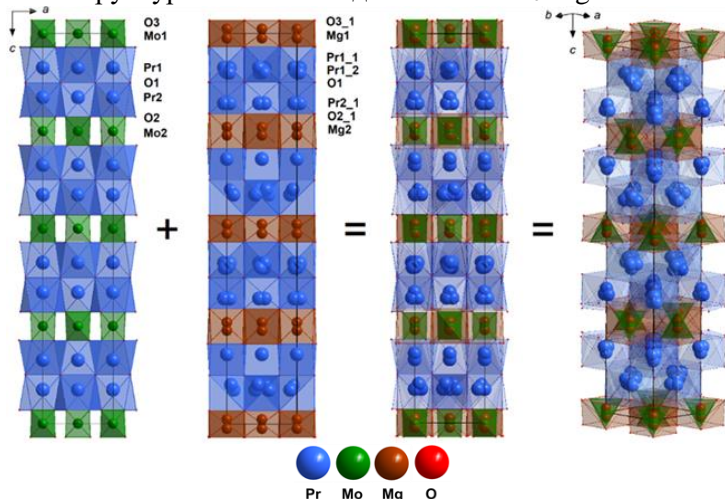


Рисунок 9. Модель структуры соединений  $Pr_2MoO_6:Mg$ .

По результатам исследований оксимолибдатов установлено, что кристаллы  $La_2MoO_6$  и  $Pr_2MoO_6$  высокотемпературной фазы при комнатной температуре соответствуют пр. гр.  $I-4c2$ , а кристаллы  $Nd_2MoO_6$  – пр. гр.  $I4_1/acd$ . Показано, что позиции катионов тетрагональных фаз  $Ln_2MoO_6$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) внутри элементарной ячейки могут быть размножены операторами группы  $I4_1/acd$  при сохранении их относительных положений. Атомы кислорода в структурах  $La_2MoO_6$  и  $Pr_2MoO_6$  смещаются из своих положений и не могут быть корректно учтены в рамках пр. гр.  $I-4c2$ . Структура низкотемпературных моноклинных монокристаллов  $Nd_2MoO_6$  отличается от структуры высокотемпературных тетрагональных фаз размером, типом элементарной ячейки и принципом формирования слоёв катионных полиэдров.

В легированных магнием высокотемпературных тетрагональных фазах  $Ln_2MoO_6$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) атомы магния частично замещают в структурах атомы молибдена и координированы восемью атомами кислорода. Такое замещение приводит к расщеплению основных катионных позиций, которые частично координированы дополнительными кислородными позициями. Гетеровалентное замещение атомов  $Mo^{6+}$  атомами  $Mg^{2+}$  приводит к уменьшению общего количества кислорода в структуре.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. 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.

2. 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.

3. 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.

3. 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  $\sim 0.3$  Å от его основных позиций. Установлено, что внедрение в структуру атомов магния приводит к расщеплению основных редкоземельных позиций,

которые частично координированы дополнительными атомами кислорода.

4. 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.

5. 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 2 $\theta$ . Показана эффективность программы профильного анализа и учёта дрейфа аппаратуры.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Alekseeva O.A. Crystal structure of the oxygen conducting compound  $Nd_5Mo_3O_{16}$  / 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.

[2] 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.

[3] 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.

[4] Xue J.S. Polymorphs of  $Ln_2MoO_6$ : 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.

[5] Evans I. R. The crystal structure of  $\alpha$ - $La_2Mo_2O_9$  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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Blasse G. Dilanthanide molybdates and tungstates  $\text{Ln}_2\text{MO}_6$  / G. Blasse // *J. Inorgan. Nucl. Chem.* – 1966. – V. 28. – P. 1488–1489.

[9] Покровский А.Н. Рентгенографическое исследование оксивольфраматов и оксимолибдатов лантанидов и окси-вольфрамата иттрия / А.Н. Покровский, В.К. Рыбаков, В.К. Трунов // *Ж. неорг. химии.* – 1969. – Т. 4. – С. 2344–2349.

[10] Brixner L.H.  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ -type rare earth molybdates—Preparation and lattice parameters / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Licitis // *J. Solid State Chem.* – 1973. – V. 5. – P. 186–190.

[11] Sillen L.G.  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur / L.G. Sillen, K. Lundburg // *Z. Anorg. Chem.* – 1943. – V. 252. – P. 2–8.

[12] Ефремов В.А. Истинное строение тетрагональных  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{MoO}_4$  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.

[13] Voronkova. V. Phase Relations and Physical Properties of Layered Pb-Containing  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  Compounds / V. Voronkova, E. Orlova, S. Kazakov E. Kharitonova, D. Belov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2015. – P. 1022–1029.

[14] 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.

[15] Voronkova V. Synthesis and Unusual Properties of Tetragonal Pb-Containing Oxymolybdates Based on  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  / V. Voronkova, E. Kharitonova, E. Orlova N. Gorshkov, V. Goffman // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – P. 5582–5587.

[16] 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.



## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

- 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. Харитоновна, 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. Харитоновна, 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  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  / **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. Харитонова, 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  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  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  $\text{Pr}_2\text{MoO}_6$ -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  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  / Е.И. Орлова, Е.П. Харитонова, 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  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  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.