ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

elf

ЧЕБЫШЕВ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ

ЗАМЕЩЕНИЕ НЕОДИМА НА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И Bi, Pb B CTPУКТУРЕ Nd5M03O16+8

1.4.1 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук Игнатов А.В.

Донецк – 2022

оглавление

введение

Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Изоморфные замещения в кристаллах	10
1.2. Термодинамические основы изоморфизма	11
1.3. Энергетическая теория изоморфной смесимости В.С.Урусова	13
1.4. Молибдаты редкоземельных элементов Ln ₅ Mo ₃ O _{16+δ}	15
1.5. Структура флюоритоподобных молибдатов Ln ₅ Mo ₃ O _{16+δ}	19
1.6 Методы синтеза молибдатов РЗЭ	26
1.6.1 Твердофазный синтез	26
1.6.3 Синтез золь-гель методом.	27
1.6.4 Кристаллизация из раствора в расплаве	29
1.7. Изоморфные замещения во флюоритоподобных молибдатах	31
1.8 Проводимость в молибдатах РЗЭ	34
ГЛАВА 2. Методы синтеза и исследования	39
2.1 Получение молибдатов редкоземельных элементов	39
2.1.1 Твердофазный метод синтеза	39
2.1.2. Золь-гель синтез	40
2.1.3 Получение керамики	40
2.2 Методы исследования	40
2.2.1 Рентгенофазовый анализ.	40
2.2.2 Уточнение кристаллической структуры	41
2.2.3 Дифракция нейтронов высокого разрешения	41
2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия	42
2.2.5 ИК-спектроскопия	42
2.2.6 Мессбауэровская спектроскопия	42
2.2.7 Измерение электропроводности	42
2.2.8 Термический анализ	43
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	44

3.1 Золь-гель синтез и исследование молибдата Nd ₅ Mo ₃ O _{16+δ}
3.2 Твердофазный синтез Nd _{5-x} Ln _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.1 Система Nd _{5-x} La _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.1 Система Nd _{5-x} Pb _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.2 Система Nd _{5-x} Bi _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.3 Система Nd _{5-x} Ce _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.4 Система Nd _{5-x} Pr _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.5 Система Nd _{5-x} Sm _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.6 Система Nd _{5-x} Eu _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.7 Система Nd _{5-x} Gd _x Mo ₃ O _{16+δ} 107
3.2.8 Система Nd _{5-x} Y _x Mo ₃ O _{16+δ} 113
3.2.9 Система Nd _{5-x} Tb _x Mo ₃ O _{16+δ} 118
3.2.10 Система Nd _{5-x} Dy _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.11 Система Nd _{5-x} Ho _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.12 Система Nd _{5-x} Er _x Mo ₃ O _{16+δ} 137
3.2.13 Система Nd _{5-x} Tm _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.15 Система Nd _{5-x} Yb _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.16 Система Nd _{5-x} Lu _x Mo ₃ O _{16+δ}
3.2.16 Система Nd _{5-x} Sc _x Mo ₃ O _{16+δ}
ГЛАВА 4. РАСЧЕТ ПРЕДЕЛОВ ЗАМЕЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ
$Nd_{5-x}R_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}.$
ВЫВОДЫ170
Список опубликованных статей по теме диссертации 172
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ173

введение

Актуальность темы исследования

Твердые электролиты, обладающие высокой проводимостью ПО кислороду, являются объектами интенсивных исследований. Они имеют широкие перспективы применения В качестве кислород-селективных мембранных материалов в топливных элементах, кислородных насосах, сенсорах, В частности, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при риформинге метана и др. Чаще всего в качестве твердого электролита используют диоксид циркония, в котором часть катионов замещена ионами иттрия. Это приводит появлению к соответствующего количества кислородных вакансий, и обусловливает анионную проводимость. Недостатком его являются высокие температуры синтеза, спекания (~ 1500 °C) и эксплуатации (~ 1000 °C), обеспечивающие необходимую электропроводность, что требует применения дорогостоящих конструкционных материалов и уменьшает срок службы элементов. Поэтому актуальным является поиск новых веществ с более низкими рабочими температурами.

Молибдат неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ кристаллической с решеткой, производной от структуры флюорита, является перспективным соединением, сочетающим в себе при средних температурах высокую ионную проводимость, отсутствие фазовых переходов в циклах «нагревание – охлаждение», химическую стабильность. Улучшение его свойств возможно путем изоморфных замещений, которые в настоящее время являются наиболее эффективным способом регулирования структурных параметров и функциональных свойств соединений. Изовалентные замещения позволяют изменять кристаллохимические параметры без значительного влияния на соединений, электронную структуру что упрощает установление взаимосвязей «состав – структура – свойства». Систематическое изучение изоморфных замещений открывает возможность направленного получения материалов с необходимыми свойствами.

Несмотря на имеющиеся в литературе исследования кристаллической изоморфных структуры и электрофизических свойств, сведения об замещениях В кислород-проводящем молибдате неодима являются неполными, в связи с чем представляет интерес систематическое изучение изоморфных замещений В данном соединении И установление ИХ закономерностей.

Степень разработанности темы исследования. Исследованием молибдата неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ} занимаются несколько научных коллективов России, Китая, Франции, Англии. Среди российских исследователей можно выделить группу физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова под руководством В.И. Воронковой, которая внесла значительный вклад в изучение кристаллической структуры и свойств флюоритоподобдых молибдатов редкоземельных элементов и твердых растворов на их основе.

Целью работы являлось определение областей образования твердых растворов на основе молибдата неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ} и изучение влияния замещения на кристаллическую структуру и электрофизические свойства.

В ходе реализация поставленной цели решались следующие задачи:

1. синтез твердых растворов $Nd_{5-x}R_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}$ с флюоритоподобной структурой;

определение пределов изоморфных замещений неодима другими
РЗЭ, а также висмутом и свинцом в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ}; установление закономерностей этих замещений;

3. изучение кристаллической структуры и микроструктуры молибдата неодима и твердых растворов на его основе;

 исследование взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и электрофизическими свойствами твердых растворов на основе молибдата неодима;

определение областей гомогенности твердых растворов
Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} с точки зрения теории изоморфной смесимости.

Научная новизна работы

1. Впервые исследовано замещение неодима в соединении $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ на La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb.

2. Получение молибдата неодима и твердых растворов на его основе методами твердофазного и золь-гель синтеза.

3. Определены области гомогенности твердых растворов $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, где R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Ві, Рь. Установлено, что в исследованных твердых растворах на пределы замещений, наряду с разностью ионных радиусов неодима и замещающего элемента, влияет упорядочение замещающего элемента ПО кристаллографическим позициям.

4. Методом Фурье-дифрактометрии нейтронов высокого разрешения уточнена кристаллическая структура молибдатов неодима и твердых растворов на его основе.

5. Установлено, что 6s² неподеленная электронная пара висмута стереохимически активна в структуре молибдата неодима и возможность ее локализации является лимитирующим фактором изоморфного замещения неодима на висмут.

6. Предложен метод расчета кривых распада многопозиционных твердых растворов для систем с неизоструктурными компонентами.

Практическая значимость работы. Образцы модифицированных молибдатов с повышенной проводимостью могут быть использованы в качестве кислородных сенсоров, газовых мембран для получения высокочистого кислорода, твердых электролитов для топливных элементов.

Полученные В ходе выполнения работы данные 0 синтезе, кристаллической структуре и изоморфизме в системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} могут быть использованы дальнейших теоретических И В практических молибдатов вольфраматов с флюоритоподобными исследованиях И

структурами для получения новых люминесцентных и ионопроводящих материалов. Результаты исследований будут полезными для нескольких смежных областей – химии и физики твердого тела, материаловедения и др.

Методология и методы, используемые в работе. Синтез соединений и твердых растворов проводили твердофазным методом, а также для снижения температуры синтеза и получения наноразмерных частиц применяли золь-гель метод. Для определения состава использовали методы рентгенофазового анализа энергодисперсионного рентгеновского И микроанализа, кристаллическую структуру изучали по данным рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов высокого разрешения. Влияние замещений на координационные полиэдры молибдена определяли с помощью ИК-спектроскопии. Данные о микроструктуре керамики и порошков получены с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования твердых растворов $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, где R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb методами P Φ A, Φ ДВР, ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

2. Методика золь-гель синтеза 2D-наноразмерных частиц молибдата неодима и твердых растворов на его основе.

3. Определение областей гомогенности твердых растворов $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, где R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb.

4. Метод расчета кривых распада многопозиционных твердых растворов с неизоструктурными компонентами.

Личный вклад автора. Определение условий получения модифицированных молибдатов неодима твердофазным синтезом и золь-гель методом, рентгенофазовый анализ синтезированных образцов, расчет параметров элементарных ячеек, уточнение кристаллической структуры,

измерение проводимости твердых растворов изученных систем проведены лично автором или при его непосредственном участии. Часть исследований и измерений проведены совместно с научными сотрудниками Донецкого национального университета. Планирование эксперимента и интерпретация экспериментальных данных выполнены совместно с д.х.н., профессором Гетьманом Е.И и к.х.н., доцентом А.В. Игнатовым. В опубликованных работах вклад автора определяющий.

Исследования методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии проведены совместно с сотрудниками ГУ «Донецкий физикотехнический институт им. А.А. Галкина» (Бурховецкий В.В., Глазунова В.А.). Съемка на дифрактометре Rigaku Ultima IV выполнена в университете Монкато, США (к.х.н. Арданова Л.И.). ИК-спектры сняты в ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии», г. Донецк (к.х.н. Хомутова Е.В.), спектры Мессбауэра – в Южном федеральном университете г. Ростов-на-Дону (к.ф-м.н. Кубрин С.П.,), термический анализ – в ГУ «Донецкий физикотехнический институт им. А.А. Галкина» (к.х.н. Горбань О.А.) и в ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» (к.х.н. Лыга Р.И.). Эксперименты по дифракции нейтронов выполнены в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, г. Дубна совместно с к.ф.-м.н. Турченко В.А.

Достоверность полученных в работе результатов исследований и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов обеспечиваются использованием современных методов экспериментальных исследований и теоретических представлений кристаллохимии и теории изоморфизма, большим массивом экспериментальных данных, сравнительной оценкой полученных результатов с данными других авторов.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях:

III международная научно-техническая конференция «Функциональные и конструкционные материалы» г. Донецк, 2013; 20th International Conference on Solid State Ionics. Keystone, Colorado, 2015; Всероссийская научная конференция с

международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», «III Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ (2015, 2018 гг.); 6th EuCheMS Chemistry Congress. Seville, Spain, 2016; Международный форум «Ломоносов». МГУ им. Ломоносова «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва (2016, 2017 гг.); VI, IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ, Москва (2016, 2019 гг.); Химические проблемы современности: Вторая международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Донецк, 2016; Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности», «Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса», Донецк (2016, 2017 гг.); 21st International Conference of Solid State Ionics. Padua, Italy, 2017; XIV и XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» Москва (2017, 2019 гг.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 статьях, индексируемых в наукометрических базах данных (4 – SCOPUS и Web of Science; 3 – РИНЦ), 4 из которых входят в список ВАК РФ, и 11 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы. Работа изложена на 182 страницах машинописного текста, включает 59 таблиц, 112 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитированной литературы из 110 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Изоморфные замещения в кристаллах

В настоящее время практически все функциональные материалы представляют собой не индивидуальные соединения, а твердые растворы, в которых атомы одних элементов замещены на другие. Возможность существования твердых растворов определяет явление изоморфизма.

Изоморфизм – это способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллических структурах [1]. Изоморфизм называют совершенным, если два вещества образуют непрерывный ряд твердых растворов. В противном случае говорят о несовершенном (ограниченном) изоморфизме. Ограниченный изоморфизм возможен как между изоструктурными, так и между не изоструктурными компонентами. Совершенный изоморфизм возможен только при условии, если оба компонента твердого раствора имеют одинаковую структуру и сходный характер химические связи. Атомы, ионы или молекулы при изоморфном замещении располагаются преимущественно статистически, что приводит к образованию неупорядоченной структуры.

Совокупность факторов, которые оказывают влияние на возможность образования изоморфной смеси, можно разделить на две группы: термодинамические и кристаллохимические.

К термодинамическим факторам относят температуру и давление.

Ha способность изоморфным К замещениям В одинаковых термодинамических условиях оказывают влияние: размерный фактор, характер химической связи, особенности кристаллической структуры. Каждый из этих факторов может оказать существенное влияние на растворимость. Например, размеры ионов Li^+ и Cu^+ близки (r(Li^+) = 0.76Å, $r(Cu^+) = 0.77$ Å, к.ч. = 6 [2]), но эти ионы никогда не замещают друг друга в широких пределах по причине различия характера химической связи в их соединениях. Ионные радиусы, которые применяются для определения размерного фактора, не являются фундаментальными величинами. Их

значения зависят как от заряда, координационного числа, характера химической связи, типа структуры, электронного строения иона, так и от значений исходных данных, принятых автором.

Размерный фактор характеризует различия в размерах только замещающих друг друга частиц. Однако, на пределы изоморфных замещений существенное влияние оказывают размеры общих структурных единиц. В связи с этим, в качестве размерного фактора лучше использовать не относительную разность замещающих друг друга частиц (табличные величины), а относительную разность в размерах элементарных ячеек, или (эксперементально определенные межатомных расстояний значения). Однако, использование только экспериментальных данных снижает предсказательные возможности теории изоморфных замещений.

Влияние кристаллической структуры особенно существенно в том случае, если компоненты изоструктурны. При ограниченном изоморфизме не всегда обнаруживается взаимосвязь между пределами растворимости и структурными характеристиками.

Если замещающие друг друга атомы имеют одинаковую степень окисления, такой изоморфизм называют изовалентным, если разную – гетеровалентным [3]. Гетеровалентный изоморфизм может осуществляться как без изменения числа атомов в элементарной ячейке, так и с изменением, т.е. с образованием твердых растворов внедрения или вычитания. Наряду с изоморфизмом, при котором замещаются атомы, ионы и молекулы, возможен аномальный (блочный) изоморфизм, когда замещаются цепи, слои или объемные блоки.

1.2. Термодинамические основы изоморфизма

Термодинамическая теория твердых растворов в настоящее время дает возможность наиболее полно описать явление изоморфизма в кристаллах [4]. Образование твердых растворов возможно только в случае понижения потенциала системы при их образовании. Равновесное состояние

изоморфной смеси определяется изменением свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\rm cm} = \Delta H_{\rm cm} - T \Delta S_{\rm cm},$$

где ΔG_{см}, ΔH_{см}, ΔS_{см} – свободная энергия, энтальпия и энтропия смешения, которые являются избыточными термодинамическими функциями по отношению к соответствующим функциям механической смеси компонентов того же состава.

При этом, твердый раствор образуется при температуре T при условии, что его свободная энергия меньше, чем свободная энергия механической смеси компонентов. В данном случае потенциал смешения ΔG_{см} будет отрицательным.

В модели идеальных растворов считается, что величина энтальпии смешения равна нулю, а энтропия смешения может быть рассчитана в предположении идеального газа. Такая энтропия называется конфигурационной, и для двухкомпонентной системы:

$$\Delta \mathbf{S}_{\mathrm{KOH}\phi} = -\mathbf{R}(\mathbf{x}_1 \mathbf{ln} \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 \mathbf{ln} \mathbf{x}_2),$$

где R – универсальная газовая постоянная, x₁, x₂ – мольные доли первого и второго компонента.

Если замещение может происходить в нескольких кристаллографических позициях структуры твердого раствора с количеством компонентов *i*, то энтропия смешения является суммой:

$$SCM = -R \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\sum_{i} x_{i} \cdot lnx_{i})$$

 λ – количество неэквивалентных позиций в твердом растворе, n_{λ} – кратность позиции.

Энтропийный фактор – Т ΔS_{cM} , всегда имеет отрицательное значение и способствует смешению.

Однако, структура твердых тел накладывает ограничения на возможность замещения. В таком случае, энтальпия смешения не равна нулю и твердые растворы называются регулярными. Для регулярных растворов энтальпия смешения может быть выражена через энергию смешения (Q_{см}),

которая является постоянной для всего концентрационного ряда:

$$\Delta H_{\rm CM} = x_1 x_2 Q_{\rm CM}.$$

Энергия и энтальпия смешения являются положительными величинами и представляет действие сил, мешающих образованию твердых растворов. Поэтому энтальпийный фактор повышает значение свободной энергии смешения. Так как произведение $T\Delta S_{cM}$ растет при увеличении температуры, то и свободная энергия смешения будет уменьшатся, и может превышать величину энтальпии. С понижением температуры ΔH_{cM} начнет преобладать в выражении свободной энергии и $\Delta G_{cM}(x)$ будет принимать положительные значения. В таком случае будет образовываться непрерывный ряд твердых растворов, который с понижением температуры распадается. Температура, при которой начинается распад твердых растворов называется критической.

Кривые распада твердых растворов получают из условия, что $\Delta G_{cm}(x) = 0$, следовательно, уравниваются энтропийный и энтальпийный факторы. В этом случае, если $\Delta S_{cm} = \Delta S_{конф}$ можно пользоваться уравнением Беккера [5]:

$$\frac{RT}{Q_{\rm CM}} = -\frac{(1-2x)}{\ln \left(\frac{x}{1-x}\right)}$$

Конфигурационная энтропия и энтальпия смешения регулярных растворов, а, следовательно, и кривые распада твердых растворов, симметричны относительно эквимолярного состава.

1.3. Энергетическая теория изоморфной смесимости В.С.Урусова

Одной из наиболее разработанных полуэмпирических теорий изоморфизма, охватывающей широкий круг твердых растворов замещения, является энергетическая теория изоморфной смесимости В.С. Урусова [6]. В рамках этой теории, выражение для энтальпии смешения имеет вид:

 $\Delta H_{cM} = x_1 x_2 \{ 1389 \alpha \ z_1 z_2 \Delta \epsilon^2 / R + Cmn z_1 z_2 (\Delta R/R)^2 \} + x_2 \Delta H_{II-I},$

где α – приведенная константа Маделунга, $\Delta \epsilon$ – разность степеней ионности связи в компонентах, ΔR – разность межатомных связей в компонентах, R –

межатомное расстояние в твердом растворе, С – эмпирический параметр, m – число структурных единиц в формуле, n – координационное число замещающейся структурной единицы, $z_{1,}$ z_{2} – формальные заряды структурных единиц.

Первое слагаемое определяет вклад разницы характера химической связи замещающихся структурных единиц. Отношение $\Delta \varepsilon^2/R$ слабо зависит от состава и увеличивается с увеличением отличия электроотрицательностей катиона и аниона в компонентах. Второе слагаемое представляет собой вклад размерного фактора в энтальпию смешения. Произведение $x_2\Delta H_{II-I}$ учитывает энтальпию перехода второго компонента в структуру первого.

Необходимо также указать на роль формальных зарядов z_{1} , z_{2} в определении пределов взаимной растворимости. Зависимость ΔH_{cM} от произведения $z_{1} \cdot z_{2}$ указывает на очень быстрое сужение границ растворимости с увеличением валентности структурных единиц изоморфных смесей.

Параметр С зависит от характера химической связи и может быть определен по уравнению исходя из разности электроотрицательностей катионов и анионов Δχ [7]:

$$C = 20 \cdot (2\Delta \chi + 1),$$

Для наиболее ионных соединений параметр С составляет 126-146 кДж, а для наиболее ковалентных – 21-42 кДж. Это означает, что энтальпия смешения существенно ковалентных твёрдых растворов значительно меньше, чем существенно ионных при прочих разных условиях и, следовательно, пределы замещения при одной и той же температуре будут шире.

Для случая смесимости в системе, в которой компоненты обладают различным типом кристаллической структуры (изодиморфизм), энтальпии смешения рассчитываются для образования твердых растворов на основе каждого из компонентов.

Расчет кривых распада твердых растворов проводится по уравнению Беккера, при условии, что $\Delta S_{cM} = \Delta S_{кон\phi}$.

1.4. Молибдаты редкоземельных элементов Ln₅Mo₃O_{16+δ}

В системах «Ln₂O₃ – MoO₃» существуют соединения, обладающие рядом ценных функциональных свойств. Среди молибдатов РЗЭ найдены сегнетоэлектрики [8, 9], катализаторы [10], люминофоры [11, 12], ионные проводники по кислороду [13, 14] и различным катионам [15, 16, 17]. Большинство из них имеет кристаллическую структуру, которая характерна для молибдатов всех редкоземельных элементов или отдельных подгрупп. Например, для соединений состава Ln₂MoO₆ найдены, по крайней мере, три кристаллические [18]. Так, различные структуры молибдаты, кристаллизующиеся в пространственной группе С2/с получены для всех лантанидов, кроме церия [19, 20]. Тетрагональная (пр. гр. I4₁/acd) структура реализуется для молибдатов РЗЭ от лантана до самария [21, 22], ромбическая (пр. гр. Рса2₁) – для лантана, празеодима и неодима [18].

Тем не менее, существуют соединения, которые реализуются лишь для одного или двух редкоземельных элементов. Например, молибдат лантана La₂Mo₂O₉ [23] изоструктурен только молибдату празеодима такого же состава [24]. Для данных соединений характерен фазовый переход первого рода в высокотемпературную суперионную фазу [25]. Проводимость данного молибдата лантана превышает таковую для стабилизированного диоксида циркония – наиболее используемого в настоящее время ионного проводника по кислороду.

Путем модификации молибдата лантана La₂Mo₂O₉ для стабилизации высокотемпературной фазы получено новое семейство твердых электролитов (LAMOX), температура синтеза и спекания которых составляет 900 – 1000 °C. Однако твердые электролиты на основе La₂Mo₂O₉ в восстановительных условиях неустойчивы. Частичной заменой молибдена на вольфрам удается повысить их устойчивость, но при этом снижается электропроводность и

повышается температура спекания [26]. В то же время известно, что с увеличением содержания редкоземельного элемента (РЗЭ) возрастает устойчивость молибдатов к восстановлению [18]. Поэтому представляет интерес исследование кислородпроводящих молибдатов с большим содержанием РЗЭ, чем у La₂Mo₂O₉.

В системе $Nd_2O_3 - MoO_3$ получен молибдат состава $Nd_{14}Mo_8O_{45}$ обладающий кубической гранецентрированной (тип CaF₂) структурой с параметром решетки a = 5.521 Å [27] Позднее было уточнено, что на рентгенограммах присутствуют сверхструктурные рефлексы, с учетом которых, элементарная ячейка имела удвоенный параметр решетки флюорита $a=2a_f$. [28, 29].

Соединения с аналигичной кристаллической структурой для ряда редкоземельных элементов от лантана до тербия получены из оксида молибдена (+4) и оксидов РЗЭ под высоким вакуумом при температурах более 1300 °C [30]. Их состав определен как Ln₃Mo₂O₁₀ со структурой флюорита. Параметр элементарной ячейки линейно уменьшается от 5,60 Å у молибдата лантана до 5,356 Å у молибдата тербия. В работе [31] была правильно выбрана элементарная ячейка и пространственная группа (пр.гр. Pn-3n, удвоенная ячейка по отношению к флюориту) для молибдата неодима Nd₅Mo₃O₁₆. Таким же образом, были получены и изучены молибдаты других редкоземельных элементов [32]. При этом для молибдатов РЗЭ от La до Sm была предложена формула $Ln_5Mo_3O_{16}$, а от Gd до Tb – $Ln_7Mo_4O_{22}$, хотя и пространственная группа, и изменение параметра ячейки соответствуют таковым у соединений Ln₅Mo₃O₁₆. Следует отметить, что сообщения о синтезе молибдата европия такого состава отсутствуют, вероятно, ввиду легкого восстановления Eu³⁺ до Eu²⁺ в восстановительной или инертной атмосфере.

В работе [33] молибдаты лантана и неодима были получены электролизом расплава. В этих условиях соединения La₅Mo₃O₁₆ и Nd₅Mo₃O₁₆ образуются на катоде в виде кубических или усеченных кубических

кристаллов.

О синтезе молибдатов состава $La_{12}Mo_6O_{35}$ и $Nd_{12}Mo_6O_{35}$ из стехиометрических количеств оксидов РЗЭ и металлического молибдена в контролируемой атмосфере с парциальным давлением кислорода от 10^{-7} до 10^{-12} атм и температурой 725-1200°C сообщалось в [34, 35]. Однако, на построенной фазовой диаграмме $Nd_2O_3 - MoO_2 - MoO_3$ в разрезе $Nd_2O_3 - MoO_3$ в промежутке нет соединений между составами Nd_2MoO_6 и $Nd_2Mo_3O_{12}$, хотя о получении молибдата состава $Nd_{14}Mo_8O_{45}$ сообщалось ранее в работе [28].

Впервые о существовании взаимосвязи между этими соединениями, обладающими несколько различной стехиометрией и образующимися при различных условиях упомянуто в работе [33], где молибдаты лантана и неодима La₅Mo₃O₁₆ и Nd₅Mo₃O₁₆ были получены электролизом расплава.

В системе Pr_6O_{11} – MoO₃ описана полиморфная модификация молибдата празеодима β-Pr₂MoO₆ по данным дифракции нейтронов [36]. Показано, что состав этого соединения соответствует формуле $Pr_5Mo_3O_{16}$. Элементарная ячейка данного молибдата имеет сверхструктуру 2x2x2 по отношению к структуре флюорита, образованную упорядочением координационных полиэдров PrO_8 и MoO₄, и является изоморфным молибдату Nd₅Mo₃O_{16+δ}.

В работе [37] впервые упомянуто о синтезе молибдата церия с флюоритоподобной структурой. Состав Ce_{4.918(3)}Mo₃O₁₆ определен по уточнению заселенноси позиций катионов методом Ритвельда. Также описаны молибдаты Pr_{4.880(3)}Mo₃O₁₆, Nd_{4.910(3)}Mo₃O₁₆, и Sm_{4.952(3)}Mo₃O₁₆ с кубической флюоритоподобной структурой.

Исследование системы MoO₃–Nd₂O₃ в области 0,429 – 0,480 мол.% Nd₂O₃ с помощью рентгенофазового анализа и дифракции нейтронов проведено в работе [38]. В отличие от работ [39, 40] однофазный образец получен только для состава, содержащего 0,455 мол.% Nd₂O₃, отвечающего

формуле Nd₅Mo₃O_{16+δ}, что свидетельствует об отсутствии у данного соединения значительной области гомогенности.

Первое детальное исследование кислородной стехиометрии И электропроводности соединений Ln₅Mo₃O_{16+δ} было проведено M. Tsai и М. Greenblatt в 1990 г [41]. В данной работе описаны молибдаты лантана, празеодима, неодима, самария И гадолиния, процессы получения восстановленных фаз и их окисления. На основании данных рентгеновской дифракции, термогравиметрии, ЭПР-спектроскопии исследована стехиометрия кислорода и установлено, что молибдаты этого состава являются анион-избыточными фазами по отношению к флюориту и обладают высокой кислород-ионной проводимостью при средних температурах. Также предложен механизм проводимости ионов кислорода по октаэдрическим междоузлиям структуры.

Выводы по разделу. В зависимости от условий синтеза молибдаты РЗЭ состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ можно разделить на восстановленные (полученные в восстановительных условиях или в инертной атмосфере с использованием низших оксидов молибдена или металлического молибдена) и окисленные (полученные прокаливанием исходных веществ или восстановленных составов на воздухе).

восстановительных условиях синтеза могут быть B получены молибдаты Ln₅Mo₃O_{16+ δ} ($\delta \approx 0$) для Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tb. B окислительных условиях $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (δ \approx 0.5) соединения с флюоритоподобной структурой описаны только для празеодима и неодима. Содержание кислорода в структуре и размер редкоземельного элемента являются ключевыми факторами устойчивости молибдатов типа Ln₅Mo₃O_{16+δ} с флюоритоподобной структурой. Состав данных соединений указан в различных работах как Pr₂MoO₆, Pr₅Mo₃O₁₆, Ln₅Mo₃O_{16+δ}, Nd₁₄Mo₈O₄₅. Nd₁₂Mo₆O₃₅, что свидетельствует о возможности существования достаточно широкой области гомогенности этих соединений.

1.5. Структура флюоритоподобных молибдатов Ln5M03O16+6

Кристаллическая структура соединений $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ является производной от структуры флюорита. Структуру неискаженного флюорита можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, кубической располагаются В узлах гранецентрированной которые примитивной ячейки. При этом все тетраэдрические пустоты заняты анионами, а октаэдрические позиции остаются вакантными. Флюорит кристаллизуется В пространственной группе Fm-3m c параметром элементарной ячейки *a*=5.4626 Å, кратностью Z=4 [3].

Сравнительно с флюоритом (CaF₂) в молибдате неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ} катионные позиции занимают как неодим, имеющий несколько больший размер, чем кальций, так и молибден, имеющий значительно меньший размер [2]. Малый размер и большой заряд ионов молибдена приводят к смещению ионов кислорода из анионных позиций идеального флюорита и образованию тетраэдров MoO₄ (рис. 1.).



Рис. 1. Проекция кристаллической решетки флюорита (а) и молибдата неодима (б) на плоскость ab.

Кристаллическая структура молибдата неодима Nd₅Mo₃O₁₆₊₆, описывается в пространственной группе Pn-3n с удвоенным параметром

элементарной ячейки флюорита [31]. Ионы неодима имеют искаженное кубическое окружение и располагаются в двух кристаллографически неравноценных положениях – 12e с координатами (x, 0.25, 0.25) и 8*c* с координатами (0, 0, 0). Ионы молибдена занимают позиции 12d (0, 0.75, 0.25) и образуют тетраэдры MoO₄, упорядоченные по кристаллической структуре. Ионы кислорода располагаются в позициях O1 48*i* (*x*, *y*, *z*) и O2 16*f* (*x*, *x*, *x*)

Согласно [41, 42] в данных соединениях сверхстехиометрический кислород может располагаться в октаэдрических пустотах катионной подрешетки. Окружение и кристаллографическое положение этих пустот различается из-за деформации исходной структуры флюорита (рис. 2.).



Рис. 2. Окружение октаэдрических междоузлий в структуре Nd₅Mo₃O_{16+δ}.

Первый вид междоузлий представляет собой практически правильный октаэдр, который образован шестью катионами Nd1 и располагается в положении 2a. Второй вид более искажен и напоминает тетрагональную бипирамиду, его образуют два катиона Nd1 в аксиальных и четыре тетраэдра MoO₄ в экваториальных позициях, расположен в позиции 6b. Третий вид междоузлия наиболее искажен. В его окружении присутствуют два катиона Nd1, два Nd2 и два тетраэдра MoO₄, причем одноименные катионы являются вершинами с общим ребром. Данный вид междоузлия расположен в позиции 24h.

В работах [43-45] уточнение кристаллической структуры показало наличие избыточной электронной плотности около позиции Nd2. Авторами предположено, что имеет место расщепление данной позиции с размещением

части неодима в положении Nd2_1 48*i*, координатами (0.009(2); -0.032(2); 0.024(3)) и заселенностью q = 0,0126(16) [43]. Расчет степеней окисления (BVS) ионов по анализу межатомных расстояний показал значения, более близкие к формальным зарядам, чем значения, полученные для молибдата празеодима [36]: Nd1 – 3.163(5); Nd2 – 2.844(5); Nd2_1 – 3.18(10); Mo1 – 5.64(2); O1 – 2.144(4); O2 – 1.970(11). Однако, сумма валентных усилий для молибдена значительно ниже 6, что интерпретируется, как присутствие части молибдена в степени окисления +5.

Кристаллическая структура молибдата празеодима $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ установлена по данным дифракции нейтронов [36]. Параметры структуры определены в кубической пространственной группе Pn-3n с параметром элементарной ячейки а = 11,08979(9) Å. Эта структура аналогична молибдату неодима $Nd_5Mo_3O_{16}$. В таблице 1 представлены координаты атомов и межатомные расстояния $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ из данной работы.

Таблица 1. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры в молибдате празеодима Pr₅Mo₃O_{16+δ}.

	Положение	Х	У	Z	$B_{iso}(Å^2)$
Pr1	12 e	0,0089(5)	0,2500	0,2500	0,51(8)
Pr2	8 c	0,0000	0,0000	0,0000	1,32(16)
Мо	12 d	0,0000	0,7500	0,2500	0,98(7)
O2	48 i	0,5851(2)	0,3629(2)	0,8275(2)	1,74(4)
01	16 <i>f</i>	0,1203(3)	0,1203(3)	0,1203(3)	0,71

Полученные значения изотропного теплового параметра для атома празеодима Pr2 больше, чем следовало бы ожидать для тяжелых атомов. Рассчитанные по уточненным координатам атомов межатомные расстояния приведены в таблице 2.

Степени окисления входящих в структуру ионов определены методом валентности связи по структурным данным как суммы валентных усилий

[46]. Согласно результатам анализа структуры методом валентности связи, сумма валентных усилий для атома празеодима в положении Pr1 значительно выше ожидаемого значения +3, тогда как для положения Pr2 несколько ниже, чем +3. Этот результат позволяет предположить, что атомы празеодима в положении Pr1 сильнее связаны, в то время как в положении Pr2 – немного слабее. Другими словами, связи Pr1–O находятся под сжимающим напряжением, а Pr2–O – под растягивающим, что приводит к нестабильности в структуре. Явное отклонение суммы валентных усилий Pr2 от ненапряженного состояния авторы объясняют изменчивостью степени окисления, наблюдаемой для празеодима и существование ионов Pr^{3+} и Pr^{4+} в положении Pr1.

Таблица 2. Межатомные расстояния «катион – кислород» в молибдате празеодима Pr₅Mo₃O_{16+δ} (Å).

Pr1 – O1	2,589(4)
Pr1 – O2	2,380(4)
Pr2-01	2,619(2)
Pr2 - O2	2,311(3)
Mo-O1	1,788(2)

С другой стороны, сумма валентных усилий для атомов молибдена составляет +5,5, что заметно ниже степени окисления +6, обычно встречающегося в молибдатах, получаемых на воздухе [47]. Предполагается, что размер тетраэдрического окружения, соответствующего многогранникам PrO₈ в субъячейке флюорита, для молибдена является слишком большим, чтобы позволить ему достичь высшей степени окисления. Наличие ионов в различных степенях окисления должно приводить к высокой электронной проводимости и черному цвету. Однако, измерения проводимости в спеченных порошках показывают, что данный молибдат празеодима является изолятором при комнатной температуре, с удельным сопротивлением более

10⁸ Ом/см. Следует отметить, что в данной работе не был проведен химический анализ и степени окисления рассчитаны только косвенным путем исходя из межатомных расстояний с помощью метода валентности связи.

Изучение кристаллической структуры молибдата празеодима на монокристаллах проведено в работе [48]. Предположено, что в данном соединении происходит взаимное замещение празеодима и молибдена в дополнительных позициях. Также в уточнение структуры вводился сверхстехиометрический кислород в положение O3 (0,5; 0,5; 0) и расщепление позиции кислорода O2.

Нахождение избыточного кислорода в междоузлиях согласуется с большими значениями параметра ячеек в окисленных образцах молибдатов Ln₅Mo₃O_{16+x} по сравнению с восстановленными [41].

Более поздние исследования кристаллической структуры с помощью дифракции нейтронов не выявили расщепления позиций [49, 38].

В работе [37] проведено уточнение структуры восстановленных образцов, 8c согласно которому заселенность положения атомами лантаноидов в полученных молибдатах значительно меньше единицы (табл. 3). Остальные положения атомов редкоземельных элементов, молибдена и кислорода в структуре заполнены полностью.

Соединение	Заселенность положения 8с
Ce _{4.918(3)} Mo ₃ O ₁₆	0,960(2)
Pr _{4.880(3)} Mo ₃ O ₁₆	0,940(2)
Nd _{4.910(3)} Mo ₃ O ₁₆	0,955(2)
Sm _{4.952(3)} Mo ₃ O ₁₆	0,976(2)

Таблица 3. Заселенность положения 8с в молибдатах РЗЭ

Полученные значения межатомных расстояний (таблица 4.) для соединений Ce_{4.918(3)}Mo₃O₁₆, Pr_{4.880(3)}Mo₃O₁₆, Nd_{4.910(3)}Mo₃O₁₆ и Sm_{4.952(3)}Mo₃O₁₆,

в целом, коррелируют с данными других авторов [36, 38, 43]. Большие расстояния Мо – О по сравнению со значениями для окисленных составов можно объяснить наличием ионов Мо⁺⁵ с большим ионным радиусом по сравнению с Мо⁺⁶.

	Ce	Pr	Nd	Sm
Ln1 - O1	2.3973(9)	2.3814(15)	2.3612(17)	2.3337(14)
Ln1 - O2	2.5960(19)	2.574(3)	2.569(3)	2.538(3)
Ln2 - O1	2.614(2)	2.596(3)	2.569(3)	2.536(3)
Ln2 - O2	2.315(2)	2.292(4)	2.293(4)	2.268(3)
Mo – O	1.795(2)	1.787(3)	1.791(4)	1.795(3)

Таблица 4. Межатомные расстояния в молибдатах РЗЭ.

Формальная степень окисления молибдена в данных соединениях находится в диапазоне от +5.71 до +5.78 (таблица 5). Так как имеется только одно кристаллографическое положение молибдена, то там должны располагаться ионы и Mo^{+5} , и Mo^{+6} . Анализ суммы валентных усилий, при предположении, что весь молибден имеет заряд +5, дает диапазон BVS = 5,50–5,68. При условии, что весь молибден имеет заряд +6, диапазон BVS составляет 5,41 – 5,53. Эти результаты косвенно подтверждают наличие молибдена в степени окисления +5 в этих соединениях.

	Mo ⁺⁵ / Mo ⁺⁶	Ln1	Ln2
Ce _{4.918(3)} Mo ₃ O ₁₆	5.41/5.50	3.25	3.00
Pr _{4.880(3)} Mo ₃ O ₁₆	5.53/5.68	3.30	3.05
Nd _{4.910(3)} Mo ₃ O ₁₆	5.47/5.59	3.15	2.91
Sm _{4.952(3)} Mo ₃ O ₁₆	5.41/5.50	3.24	3.01

Таблица 5. Суммы валентных усилий элементов в молибдатах РЗЭ.

Значения степеней окисления лантанидов соответствуют данным, полученным в работе [36], однако в данном случае авторы делают вывод о

нахождении всех редкоземельных элементов в степени окисления +3. Тем не менее, подтверждается вывод о более «свободном» положении Ln1 в данной структуре.

Исследования кристаллической структуры твердых растворов на основе молибдатов РЗЭ со структурой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ проведены в ряде работ. Структура молибдатов тулия-кадмия CdTm₄Mo₃O₁₆ [50] и иттрия-кадмия CdY₄Mo₃O₁₆ [51] изучена практически в то же время, как и молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16}$. Установлено, что двухзарядный кадмий полностью размещается в положении 8*c*. По мнению авторов, весь молибден имеет степень окисления +6.

В сообщении [52] описана структура модифицированного свинцом молибдата неодима PbNd₄Mo₃O₁₆, полученного в окислительных условиях. Согласно уточнению структуры, только 6 % атомов свинца располагаются в положении 12*e*, остальные статистически занимают позицию 8*c*, что соответствует данным для молибдата иттрия-кадмия [51].

В работе [42] исследована кристаллическая структура монокристалла молибдата неодима, модифицированного свинцом. Положение атомов свинца найдено на расстоянии 0,23Å от позиции Nd2. В расчете учитывалось расщепление позиций Nd1, Мо и O2. При этом предпринималась попытка уточнить положение и заселенность атомов кислорода в октаэдрическом положении с окружением $4MoO_4 + 2Nd(2)$. Однако, при замещении неодима свинцом должна происходить потеря кислорода в структуре для достижения баланса зарядов по схеме:

$$Nd^{3+} + 1/2O^{-2} = Pb^{2+} + V_o,$$

где V_o – вакансия на месте атома кислорода. В таком случае, в первую очередь должено уменьшаться содержание наименее связанного кислорода, который может располагаться в октаэдрических позициях. Таким образом, для изученного состава, содержащего 2,8 мол. % свинца произойдет потеря 14% сверхстехиометрического кислорода, что делает такой состав менее

приемлемым для уточнения положения и заселенности сверхстехиометрического кислорода, чем незамещенный молибдат неодима.

Выводы по разделу. Кристаллическая структура молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ является производной от структуры флюорита с упорядоченным расположением катионов и смещением анионов из позиций флюорита с образованием сверхструктуры 2 х 2 х 2. Описывается в кубической сингонии, пространственная группа P n-3n, а $\approx 2a_{\phi}$. Структура окисленных и восстановленных составов идентична. Расположение дополнительного кислорода (δ) для окисленных составов достоверно не установлено. Двухзарядные ионы Cd²⁺ и Pb²⁺ при замещении РЗЭ преимуществеено размещаются в положении 8*c*.

1.6 Методы синтеза молибдатов РЗЭ

Наиболее распространенными методами получения сложных молибдатов, содержащих редкоземельные элементы, являются твердофазный, золь-гель и раствор-расплавный [18].

1.6.1 Твердофазный синтез.

В большинстве работ, посвященных исследованию молибдатов используется твердофазный метод синтеза, заключающийся в отжиге при различных температурах тщательно растертых смесей стехиометрических количеств исходных компонентов. Обычно используются оксиды РЗЭ и молибдена (VI). Редкоземельные элементы могут также вводиться в реакцию в виде соответствующего карбоната, нитрата, оксалата или тартрата, а молибден – в виде парамолибдата аммония.

С испарением оксида молибдена MoO₃ приходится считаться уже при температурах порядка 500–600 °C. Начало интенсивного взаимодействия оксида молибдена с оксидами РЗЭ наблюдается при температурах 450-500°C, что обуславливает выбор температуры «связывания» оксида молибдена не выше 500°C.

Твердофазным методом синтезированы как окисленные [27, 36, 40], так и восстановленные фазы [30, 41] с кубической флюоритоподобной структурой, а также некоторые модифицированные составы [54].

Восстановленные молибдаты получены из оксида молибдена MoO₂ и оксидов РЗЭ в высоком вакууме при температурах более 1300 °C [30].

В работе [41] получены составы $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; δ = 0.5) окислением предварительно синтезированных восстановленных образцов. Восстановленные составы синтезировали твердофазным методом из стехиометрических смесей соответствующих оксидов РЗЭ и оксидов молибдена MoO_2 и MoO_3 . Прокаливание проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при 50 мТорр и температуре 1000 °C 24 часа с дальнейшим перетиранием, прессованием и последующим отжигом при 1050 °C в течение 48 ч. Окисление образцов проводили на воздухе в температурном диапазоне от 500 до 1200 °C на протяжении 6 – 24 ч.

1.6.3 Синтез золь-гель методом.

Золь-гель метод _ ЭТО технология получения материалов с определенными химическими И физико-механическими свойствами, состоящая из получения золя и перевода его в гель. После получения геля проводится его термическая обработка для удаления диспергирующей среды и получения готового материала. Несмотря на то, что сведений о получении молибдатов редкоземельных элементов Ln₅Mo₃O_{16+δ} по золь-гель технологии в литературе не обнаружено, данный метод широко используется для синтеза молибдатов других составов.

Например, в работе [54] шеелитоподобные молибдаты CaLa₂(MoO₄)₄ были получены с использованием метода Печини [55]. Сначала, растворением в азотной кислоте оксида РЗЭ был получен раствор соответствующего нитрата. Затем был приготовлен раствор парамолибдата аммония, лимонной кислоты и этиленгликоля в дистиллированной воде. Далее к этому раствору добавлялось необходимое количество раствора

La(NO₃)₃. Полученный раствор нагревали до температуры от 80 до 120 °C при интенсивном перемешивании. В процессе нагревания образовывался гель, который после упаривания избыточного количества растворителя отожгли в печи при температуре 900 °C в течение нескольких часов.

Аналогично в работе [56] был получен среднетемпературный твердый электролит La₂Mo₂O₉. В качестве исходных компонентов были использованы оксиды лантана La₂O₃ и молибдена MoO₂, которые растворялись в горячей азотной кислоте и добавлением пероксида водорода в случае оксида молибдена. Растворы смешивались, добавлялись лимонная кислота, этиленгликоль для образования геля. Полученный прекурсор высушивался и прокаливался при 700 °C в течение 3 ч.

Твердые растворы на основе молибдата кадмия-иттрия CdY₄. $_{4x}Eu_{4x}Mo_3O_{16}$ с флюоритоподобной структурой синтезированы золь-гель методом [57]. Сначала нитрат кадмия и парамолибдат аммония растворяли в воде при 80 °C и pH \approx 7. Оксиды редкоземельных элементов растворяли в растворе азотной кислоты. Этилендиаминтетраацетат добавляли к раствору нитратов. После, добавляли этиленгликоль и лимонную кислоту для полимеризации. При нагревании раствора до 100 °C образовывался гель. Наноразмерный продукт синтезировали нагреванием сухих прекурсоров при 800 °C в течение 5 часов.

Таким образом, типичный процесс золь-гель синтеза состоит из нескольких стадий:

- 1. раздельное приготовление растворов, содержащих молибден и редкоземельный элемент (а также щелочной или щелочноземельный);
- 2. комплексообразование катионов хелатирующим агентом (лимонная кислота, ЭДТА и др.);
- 3. смешивание растворов хелатов;
- 4. добавление связывающего компонента (поливиниловый спирт, этиленгликоль, глицерин);
- 5. упаривание с образованием геля;

6. разложение геля и получение конечного продукта.

Несмотря на то, что стадии золь-гель технологии стандартны для большинства соединений, количества органических веществ, условия образования геля, температуры разложения необходимо устанавливать отдельно для каждого состава.

1.6.4 Кристаллизация из раствора в расплаве

Раствор-расплавный метод позволяет провести кристаллизацию сложных многокомпонентных система на воздухе при температуре, существенно меньшей, чем температура плавления кристаллизуемого вещества. Успешное использование раствор-расплавного метода определяется в основном подбором растворителя. Таким методом было монокристаллов соединений Ln₅Mo₃O_{16+δ} для получено большинство структурного анализа. В работе [43] темно-фиолетовые прозрачные монокристаллы Nd₅Mo₃O₁₆ были выращены в корундовых тиглях путем спонтанной кристаллизации из раствора системы Nd₂O₃-MoO₃, содержащей избыток оксида молибдена. Максимальная температура расплава составляла 1200 °С, а скорость охлаждения 2 °С/мин.

Аналогично были получены монокристаллы, модифицированные кальцием [58], ванадием [45], свинцом [42].

В качестве высокотемпературного растворителя так же могут использоваться галогениды щелочных металлов. В работе [37] выращены монокристаллы $Ce_{4.918(3)}Mo_3O_{16}$, $Pr_{4.880(3)}Mo_3O_{16}$, $Nd_{4.910(3)}Mo_3O_{16}$, и $Sm_{4.952(3)}Mo_3O_{16}$ из расплава хлорида цезия. Для синтеза использовались 2 ммоль MoO_3 , 0.5 ммоль порошка металлического молибдена, 1 ммоль Ln_2O_3 (Ln = Pr, Nd, or Sm) или 2 ммоль CeO_2 и десятикратный избыток CsCl (высушенный при 260 °C в течение 24 ч). Шихту помещали в кварцевую трубку длиной 8 дюймов и диаметром 0,5 дюйма. Трубка вакуумировалась до давления 10^{-4} торр и запаивалась в метан-кислородной горелке. Трубка нагревалась до температуры 900 °C со скоростью 15 °/мин., выдерживалась

на протяжении 48 ч и охлаждалась до 450 °C со скоростью 6 °/ч. После этого печь выключалась и остужалась до комнатной температуры. Хлоридный расплав растворялся при ультразвуковой обработке. Кристаллы отделялись с помощью вакуумного фильтрования с выходом 67–73% по редкоземельному элементу.

С использованием галогенидов металлов в качестве растворителя могут быть молибдаты РЗЭ синтезированы также замещенные с флюоритоподобной структурой. В работе [51] получены монокристаллы молибдата иттрия, модифицированного кадмием. Выращивание монокристаллов состава CdLn₄Mo₃O₁₆ имеет определенные трудности в связи с термическим разложением при температуре около 1473 К. Кроме того, в случае CdY₄Mo₃O₁₆, дифференциально-термический анализ показал наличие обратимого термического разложения при полностью 1315 K. Эти результаты привели авторов к установлению максимальной температуры синтеза 1273 К.

В результате экспериментов был выбран расплав 4CdO – 8CdCl₂ для 1 моль CdY₄Mo₃O₁₆. Монокристаллы были получены только при следующих условиях. Золотой тигель со смесью, заключали в герметичную кварцевую трубку с низким вакуумом. Пары оксида и хлорида кадмия вступают в реакцию с верхней части трубки, образуя рыхлый хлоросиликат кадмия, который повреждает кварцевую трубку, в результате чего происходит устранение избыточного расплава. В тигле образовывались кристаллы размером в несколько десятых миллиметра.

Выводы по разделу. Несмотря на многообразие методов получения молибдатов редкоземельных элементов, наиболее распространенным является твердофазный метод синтеза. Он более приемлем для систематических исследований изоморфных замещений. Твердофазный метод позволяет большие требует получить количества продукта, не использования дополнительного оборудования и реактивов. Недостатками метода являются термодинамического сложность В достижении равновесия, невысокая

гомогенность продукта и невозможность получения продукта заданной морфологии. Золь-гель технология может быть использована для получения частиц с определенной морфологией при более низкой температуре, однако, требует адаптации методики для каждого состава.

1.7. Изоморфные замещения во флюоритоподобных молибдатах.

Изоморфные замещения во флюоритоподобных молибдатах в настоящее время изучены недостаточно. В работе [50] описан ряд соединений $Me(2+)Ln_4Mo_3O_{16}$ и $Me(1+)Ln_4Mo_3O_{15}F$ с флюоритоподобной структурой, которые можно рассматривать как модифицированные молибдаты $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, полученные путем замещений:

$$\begin{split} Ln^{3+} + 1/2 \ O^{2-} & \to Me^{2+} + V_i \\ Ln^{3+} + 3/2 \ O^{2-} & \to Me^{1+} + F^- + 1/2 \ V_i. \end{split}$$

Примечательно, что кубические флюоритоподобные соединения, содержащие одно- и двухвалентые элементы, существуют для молибдатов тех РЗЭ, которые сами соединений с такой структурой не образуют. Аналогичные соединения синтезированы Н.Ф. Федоровым [59].

Путем изоморфных замещений РЗЭ на литий и кислорода на фтор получены твердые растворы $Li_xLn_{5-x}Mo_3O_{16.5-1.5x}F_x$ (Ln = La, Pr, Nd) с областями существования флюоритоподобной фазы для молибдата лантана $0.8 \le x \le 1.4$, празеодима $0.4 \le x \le 1$, неодима $0.6 \le x \le 1$, подобные кубическому соединению Nd₅Mo₃O₁₆ [60].

Образование непрерывного ряда твердых растворов флюоритоподобных молибдатов лантана и европия, модифицированных натрием и фтором аналогичных [60] описано в [61]. Зависимость параметра элементарной ячейки в системе NaLa_{4-4x}Eu_{4x}Mo₃O₁₅F является нелинейной и разделена на два участка, предположительно, ввиду расположения европия во втором положении кристаллической решетки при большей или меньшей его концентрации.

Систематическое изучение изоморфных замещений в подрешетке молибдена восстановленных фаз представлено в работах [62, 63].

Согласно [62] смешанные молибдато-вольфраматы были получены при нагревании в вакууме соответствующих оксидных смесей при температуре от 1000 до 1600 °C. Для систем с Се, Pr, Nd, полученных при 1400 °C предел замещения может доходить примерно до 3/2 с сохранением структуры с пространственной группой Pn3n. При x = 3/2 структура меняется, и неизвестно, представляет ли она собой смесь молибдато-вольфраматов или замещение продолжается в другой низкосимметричной структуре.

Для молибдатов Sm, Eu, Gd, Tb, полученных при 1550 °C замещение происходит намного сложнее. Для самария величина х может достигать значений, близких к 1 (Sm₅Mo₂WO₁₆). Отметим также, что окисление этого кубического соединения при 300 °C на воздухе не вносит изменений в структуру, как и для Nd₅Mo₃O₁₆. При этом авторы наблюдали незначительные изменения параметра ячейки. В случае соединений Eu и Gd, авторы приняли формулу Ln₇Mo₄O₂₂ и максимальное значение x = 1(Ln₇Mo₃WO₂₂), что соответствует замещению 25 мол.%.

Изоморфное замещение в молибдате лантана отличается от молибдатов церия, празеодима и неодима. Продукты имеют структуру Pn3n при x < 0.5 $(La_5Mo_{2.5}W_{0.5}O_{16})$. В диапазоне 0,5 < x < 1 при температуре 1500 °C появляются дополнительных рефлексов низкой несколько очень интенсивности. Вероятно, реакция остается незавершенной или происходит небольшое разложение. Параметр ячейки незначительно возрастает, что свидетельствует о продолжении замещения. При х = 1,25 кубическая фаза начинает исчезать, и рентгенограмма усложняется, что явно отличает лантан от ближайших соседей (Ce, Pr, Nd). Термомагнитный анализ твердых растворов на основе молибдата лантана подтверждает, что именно Mo⁶⁺ замешается на W^{6+} .

В работе [63] исследовано замещение молибдена на ниобий, тантал и вольфрам в кубических молибдатах $Ln_5Mo_3O_{16}$ и $Ln_7Mo_4O_{22}$ (Ln = La - Gd).

Установлено, что возможно замещение большей части молибдена в степени окисления +5 ниобием и только части молибдена +6 вольфрамом.

Максимальная доля ниобия, которая может быть введена без изменения кубической решетки, заметно больше для соединений La, Ce, Pr и Nd, чем для молибдатов Sm, Eu, Gd. Тантал заменяет ион Mo⁶⁺ в меньших количествах, чем ниобий. Предел замещения молибдена вольфрамом больше для соединений церия, празеодима и неодима, чем для соединений лантана и самария. Для лантаноидов между европием и тербием сложность замещения постепенно возрастает. Термомагнитное исследование соединений лантана показало отсутствие ионов W⁵⁺.

В [45] раствор-расплавным методом выращены монокристаллы $Nd_5Mo_{3-x}V_xO_{16-\delta}$, (x = 0,10 или 0,24), и исследована их структура. В работе [64] один из трех атомов молибдена в структуре $La_5Mo_3O_{16+\delta}$ был заменен ниобием. Было высказано предположение, что эта замена привела к образованию нового соединения $La_5NbMo_2O_{16}$ в системе $La_2O_3 - MoO_3 - Nb_2O_5$, которое можно представить, как твердый раствор в системе $La_5Nb_xMo_{3-x}O_{16}$ на основе восстановленного молибдата лантана $La_5Mo_3O_{16}$.

Изоморфные замещения молибдена на вольфрам, ниобий и ванадий в молибдате неодима, полученном на воздухе, изучены в работе [65]. Установлено, что при температурах синтеза 1100 – 1400°C образуются твердые растворы с флюоритоподобной структурой для вольфрама x < 0,9, ниобия x < 2, ванадия x < 1. Модифицирование приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки в случае всех элементов, несмотря на больший ионный радиус и меньшую поляризуемость иона W^{6+} ($r_i = 0,42$ Å к.ч. = 4) по сравнению с Mo^{6+} ($r_i = 0,41$ Å к.ч. = 4).

В работе [57] получены твердые растворы состава $CdY_{4-4x}Eu_{4x}Mo_3O_{16}$ (x = 0,05 – 0,6), которые кристаллизуются в пространственной группе Pn-3n. Их можно рассматривать, как результат замещения одного атома иттрия на кадмий в молибдате $Y_5Mo_3O_{16}$ с дальнейшим изовалентным замещением иттрия на европий. Данные твердые растворы являются люминофорами с

широкими переходами от O²⁻ к Mo⁶⁺, которые имеют большое красное смещение с увеличением содержания Eu³⁺. Результаты свидетельствуют о потенциальной возможности применения данных твердых растворов, как люминофоров для белых светодиодов.

Отдельные твердые растворы молибдатов РЗЭ с флюоритоподобной структурой, содержащие двухвалентные элементы, описаны в работе [53]. Авторы утверждают, что молибдаты составов PbLa₄Mo₃O₁₆, PbPr₄Mo₃O₁₆, PbSm₄Mo₃O₁₆, CdLa₄Mo₃O₁₆, CdNd₄Mo₃O₁₆, CdSm₄Mo₃O₁₆, CdEu₄Mo₃O₁₆, CdTm₄Mo₃O₁₆; а также PbLa_{3-x}Nd_xMo₃O₁₆, где x = 0, 1, 2, 3, 4 являются однофазными с флюоритоподобной структурой. Однако на всех приведенных в работе рентгенограммах наблюдаются рефлексы низкой интенсивности, которые не могут быть описаны в данной пространственной группе, что предполагает более низкий предел замещения РЗЭ на двухзарядный катион, чем в составах MeLn₄Mo₃O₁₆.

Выводы по разделу. Исследования изоморфизма в молибдатах редкоземельных элементов с флюоритоподобной структурой касаются в основном замещений молибдена и лантанидов на элементы с меньшим зарядом. Изовалентные замещения неодима в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ}, насколько нам известно, в настоящее время не изучены.

1.8 Проводимость в молибдатах РЗЭ

В соединениях со структурой типа флюорита высокая ионная проводимость обычно проявляется ввиду наличия вакансий или дефектов включения. Ионная проводимость может быть увеличена путем модифицирования гетеровалентными как, ионами, например, В стабилизированном иттрием оксиде циркония, где проводимость по кислороду имеет вакансионный механизм. Напротив, в твердых растворах Са_{1-х}Y_xF_{2+х} или Pb_{1-x}Bi_xF_{2+х} проводимость по ионам фтора происходит благодаря наличию дополнительных межузельных ионов фтора [66].

Впервые высокая ионная проводимость по кислороду в соединениях Ln₅Mo₃O_{16+δ} обнаружена в 1989 г. [41]. В данной работе исследованы молибдаты лантана, празеодима, неодима, самария и гадолиния. Было обнаружено, что для восстановленных образцов характерна смешанная электронно-ионная проводимость, а для окисленных – чисто ионная.

При нагревании восстановленных составов проводимость растет до определенной температуры, характер проводимости является полупроводниковыми n-типа. При определенной температуре проводимость резко падает, в связи с процессом окисления Mo⁺⁵ → Mo⁺⁶. Это приводит к исчезновению электронной составляющей проводимости и увеличению содержания кислорода В структуре, что подтверждается данными термогравиметрии. Дальнейший рост проводимости связан с передвижением ионов кислорода. Совпадение характера проводимости для восстановленного образца на воздухе и в инертной атмосфере до процесса окисления подтверждает электронный ТИП проводимости И устойчивость восстановленной фазы. После окисления температурная зависимость проводимости восстановленного образца на воздухе аналогична окисленному образцу. На рис. 3 приведена температурная зависимсть проводимости для молибдата лантана [41].



Рис. 3. Проводимость La₅Mo₃O₁₆: 1 – восстановленный образец на воздухе, 2 – восстановленный образец в атмосфере азота, 3 – окисленный образец на воздухе, 4 – восстановленный образец в атмосфере He/5% H₂[41].



Рис. 4. Температурная зависимость проводимости окисленного состава Nd₅Mo₃O_{16+x} в следующих режимах: 1 – нагревание в атмосфере азота, 2 – охлаждение в атмосфере азота, 3 – нагревание на воздухе, 4 – охлаждение на воздухе [41].
Также в работе [38] проведено исследование проводимости молибдата неодима при нагревании и охлаждении в различных атмосферах. Так, нагревание в инертной атмосфере приводит к потере кислорода из структуры и восстановлению образца. При дальнейшем нагревании на воздухе зависимость проводимости имеет немонотонный характер, связанный с процессом окисления, и аналогична восстановленному молибдату лантана. Последующее охлаждение приводит к линейному снижению проводимости в координатах Аррениуса.

Частотная зависимость импеданса для поликристаллического образца молибдата неодима Nd₁₄Mo₈O₄₅ (47 мол. % Nd₂O₃) имеет диэлектрическую аномалию, которая, как предполагают авторы, возникает при сегнетоэлектрическом или антисегнетоэлектрическом фазовом переходе при 650-700 °С [39]. Однако точный механизм перехода не предлагается. Объемная проводимость этого материала довольно высока, около 10⁻² См /см 800°C. особенности при Основные структурные рассматриваемого соединения и низкая энергия активации по аналогии с известными флюоритоподобными фазами, такими как Bi₂O₃ [67, 68] или легированный ZrO₂ [69, 70] свидетельствуют, что это соединение является анионным проводником.

Согласно [40] флюоритоподобные молибдаты имеют смешанную кислород-ионную и электронную проводимость в диапазоне давлений кислорода $10^{-5} - 0,5$ атм при 700–950 °C. Электронный вклад в проводимость изменяется с давлением кислорода как (P_{O_2})^{-1/4}, а ионный вклад практически постоянен. При снижении температуры электронная составляющая снижается с постепенным переходом проводимости в чисто ионный режим. Числа переноса ионов на воздухе достигают примерно 0,9 при 700 °C. Также, как и в работе [41] утверждается, что ионная проводимость в молибдатах $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ связана с миграцией избыточных ионов кислорода (δ) по октаэдрическим междоузлиям во флюоритоподобной структуре.

В [71] исследованы твердые растворы на основе La₅Mo₃O_{16+х} модифицированные церием и торием. Данные соединения получены в вакууме и затем окислены при 560 °C в течение одного дня на воздухе или 2-3 дня в атмосфере кислорода. Авторы предполагают, что в восстановленных образцах кислород занимает все тетраэдрические пустоты в плотнейшей кубической упаковке катионов, а окисленные содержат дополнительные два атома кислорода на элементарную ячейку, которые располагаются в октаэдрических пустотах. Этот дополнительный кислород приводит к увеличению параметра элементарной ячейки и вносит вклад в кислород-ионную проводимость.

Исходя из данных спектров комплексного импеданса, в общую проводимость вносят вклад объемное сопротивление зерен и сопротивление электрод – электролит. Электронная составляющая для полностью окисленных образцов отсутствует, что подтверждается их диамагнитным поведением. Согласно XANES-спектроскопии, средняя степень окисления церия составляет ~+3,7, что может вносить электронный вклад в общую проводимость.

Максимальная проводимость наблюдается для составов, содержащих 1 мол. % модифицирующего элемента. С дальнейшим увеличением содержания церия проводимость снижется.

Выводы по разделу. Проводность соединения $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ является преимущественно ионной в атмосфере воздуха в широком диапазоне температур. Предполагается, что высокая проводимость молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ обусловлена движением ионов кислорода по октаэдрическим пустотам. Введение четырехзарядных ионов церия и тория приводят к увеличению проводимости в молибдате лантана $La_5Mo_3O_{16+\delta}$, изоструктурном $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Получение молибдатов редкоземельных элементов

Характеристика и подготовка исходных веществ. Для синтеза использовали реактивы:

Оксиды редкоземельных элементов с содержанием основного вещества не менее 99,9 % – Nd₂O₃, La₂O₃, Pr₆O₁₁, CeO₂, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃, Y₂O₃, Sc₂O₃, a также Bi₂O₃ (x.ч.), PbO (x.ч.), (NH₃)₆Mo₇O₂₄ (ч.д.а).

Исходные реактивы перед взвешиванием прокаливали: оксиды РЗЭ при 1000 °C 1 ч, оксиды висмута, свинца и молибдена при 500 °C 2 ч. После прокаливания реактивы охлаждали в эксикаторе. Взвешивание образцов проводили на электронных весах Radwag WPS 60/180/c/2 с погрешностью $\pm 0,0002$ г.

2.1.1 Твердофазный метод синтеза.

Молибдаты состава Nd_{5-x}R_xMo₃O₁₆₊₈, где (R – La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb) синтезировали твердофазным методом из стехиометрических смесей оксидов. В системе Nd_{5-x}R_xMo₃O₁₆₊₈ (R = Ce, Lu, Sc, Bi) количество замещающего элемента составляло x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.3; 0.5; 0.7; 1,0, в остальных системах x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.3; 0.5; 0.7; 1,0, в остальных системах x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.3; 0.5; 0.7; 1; 2; 3; 4; 5. Масса навески образца составляет 1,0000 г. Шихту гомогенизировали в агатовой ступке в течение 30 минут с добавлением этилового спирта, прокаливали на воздухе при 500 °C в течение 10 ч для связывания MoO₃ и предотвращения его возгонки, при 800 °C в течение 20 ч с промежуточной гомогенизацией. Далее из порошков прессовали таблетки диаметром 8 мм с добавлением 5% раствора поливинилового спирта. Заготовки высушивали при 75-120 °C, для удаления спирта прокаливали 1 ч при температуре 300 °C и 3 ч при 500 °C, затем при 1050 °C до постоянства фазового состава, который достигался после прокаливания в течение 20 ч. Охлаждение образцов проводили вместе с печью.

2.1.2. Золь-гель синтез

Оксиды РЗЭ растворяли в небольшом избытке азотной кислоты, оксид молибдена – в холодном растворе аммиака с концентрацией 25%. К полученным растворам, содержащим РЗЭ и молибден, добавляли лимонную кислоту в мольном соотношении 2:1 по отношению к содержанию металлов. Растворы сливали вместе, величину рН выдерживали в диапазоне 3 – 4. К полученным растворам при нагревании и перемешивании добавляли этиленгликоль и мочевину в соотношениях 1:1 и 1:10 к количеству вещества лимонной кислоты. Растворы упаривали и выдерживали в течение суток для получения прозрачного вязкого геля. Гель высушивался при ≈ 80 °C и помещался в разогретую до 500 °C муфельную печь, где происходило разложение с выделением большого количества газов и многократным увеличением объема.

2.1.3 Получение керамики.

Для получения керамики из порошков молибдатов РЗЭ прессовали заготовки диаметром 0,80 см с добавлением 5% раствора поливинилового спирта. Заготовки высушивали при 75-120 °C для удаления спирта и прокаливали 1 ч при температуре 300°C и 3 ч при 500 °C для разложения и удаления органического связующего. Спекали керамику при температуре 1100°C в течении 20 ч. Относительная плотность полученной керамики составляла около 90%.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах ДРОН – 2, ДРОН – 3 (СиКα-излучение, Ni-фільтр). Скорость вращения счетчика составляла 1 град./мин. Фазовый состав определяли с помощью программы Match! (Crystal Impact) и баз данных PDF-2 (ICDD) и COD «Crystallography Open Database». Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом

полнопрофильного анализа дифрактограмм методом Ле Бейла в программе FULLPROF.2k [72] с графическим интерфейсом WinPLOTR [73]. Зависимости праметров элементарных ячеек от состава апроксимировались прямыми с помощью метода наименьшых квадратов.

2.2.2 Уточнение кристаллической структуры.

Кристаллическую структуру уточняли методом Ритвельда, используя массив данных, полученный на дифрактометрах ДРОН – 3 (в интервале углов от 10 до 140° 2Θ, шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05° и 3 сек), Rigaku Ultima IV (СиКα-излучение, Ni-фильтр с шагом сканирования 0,02 ° и скоростью 0,3 °/мин) и EMPYREAN (PANalytical) (СоКα-излучение, Fe-фильтр).

2.2.3 Дифракция нейтронов высокого разрешения.

Прецизионное исследование было кристаллической структуры выполнено методом дифракции нейтронов с использованием Фурьедифрактометра высокого разрешения (HRFD) [74, 75]. HRFD – это времяпролетный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2М (г. Дубна) с относительно большой (~21,131 м) длиной пути от замедлителя до детектора и чрезвычайно высоким разрешением ($\Delta d / d \approx 0,001$), которое практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl}. Нейтронограммы высокого разрешения записывали с помощью детекторов, расположенных под углами рассеяния ± 152 ° в диапазоне межплоскостных расстояний от 0,6 до 3,6 Å. Эффективная ширина импульса составляла ≈ 10 мкс. Экспериментальная времяпролетная нейтронограмма была рассчитана методом полнопрофильного анализа Ритвельда [76] с использованием программного пакета FullProf и встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния.

Для исследования методом дифракции нейтронов образцы готовили в виде цилиндров диаметром 7 мм, высотой примерно 20 мм и массой около

10 г. Образец помещался в ванадиевый образцедержатель, время съемки составляло около 2 ч.

2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологии поверхности и размера зерен образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония). Распределение элементов по поверхности поликристаллов и установление элементного состава выполняли с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Состав определялся на глубину образца до 3 мкм по не менее чем 20 фрагментам 10 зерен. Различие в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 2 %, что допустимо для данного метода анализа в подобных системах.

2.2.5 ИК-спектроскопия

Исследование методом ИК-спектроскопии образцов, предварительно спрессованных с KBr, (в соотношении 1:600) под давлением 700 МПа, проводили на спектрометрах Perkin-Elmer, TENSOR 27 (Bruker Optics) в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см-1.

2.2.6 Мессбауэровская спектроскопия

Исследование европий-содержащих твердых растворов методом мессбауэровской спектроскопии проводили в геометрии на поглощение в режиме постоянных ускорений на спектрометре MS1104Em при комнатной температуре. Источник ¹⁵¹Sm в матрице SmF₃ использовался в качестве источника гамма-излучения. Спектр калибровался на EuF₃.

2.2.7 Измерение электропроводности

Полное электрическое сопротивление керамических образцов молибдатов определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 двухэлектродным методом при переменном токе на частоте 1 кГц в

диапазоне температур 300 – 700 °C с шагом 20 °C и выдержкой при каждой температуре до установления постоянных значений сопротивления. Из полученных зависимостей рассчитывали энергию активации для прямолинейных участков по тангенсу угла наклона регрессионных прямых.

Спектры комплексного импеданса получали с использованием прецизионного виртуального измерителя-анализатора параметров импеданса 2В-1 (ФГБУН «Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова» РАН). Амплитуда возбуждающего сигнала составляла 50 мВ, диапазон частот 50 Гц–1 МГц, время измерения одной точки 5 с.

2.2.8 Термический анализ

Синхронный термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500D (при нагревании до 850 °C) и совмещенном термическом анализаторе STA PT1600, Linseis (при нагревании до 1100 °C) со скоростью нагрева 10 °C/мин.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Золь-гель синтез и исследование молибдата Nd5M03O16+8

Молибдат неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ}, а также некоторые твердые растворы на его основе, получены золь-гель синтезом методом Печини. Данный метод выбран ввиду возможности нивелировать различные кислотно-основные свойста молибдена и РЗЭ в растворе за счет образования комплексов катионов элементов с лимонной кислотой.

ИК-спектры полимерного прекурсора молибдата неодима показаны на рис. 5. На спектре видна широкая полоса при 3450 см⁻¹, относящаяся к одиночному мостиковому колебанию группы ОН. Также наблюдаются деформационные О – Н или валентные С – О колебания (1383 см⁻¹), валентные колебания связи С – О (1236 см⁻¹ и 1076 см⁻¹). Интенсивная полоса поглощения при 1718 см⁻¹ связана с модой валентных колебаний С=О для сложноэфирных групп. Эти группы образуются во время этерификации между лимонной кислотой и полиэтиленгликолем. Полоса при 1614 см⁻¹ возникает из-за колебаний группы СОО⁻. Это также может указывать на присутствие хелатного сложного эфира.



Рис. 5. ИК-спектр полимерного прекурсора молибдата неодима.

На рис. 6. приведены кривые термогравиметрического и дифференциально-термического анализа органического прекурсора. Полная потеря массы при нагревании до 800 °C составила 79,2%.



Рис. 6. Кривые дифференциально-термического и термогравиметрического анализа разложения прекурсора молибдата неодима.

Эндотермические эффекты на кривой ДТА при 64 и 133 °С и соответствующая им убыль массы связаны с потерей летучих компонентов из полимера. Это согласуется с результатами дифференциального термогравиметрического анализа в работе [77].

Эффект при 260 °С обусловлен разложением цитратов металлов. При данной температуре наблюдается значительная потеря массы. Дальнейшие интенсивные экзотермические эффекты от 516 до 680 °С могут быть отнесены к разложению и выгоранию органических компонентов, а также образованию молибдата неодима. Разложение органического прекурсора подобным образом происходит, как и в работе [78].

Согласно данным рентгенофазового анализа после разложения геля при 500 °C образуется рентгеноаморфный продукт (рис. 7.). После прокаливания при 700 °C на дифрактограммах присутствуют рефлексы фазы со структурой флюорита. Значительное уширение рефлексов вызвано малым размером частиц.



Рис. 7. Дифрактограммы молибдата неодима (1 – 500 °C, 2 – 700 °C, 3 – 900 °C).

Морфологию поверхности частиц после пиролиза при 700 °С изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Большая скорость увеличения объема вязкого геля способствует формированию тонких пластин, связанных в трехмерную пенообразную структуру (рис. 8.).



Рис. 8. Микрофотография прекурсора после разложения.

Согласно микрофотографии, полученной с помощью просвечивающей электронной микроскопии, морфология продукта пиролиза после 700 °C определяется образующейся при разложении прекурсора микроструктурой. Частицы молибдата неодима имеют форму пластинок размерами больше 1 мкм и толщиной 1 – 3 нм (рис. 9.).



Рис. 9. Микрофотография молибдата неодима после прокаливания при 700°С.

Повышение температуры прокаливания до 900 °C увеличивает кристалличность продукта, что приводит к появлению на рентгенограмме сверхструктурных рефлексов малой интенсивности, соответствующих пространственной группе P n-3n. Известно, что для молибдена в молибдатах редкоземельных элементов возможно образование полиэдров с большими координационными числами, чем в тетраэдре [79, 80]. Это может привести к статистическому распределению атомов молибдена по катионным позициям флюорита и, соответственно, к отсутствию сверхструктурных рефлексов. Для установления кислородного окружения атомов молибдена в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ}, полученном золь-гель методом, после прокаливания при 700 °C было проведено исследование методом ИК-спектроскопии.

Согласно полученным результатам, для молибдата неодима, прокаленного при 700 °C, спектры поглощения аналогичны спектрам для образца, прокаленного при 900 °C, и свидетельствуют о формировании тетраэдрического окружения ионов молибдена при 700 °C (рис. 10.). ИК-спектры молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, полученном золь-гель методом, после прокаливания при 900 °C подобны спектрам для молибдата неодима и твердых растворов на его основе, полученных твердофазным синтезом [81].



Рис. 10. ИК-спектры молибдата неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ}. 1 – 700 °C, 2 –900 °C.

Керамику получали одноосным прессованием порошка, образующегося после прокаливания при 700 °C, и последующим спеканием при температуре 1100 °C в течение 12 ч. Микрофотография керамики приведена на рисунке 6. Использование наноразмерного порошка позволяет получить плотный керамический образец с размером зерен около 100 мкм (рис. 11.). Относительная плотность керамики составиляет 96 %.



Рис. 11. Микрофотография скола керамики в режиме обратно рассеяных электронов.

Кристаллическую структуру молибдата неодима после прокаливания при 1100 °С изучали методом Фурье-дифрактометрии нейтронов высокого разрешения в температурном диапазоне 300 – 700 К в воздушной среде (рис. 12.).



Рис. 12. Нейтронограммы молибдата неодима в диапазоне температур 300 – 700 К.

В качестве начальной модели для уточнения использовали структуру CdY₄Mo₃O₁₆ [51]. Все наблюдаемые рефлексы соответствуют пространственной группе Pn-3n (рис. 13.). Заселенности позиций при уточнении были фиксированными, тепловые параметры рассчитывались в изотропном приближении.



Рис. 13. Нейтронный дифракционный спектр молибдата неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ} при 300 К.

Уточненные координаты атомов, тепловые параметры и факторы достоверности приведены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты уточнения структуры молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ при различных температурах. Положения атомов: Nd1 (x, 0.25, 0.25), Nd2 (0, 0, 0), Mo (0, 0.75, 0.25), O1 (x, y, z), O2 (x, x, x).

	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K
Nd1 (12e)					
х	0.00867(3)	0.00934(3)	0.00933(3)	0.00957(3)	0.00905(3)
B _{iso}	0.88(4)	0.86(4)	0.88(5)	1.24(6)	1.36(6)
Nd2 (8c)					
Biso	1.53(10)	1.58(10)	1.71(11)	1.91(12)	2.15(12)
Mo (12d)					
Biso	1.64(6)	1.74(6)	1.97(8)	2.17(8)	2.48(9)
O1 (48i)					
Х	0.0833 (2)	0.0821 (2)	0.0813 (2)	0.0815 (3)	0.0811 (3)
У	0.17567(17)	0.17522(18)	0.1761(2)	0.1767(2)	0.1773(3)
Z	0.63532(14)	0.63502(14)	0.63537(15)	0.63489(16)	0.63446(17)
B _{iso}	2.057(35)	2.145(35)	2.448(41)	2.88(5)	3.20(5)
O2 (16f)					
Х	0.1194(2)	0.1199(2)	0.1196(2)	0.1191(3)	0.1194(3)
B _{iso}	1.15(4)	1.18(4)	1.28(5)	1.56(5)	1.74(5)
R _p	5.93	3.99	4.74	4.60	3.62
R_{wp}	4.06	3.28	3.64	3.53	2.88
R _{exp}	3.03	2.46	2.65	2.60	2.21
R _B	9.24	9.64	9.40	10.1	9.80
R_{f}	12.3	11.5	12.0	16.4	19.0
χ^2	1.80	1.78	1.89	1.84	1.70

С увеличением температуры изотропные тепловые параметры увеличиваются, причем наибольшее увеличение наблюдается для атома кислорода в положении 48*i*.

Рассчитанные по уточненным координатам атомов межатомные расстояния при различных температурах приведены в таблице 7.

Таблица	7.	Межатомные	расстояния	В	молибдате	неодима
Nd ₅ Mo ₃ O _{16+δ} (Å	.)					

Т, К	Nd1-O1	Nd1-O2	Nd2-O1	Nd2-O2	Mo-O1
300	2.563(3)	2.377(3)	2.611(2)	2.285(2)	1.774(2)
400	2.582(3)	2.372(3)	2.607(2)	2.295(2)	1.777(19)
500	2.591(3)	2.377(3)	2.616(2)	2.292(2)	1.777(19)
600	2.589(3)	2.382(4)	2.622(3)	2.285(3)	1.776(2)
700	2.587(3)	2.386(4)	2.626(3)	2.293(3)	1.776(19)

Согласно полученным данным, межатомные расстояния изменяются нелинейно. Так, до температуры 500 К увеличиваются расстояния Nd1-O1 и Nd2-O2, а после 500 К – Nd1-O2 и Nd2-O1. Вероятно, это связано с напряженностью координационных полиэдров и наличием групп MoO₄ с более прочной связью металл – кислород. Расстояния Mo-O1 практически не изменяются при повышении температуры.

Зависимость параметра ячейки *а* флюоритоподобной структуры от температуры в изученном диапазоне является линейной (рис. 14). Это свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в изученном температурном интервале.



Рис. 14. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки Nd₅Mo₃O_{16+δ}.

По тангенсу угла наклона прямой, полученной аппроксимацией экспериментальных данных, определен коэффициент температурного расширения молибдата неодима, составляющий 1,26(3)·10⁻⁵ K⁻¹.

3.2 Твердофазный синтез Nd5-xLnxMo3O16+6

Для изучения изоморфных замещений неодима на другие элементы в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ} выбран твердофазный метод синтеза, так как он не требует использования дополнительных реагентов, оборудования и более подходит для систематических исследований.

3.2.1 Система Nd5-xLaxMo3O16+δ

В системе Nd_{5-x}La_xMo₃O_{16+δ} после прокаливания при 1050 °C кубическая флюоритоподобная фаза существует до x = 3 (рис. 15) [82]. При $x \ge 0.7$ примесной фазой является фаза со структурой La₂MoO₆, а при $x \ge 1$ на рентгенограммах возникают рефлексы, относящиеся к фазе со структурой La₂Mo₂O₉. Однофазными являются образцы с содержанием лантана $x \le 0.5$.



Рис. 15. Рентгенограммы образцов системы $Nd_{5-x}La_xMo_3O_{16+\delta}$. (а – фаза La_2MoO_{6} , b – фаза $La_2Mo_2O_9$).

Параметры ячеек в однофазной области (до x=0.7) возрастают, что обусловлено большим ионным радиусом лантана по сравнению с неодимом (рис. 16).



Рис. 16. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава для системы Nd_{5-x}La_xMo₃O_{16+δ}.

Для установления предела замещения неодима лантаном был использован метод «исчезающей фазы». Зависимость интенсивности рефлексов (2 1 3) и (2 0 0) фазы La₂MoO₆ от состава приведена на рис. 17. Полученное значение предела замещения составляет $x \approx 0,61$.



Рис. 17. Концентрационная зависимость интенсивности рефлексов (2 1 3) и (200) фазы La₂MoO₆.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, замещение неодима лантаном не приводит к изменению характера спектра и положения полос поглощения (рис. 18). Это свидетельствует о сохранении кислородного окружения молибдена при образовании твердых растворов.



Рис. 18. ИК-спектры образцов системы Nd_{5-x}La_xMo₃O_{16+δ}.

Уточнение кристаллической структуры некоторых образцов системы проводили методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции (рис. 19) и фурье-дифрактометрии нейтронов высокого разрешения (рис. 20).



Рис. 19. Экспериментальная и рассчитанная рентгенограммы, а также их разность образца состава Nd_{4,7}La_{0,3}Mo₃O_{16+δ}.



Рис. 20. Экспериментальная и рассчитанная нейтронограммы, а также их разность образца состава Nd_{4.5}La_{0.5}Mo₃O_{16+δ}.

Достоверно рассчитать расположение модифицирующего иона по позициям Ln1 и Ln2 не удалось, поэтому для расчета использовалось статистическое распределение.

Рассчитанные межатомные расстояния по уточненным координатам атомов приведены в таблице 8. Согласно приведенным результатам, введение лантана приводит к некоторому увеличению межатомных расстояний Ln1 – O.

Результаты элементного анализа демонстрируют практическое отсутствие возгонки оксида молибдена и изменений состава образцов в процессе синтеза (табл. 9).

1 1	5 X 5 X 5 - 101	0.		
	X = 0 (NPD)	X = 0,3	X = 0,5	X = 0,5 (NPD)
Ln1 – O1	2,56(3)	2.57(4)	2.593(17)	2.5834(12)
Ln1 – O2	2,377(3)	2.35(3)	2.353(2)	2.3626(15)
Ln2-O1	2,611(2)	2.61(4)	2.64(2)	2.6069(9)
Ln2-O2	2,285(2)	2.33(3)	2.308(3)	2.3083(13)
Mo-O1	1,774(2)	1.79(3)	1.78(2)	1.7876(9)
	R _B : 5.93	R _B : 9.79	R _B : 10.9	R _B : 16.5
	R _f : 4.06	R _f : 18.2	R _f : 16.0	R _f : 8.78
Факторы	R _p : 3.03	R _p : 8.31	R _p : 8.44	R _p : 3.22
достоверности	R _{wp} : 9.24	R _{wp} : 10.7	R _{wp} : 10.9	R _{wp} : 2.05
	R _{exp} : 12.3	R _{exp} : 9.31	R _{exp} : 9.03	R _{exp} : 1.48
	χ ² : 1.80	χ ² : 1.33	χ ² : 1.46	χ ² : 1.90

Таблица 8. Некоторые средние межатомные расстояния (Å) в твердых растворах Nd_{5-x}La_xMo₃O_{16+δ.}

Таблица 9. Элементный состав образца Nd_{4.5}La_{0.5}Mo₃O_{16+δ}

Элемент	Вычислен, ат.%	Эксперимент., ат.%
Nd	18.78	18.8(2)
La	2.08	2.1(2)
Мо	12.50	13.2(4)
0	66.67	65.9(25)

Изображение поверхности образцов в характеристическом рентгеновском излучении показывает, что распределение элементов по поверхности равномерно и соответствует однородному образцу (рис. 21).



Рис. 21. Распределение элементов по поверхности образца $Nd_{4.5}La_{0.5}Mo_3O_{16+\delta}$ (a – Nd, L_{α_1} ; b – La, L_{α_1} ; c – Mo, L_{α_1} ; d – O, K_{α_1}).

На рис. 22 приведена температурная зависимость удельной электропроводности при частоте сигнала 1кГц.



Рис. 22. Температурная зависимость электропроводности образцов системы $Nd_{5-x}La_xMo_3O_{16+\delta}$ ($\blacksquare - x = 0$; $\bullet - x = 0,3$; $\blacktriangle - x = 0,5$; $\blacktriangledown - x = 0,7$).

Температурная зависимость проводимости для всех составов является практически линейной в координатах Аррениуса. Введение лантана значительно увеличивает электропроводность образцов, особенно в области низких температур. Для образца состава Nd_{4,3}La_{0,7}Mo₃O_{16+δ} наблюдается два линейных участка, что связано с двухфазностью образца.

Изменение удельной электропроводности в системе Nd_{5-x}La_xMo₃O_{16+δ} в зависимости от состава обусловлено введением ионов лантана и симбатно увеличению параметра ячейки флюоритоподобной структуры (рис. 23).



Рис. 23. Концентрационная зависимость проводимости (■ – 700 °C; • – 600 °C; ▲ – 500 °C).

Рост электропроводности при вхождении в структуру больших по размеру катионов лантана является следствием увеличения размеров междоузлий, по которым, согласно [41], могут перемещаться ионы кислорода, обеспечивающие анионную проводимость.

Энергия активации проводимости уменьшается с 1,1 эВ до 0,50 эВ при введении 2 мол. % лантана (рис. 24).



Рис. 24. Энергия активации проводимости системы Nd_{5-x}La_xMo₃O_{16+δ}.

С дальнейшим увеличением содержания лантана наблюдается увеличение энергии активации до 0,79 эВ. Увеличение проводимости в области низких температур при модифицировании лантаном связано с уменьшением энергии активации, поскольку предэкспоненциальный фактор меняется незначительно. Таким образом модифицирование не изменяет количество носителей заряда, а увеличивает их подвижность.

3.2.1 Система Nd5-xPbxMo3O16+δ

Методом рентгенофазового анализа системы $Nd_{5-x}Pb_xMo_3O_{16+\delta}$ однофазные образцы со структурой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ получены до x = 0.8 включительно (рис. 25). При более высоком содержании свинца в системе (x = 1.0 – 1.6) наблюдаются рефлексы второй фазы, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания свинца. Данная фаза представляет собой твердый раствор со структурой тетрагонального молибдата неодима Nd₂MoO₆, пространственная группа I-4₂m.



Рис. 25. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Pb_xMo₃O_{16+δ} после прокаливания при 1000 °C 10 ч.



Рис. 26. Зависимость интенсивности рефлекса (103) фазы со структурой Nd₂MoO₆.

Предел замещения неодима на свинец определен методом «исчезающей фазы» экстраполяцией абсолютной интенсивности рефлекса примесной фазы с наибольшей интенсивностью (hkl 103, при угле дифракции $\approx 27,3^{\circ} 2\Theta$), который составляет х ≈ 0.82 (рис. 26).

С помощью сканирующей электронной микроскопии были изучены микроструктура и элементный состав полученных составов. Согласно приведенной на рисунке 27 микрофотографии, керамика имеет глубокие разрывы и трещины, что согласуется с невысокой плотностью (≈ 85%). Сформировавшиеся кристаллиты не наблюдаются, что связано, вероятно, с образованием «подплава» при спекании.



Рис. 27. Микрофотография скола образца состава Nd_{4.2}Pb_{0.8}Mo₃O_{16+δ}.

Результаты микрозондового энергодисперсионного рентгенофлюорисцентного анализа приведены в таблице 10. Как видно из полученных данных, в условиях синтеза возгонка компонентов твердых растворов не происходит и состав соответствует заданному.

Элемент	Практ., ат.%	Теор., ат%
Nd	18.1	17.5
Pb	3.5	3.3
Мо	13.2	12.5
0	65.2	66.7

Таблица 10. Элементный состав образца Nd_{4.2}Pb_{0.8}Mo₃O_{16+6.}

Параметры элементарной ячейки полученных твердых растворов определены с помощью полнопрофильного анализа их дифрактограмм. На рис. 28 приведена зависимость параметра элементарной ячейки от состава системы. Перегиб на зависимостях соответствует пределам замещения определенным методом «исчезающей фазы».



Рис. 28. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов $Nd_{5-x}Pb_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}$.

Для уточнения структуры методом Ритвельда использован массив данных, полученных съемкой по точкам с шагом 0.05° 2Θ и экспозицией 3 с в диапазоне углов 10 – 140° 2Θ. Результат уточнения профиля дифрактограммы приведен на рис. 29.



Рис. 29. Уточнение структуры образца Nd_{4.2}Pb_{0.8}Mo₃O_{16+δ} методом Ритвельда.

Уточненные данные структуры образца Nd_{4.2}Pb_{0.8}Mo₃O_{16+δ} приведены в таблице 11. Как следует из полученных результатов свинец располагается по позициям Ln1 и Ln2 статистически, т.е. пропорционально кратности позиции, что расходится с приведенными в литературе данными. Согласно [52] атомы свинца преимущественно занимают положение 8с, так же, как и в работе [51] для соединения CdY₄Mo₃O₁₆ атомы кадмия полностью расположены в позиции Ln2. Кроме того, в недавней работе [42] положение для атомов свинца было найдено как пик на карте распределения электронной плотности позиции Ln2. Данные В указанных работах получены возле на монокристаллах, кроме того содержание свинца в исследованных составах ниже, чем в нашей работе, что может быть причиной различных результатов.

Атом	X	У	Z	Biso	Occ
Nd1	0.0088(7)	0.25	0.25	0.64(13)	9.6(3)
Pb1	0.0088(7)	0.25	0.25	0.64(13)	2.4(3)
Nd2	0	0	0	0.35(18)	6.4(3)
Pb2	0	0	0	0.35(18)	1.6(3)
Мо	0	0.75	0.25	1.5(2)	12
O2	0.128(3)	0.128(3)	0.128(3)	1.5(6)	16
01	0.414(3)	0.330(3)	0.855(3)	1.5(6)	46.9

Таблица 11. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенность позиций.

В таблице 12 приведены некоторые межатомные расстояния для состава $Nd_{4.2}Pb_{0.8}Mo_3O_{16+\delta}$ в сравнении с литературными данными. Введение свинца увеличивает межатомные расстояния Nd(Pb) - O в обоих положениях по сравнению с литературными данными как для незамещенного $Nd_5Mo_3O_{16}$, так и для состава с 2.6 мол% свинца.

Таблица 12. Некоторые межатомные расстояния в молибдатах с флюоритоподобной структурой, Å.

Расстояние	Nd5M03O16	$Nd_{4,87}Pb_{0.13}Mo_{3}O_{16}$	Nd5M03O16+8	$Nd_4 2Pb_{0.8}Mo_3O_{16+\delta}$	BVS
	[43]	[42]			
Nd(Pb)1 - O1	2,573(2)	2,575(2)	2,540(12)	2.65(3)	Nd 3.88(14)
Nd(Pb)1 - O2	2,369(1)	2,366(2)	2,353(11)	2.33(3)	Pb 3.59(9)
Nd(Pb)2 - O1	2,601(2)	2,601(2)	2,602(12)	2.66(3)	Nd 2.62(9)
Nd(Pb)2 - O2	2,287(1)	2,303(2)	2,333 (11)	2.46(3)	Pb 2.69(6)
Mo - O1	1,777(2)	1,780(2)	1,771(11)	1.75(3)	7.53(3)

Исследование системы $Nd_{5-x}Pb_xMo_3O_{16+\delta}$ методом ИК-спектроскопии показало, что введение свинца приводит к уменьшению числа полос поглощения тетраэдров MoO_4 (рис. 30). Также наблюдается сдвиг в коротковолновую область полос поглощения при 855 и 481 см⁻¹, и в

длинноволновую область колебаний при 770 см⁻¹. Возникновение полосы поглощения при 883 см⁻¹ связано с появлением примесной фазы.

Изучение электропроводности полученных составов показывает термоактивационный характер проводимости с двумя прямолинейными участками (рис. 31). Низкотемпературная область, вероятно, связана с примесной проводимостью. Высокотемпературная область соответствует собственной проводимости материала. Зависимость десятичного логарифма проводимости от обратной температуры для полученных образцов приведена на рисунке 31. Характер проводимости не изменяется при введении свинца для всего изученного диапазона составов. Снижение проводимости для образца с x=1 связано с появлением примесной фазы.



Рис. 30. Фрагменты ИК-спектров твердых растворов Nd_{5-x}Pb_xMo₃O_{16+δ}.



Рис. 31. Температурная зависимость проводимости образцов системы $Nd_{5-x}Pb_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}$. (1 – x=0, 2 – x=0,2, 3 – x=0,5, 4 – x= 1).

3.2.2 Система Nd_{5-x}Bi_xMo₃O_{16+δ}*

Методом рентгенофазового анализа показано, что введение висмута в молибдат неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ приводит к образованию твердых растворов в области составов x < 0,1 [83]. При x = 0,1 на дифрактограммах (рис. 32) появляются рефлексы фазы со структурой молибдата неодима типа Nd_2MoO_6 . Увеличение содержания висмута до x = 0,15 приводит к появлению рефлексов фазы со структурой $Nd_2(MoO_4)_3$. Индивидуальных фаз на основе соединений висмута не обнаружено, что свидетельствует о его изоморфном внедрении на места неодима в фазы Nd_2MoO_6 и $Nd_2(MoO_4)_3$.

^{*} При подготовке данного раздела диссертации использовалась статья автора:

Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И., Бережная Т.С., Заболотный А.А., Игнатов А.В. Изоморфное замещение неодима на висмут в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ} // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 12, С. 1359–1364.



Рис. 32. Дифрактограммы системы $Nd_{5-x}Bi_xMo_3O_{16+\delta}$ (a – Nd_2MoO_6 , b – $Nd_2(MoO_4)_3$, индексы *hkl* относятся к фазе $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$).

Смещение положения рефлексов в сторону меньших углов свидетельствует о том, что замещение неодима на висмут продолжается в многофазной области в данных соединениях.

Параметры элементарных ячеек для молибдатов неодима приведены в таблице 13. Как видно из приведенных данных, увеличение содержания висмута в системе приводит к увеличению параметра a фазы Nd₅Mo₃O_{16+δ}, параметра c фазы Nd₂MoO₆ и параметров a и c фазы Nd₂(MoO₄)₃. Увеличение параметров элементарных ячеек фаз на основе молибдатов неодима обусловлено замещением неодима висмутом, имеющим больший ионный радиус.

Для состава $Nd_{4,95}Bi_{0,05}Mo_3O_{16+\delta}$ проведено уточнение структуры методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции ($R_p = 8.07$, $R_{wp} = 10.5$, $R_{exp} = 9.37$, $R_B = 7.52$, $R_f = 16.0$, $\chi^2 = 1.26$). На рис. 33 приведены расчетная и экспериментальная дифрактограммы, а также их разность и положения рефлексов. Координаты атомов, полученные в результате уточнения, представлены в таблице 14.

	$Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$	Nd ₂ MoO ₆		Nd ₂ (MoO ₄) ₃	
	a, Å	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å
0	11,03916(16)	_	—	—	—
0,05	11,04157(2)	_	_	_	_
0,1	11,0374(8)	_	_	_	_
0,15	11,0360(7)	5,6534(5)	31,630(4)	—	—
0,3	11,0325(12)	5,6592(3)	31,645(4)	5,2972(5)	11,7076(11)
0,5	_	5,6594(5)	31,675(4)	5,2993(6)	11,7085(15)
0,7	—	5,6602(5)	31,711(4)	5,3034(6)	11,7117(15)
1	—	5,6597(5)	31,755(4)	5,3119(5)	11,7117(14)

Таблица. 13. Параметры элементарных ячеек фаз в системе Nd_{5-x}Bi_xMo₃O_{16+δ}



Рис. 33. Уточнение структуры методом Ритвельда. 1 – точки: экспериментальная дифрактограмма, линия: расчетная дифрактограмма; 2 – положения рефлексов; 3 – разность между экспериментальной и расчетной дифрактограммами.

Атом	Значение
Nd1 (12e)	
Х	0.0081(8)
O1 (48i)	
Х	0.589(4)
у	0.361(2)
Z	0.824(3)
O2 (16f)	
X	0.127(4)

Таблица 14. Координаты атомов для твердого раствора состава Nd_{4.95}Bi_{0.05}Mo₃O_{16+δ}

Рассчитанные по уточненным координатам атомов межатомным расстояния приведены в таблице 12. Введение висмута увеличивает межатомные расстояния катион – кислород в положении Nd2. Данный факт может свидетельствовать о размещении атомов висмута в этом положении.

Таблица 15. Некоторые межатомные расстояния для молибдата неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ} и твердого раствора Nd_{4.95}Bi_{0.05}Mo₃O_{16+δ}

R	$Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$	$Nd_{4,95}Bi_{0,05}Mo_{3}O_{16+\delta}$
Nd(Bi)1 - O1	2,56(3)	2,54(3)
Nd(Bi)1 - O2	2,377(3)	2,33(4)
Nd(Bi)2 - O1	2,611(2)	2,66(3)
Nd(Bi)2 - O2	2,285(2)	2,43(4)
Mo-O1	1,774(2)	1,77(3)

Особенностью системы $Nd_{5-x}Bi_xMo_3O_{16+\delta}$ является низкий предел замещения неодима на висмут (x \approx 0,05). Такое значение нельзя объяснить только различием в ионных радиусах (r_i(Nd⁺³) = 1,109Å, r_i(Bi⁺³) = 1,17Å для координационного числа 8), поскольку для системы с лантаном $Nd_{5-x}La_xMo_3O_{16+\delta}$, который имеет близкий к висмуту ионный радиус (r_i(La⁺³) = 1,16Å), предел замещения значительно больше (x \approx 0,6). Вероятно, в данном типе структуры неподеленная электронная пара висмута, входящего в структуру является стереохимически активной. Тогда, отсутствие места локализации неподеленной пары является лимитирующим фактором для изовалентного замещения неодима на висмут.

Сравнение с системой $Nd_{5-x}Pb_xMo_3O_{16+\delta}$ также подтверждает влияние $6s^2$ неподеленной электронной пары входящего в структуру иона на изоморфизм в данном соединении. Значительно больший ионный радиус свинца, по сравнению с неодимом, не препятствует образованию довольно широкой области твердых растворов. В таблице 13 приведены ионные радиусы и пределы замещения неодима в системах с лантаном [82], висмутом [83], свинцом [84] и стронцием [85].

Таблица 16. Пределы замещения в системах $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ (R = Bi, La, Pb, Sr)

	Bi	La	Pb	Sr
r _i , Å	1,17	1,16	1,29	1,26
Х	0,05	0,61	0,82	pprox 0,7

Как видно из приведенных данных, замещение неодима на двухзарядные катионы (свинец и стронций) с близкими ионными радиусами, но отличающимися наличием неподеленной электронной пары, приводит к образованию твердых растворов с близкими пределами замещения. При замещении неодима свинцом, неподеленная электронная пара размещается в вакансии на месте кислорода по схеме:

$$Nd^{+3} + O^{-2} \rightarrow Pb^{+2} + E_O$$
,

где E_O – неподеленная электронная пара свинца, локализованная в вакансии в позиции кислорода.

Однако, если сравнивать системы с висмутом и лантаном, то, несмотря на незначительную разницу в размерах ионов, ширина области гомогенности существенно отличается.
Изоморфное замещение неодима на лантан и празеодим в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ}, полученном в окислительных условиях, приводит к повышению проводимости с увеличением содержания модифицирующего элемента в системе [82]. Вероятно, улучшение проводимости обусловлено увеличением междоузельного пространства и, соответственно, подвижности ионов кислорода. Также, введение даже небольших количеств висмута в молибдат лантана La₂Mo₂O₉ приводит к существенному увеличению проводимости [86].

На рис. 34 приведена температурная зависимость удельной проводимости для однофазного твердого раствора состава Nd_{4,95}Bi_{0,05}Mo₃O_{16+δ} в сравнении с молибдатом неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ}.



Рис. 34 Зависимость удельной электропроводности от температуры $(\Box - Nd_5Mo_3O_{16+\delta}, \circ - Nd_{4,95}Bi_{0,05}Mo_3O_{16+\delta}).$

При модифицировании молибдата неодима висмутом на зависимости проводимости от температуры наблюдается перегиб при температуре 420 °C. Энергия активации проводимости для низкотемпературного участка

составляет 0,30 эВ, для высокотемпературного – 1,08 эВ. По сравнению с немодифицированным молибдатом неодима, допирование висмутом снижает энергию активации и приводит к уменьшению собственной проводимости.

3.2.3 Система Nd5-xCexM03O16+δ

В системе $Nd_{5-x}Ce_xMo_3O_{16+\delta}$ однофазные образцы с флюоритоподобной структурой получены до x=0,3 включительно [82]. При больших значениях х на дифрактограммах присутствуют также рефлексы оксида церия и фазы со структурой молибдата неодима $Nd_2(MoO_4)_3$ (рис. 35).



Рис. 35. Рентгенограммы образцов системы $Nd_{5-x}Ce_xMo_3O_{16}$. a – CeO₂, b – Nd₂Mo₃O₁₂.

Параметр элементарной ячейки уменьшается в пределах области гомогенности (рис. 36). Уменьшение параметра ячейки косвенно свидетельствует о вхождении церия в структуру молибдата неодима в виде иона Ce⁴⁺, который имеет меньший размер, чем неодим ($r_i(Ce^{4+}) = 0.97$ Å, $r_i(Ce^{3+}) = 1.143$ Å, $r_i(Nd^{3+}) = 1.109$ Å). Аналогичная зависимость наблюдалась

для церий-содержащих твердых растворов на основе молибдата лантана, полученных в восстановительных условиях [71].



Рис. 36. Зависимость параметра элементарной ячейки флюоритоподобной фазы в системе Nd_{5-x}Ce_xMo₃O_{16+δ}.

Исходя из степени окисления церия +4 компенсация заряда может происходить с изменением степени окисления молибдена:

$$Nd^{3+} + Mo^{6+} \rightarrow Ce^{4+} + Mo^{5+}.$$

Однако, сосуществование окислителя Ce⁴⁺ и восстановителя Mo⁵⁺ маловероятно. Кроме того, данная схема предполагает достаточно широкую область твердых растворов. Можно предположить схему замещения с компенсацией заряда, обусловленную расположением дополнительного кислорода в междоузельном пространстве:

$$Nd^{3+} + V_i \rightarrow Ce^{4+} + 1/2O_i^{2-}$$
,

где V_i – вакансия в междоузлии, O_i²⁻ – кислород в междоузлии. В таком случае, образование твердых растворов ограничивается возможностью расположения ионов кислорода в междоузлиях структуры.

75

Методом «исчезающей фазы» уточнен предел замещения неодима на церий по зависимости интенсивности рефлекса (111) фазы CeO_2 от состава системы $Nd_{5-x}Ce_xMo_3O_{16+\delta}$, составляющий х $\approx 0,33$ (рис. 37).



Рис. 37. Концентрационная зависимость интенсивности рефлекса (111) фазы СеО₂.

Элементный состав образца подтверждали энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (таблица 17).

Элемент	Теор., ат. %	Практ., ат. %
Nd	20.42	19.3(2)
Ce	0.42	0.3(2)
Мо	12.50	13.7(12)
0	66.67	65.7(37)

Таблица 17. Элементный состав образца Nd_{4.85}Ce_{0.15}Mo₃O_{16+δ}

Замещение неодима на четырехзарядный церий не приводит к изменению характера ИК-спектра. Положения полос поглощения также практически не изменяются (рис. 38).



Рис. 38. ИК-спектры образцов системы Nd_{5-x}Ce_xMo₃O_{16+δ}.

Уточнение структуры методом Ритвельда проводили с использованием данных дифракции нейтронов высокого разрешения. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры атомов (B_{iso}) и заполнение позиций (G) приведены в табл. 18. Параметр элементарной ячейки составляет 11,03678(20) Å, факторы достоверности – R_B: 10.4, R_f: 9.51, R_p: 3.00, R_{wp}: 1.91, R_{exp}: 1.57, χ²: 1.47.

	Х	у	Z	B _{iso}	G
Nd1	0,00990(11)	0,25	0,25	0,63(3)	12,00(19)
Ce1	0,00990(11)	0,25	0,25	0,63(3)	0,00(19)
Nd2	0	0	0	0,93(6)	7,60(19)
Ce2	0	0	0	0,93(6)	0,40(19)
Mo	0	0,75	0,25	1,263(29)	12
01	0,08539(8)	0,17361(7)	0,63586(6)	1,692(22)	47,51(13)
O2	0,12044(11)	0,12044(11)	0,12044(11)	0,805(17)	16

Таблица 18. Параметры кристаллической структуры Nd_{4,9}Ce_{0,1}Mo₃O_{16+δ}

В первую очередь уточнялись параметры фона по точкам с линейной интерполяцией, масштабный фактор, сдвиг ноля и профильные параметры. Заселенность позиций лантаноидов рассчитывали из условий сохранения состава и кратности позиций. Согласно уточнению, церий полностью занимает положение *8c*. После уточнялись тепловые параметры в анизотропном приближении (таблица 19).

Атом **B**₁₁ B_{22} **B**₃₃ B_{12} B_{13} B_{23} 13,8(0,7) 13,8(0,7) 0,0 0,0 0,0 Ln1 3,6(1,0) Ln2 -5,8(0,5)24,5(0,9)24,5(0,9) 24,5(0,9) -5,8(0,5)-5,8(0,5)Mo1 17,7(0,9) 17,7(0,9) 0,0 0,0 0,0 35,8(1,8) 01 34,7(0,9) 40,9(0,8) 34,6(0,7) -9,8(0,4)-1,7(0,6)13,8(0,6) **O**2 18,4(0,3) 18,4(0,3) 18,4(0,3) 4,1(0,5)4,1(0,5) 4,1(0,5)

Таблица 19. Анизотропные тепловые параметры $Nd_{4,9}Ce_{0,1}Mo_3O_{16+\delta}$

В таблице 20 приведены межатомные расстояния металл – кислород для первой координационной сферы рассчитанные исходя из уточненных координат атомов.

	X = 0	X = 0,1
Ln1 – O1	2,563(3)	2.5689(12)
Ln1 – O2	2,377(3)	2.3617(14)
Ln2 – O1	2,611(2)	2.6092(6)
Ln2 – O2	2,285(2)	2.3024(12)
Mo – O	1,774(2)	1.7849(9)

Таблица 20. Некоторые межатомные расстояния для состава Nd_{4.9}Ce_{0.1}Mo₃O_{16+δ}

Введение церия приводит к уменьшению межатомных расстояний Ln1 – O2 и Ln2 – O1 и некоторому увеличению расстояний Ln2 – O2, что можно объяснить расположением более высокозарядного церия с меньшим ионным радиусом в положении Ln2.

На рис. 39 приведены зависимости удельной электропроводности керамики состава Nd_{5-x}Ce_xMo₃O_{16+δ} от обратной температуры. Проводимость является термоактивационным процессом и является прямолинейной в координатах Аррениуса.



Рис. 39. Температурная зависимость проводимости образцов системы $Nd_{5-x}Ce_xMo_3O_{16+\delta}$ (■ – x = 0; • – x = 0,05; ▲ – x = 0,1; ▼ – x = 0,15).

Введение церия в минимальной концентрации (x=0,05) приводит к увеличению проводимости. Значительное увеличение наблюдается в области низких температур.

Энергии активации проводимости, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямых, приведены на рис. 40.



Рис. 40. Энергия активации проводимости образцов системы Nd_{5-x}Ce_xMo₃O_{16+δ}.

Как видно из приведенных данных, изоморфное замещение неодима на церий уже при x = 0,05 приводит к значительному уменьшению энергии активации проводимости. При увеличении содержания церия в пределах области гомогенности значение энергии активации немного увеличивается.

3.2.4 Система Nd5-хPrхM03O16+δ

На рентгенограммах образцов системы $Nd_{5-x}Pr_xMo_3O_{16+\delta}$ во всем интервале исследованных составов присутствуют только линии твердых растворов со структурой флюорита с удвоенным параметром элементарной ячейки (рис. 41). Образование непрерывного ряда твердых растворов объясняется близостью значений ионных радиусов Nd^{3+} (1,109 Å) и Pr^{3+} (1,126 Å). Разница составляет всего 0,017 Å или около 1,5%.



Рис. 41. Рентгенограммы образцов системы Nd_{5-x}Pr_xMo₃O_{16+δ}.

ИК-спектры соединений $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ идентичны (рис. 42). Наблюдается сдвиг полосы с 480 см⁻¹ до 472 см⁻¹.



Рис. 42. ИК-спектры молибдатов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}(1)$ и $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}(2)$.

Как видно из приведенной на рис. 43 зависимости, параметр элементарной ячейки увеличивается с увеличением содержания празеодима, что обусловлено его большим ионным радиусом по сравнению с неодимом (r_i (Nd⁺³) = 1.109 Å и r_i (Pr⁺³) = 1,126 Å). Некоторое отрицательное отклоненние от правила Вегарда может быть связано с преимущественным распределением празеодима по позициям кристаллической структуры.



Рис. 43. Параметры элементарной ячейки твердых растворов Nd_{5-x}Pr_xMo₃O_{16+δ}.

При уточнении кристаллической структуры подобных соединений различными авторами принимались некоторые предположения, основанные на усложнении исходной структуры. Авторы [48] предприняли попытку объяснить большие изотропные тепловые параметры для атомов празеодима в положении $\&lashi (1,32(16) \mbox{ Å}^2)$, приведенные в [36], расщеплением данной позиции. С другой стороны, в более поздней работе [37] указывается, что заселенность положения &lashi c значительно меньше единицы, что приводит к меньшим значениям тепловых параметров (1,1(1) $\mbox{ Å}^2$).

Согласно нашим данным, введение дополнительных позиций не приводит к улучшению уточнения. Как видно из представленных в таблице 21 данных, изоморфное замещение неодима на празеодим приводит к увеличению межатомных расстояний Ln1 – O2 и Ln2 – O1. Расстояния Ln1 – O1 и Ln2 – O2 изменяются в пределах погрешности вычисления.

Таблица 21. Некоторые кристаллические параметры твердых растворов Nd_{5-x}Pr_xMo₃O_{16+δ}

	x=0	x=2	x=4	x=5
a, Å	11,03487(6)	11,04989(5)	11,07335(8)	11,09480(6)
Occ (Ln2)	0.881(11)	0,903(11)	0,906(14)	0,926(9)
Occ (O2)	0,8712(14)	0,8899(12)	0,962(13)	0,944(19)
Ln1-01	2,567(3)	2,617(10)	2,616(12)	2,602(6)
Ln1 – O2	2,377(3)	2,360(10)	2,370(12)	2,384(6)
Ln2 - O1	2,611(2)	2,573(11)	2,642(12)	2,648(6)
Ln2 - O2	2,285(2)	2,295(10)	2,300(12)	2,306(6)
Mo - O2	1,774(2)	1,784(11)	1,770(12)	1,772(6)

На рис. 44. приведены зависимости удельной электропроводности керамики состава Nd_{5-x}Pr_xMo₃O_{16+δ} от обратной температуры. Проводимость является термоактивационным процессом и описывается уравнением прямой в координатах Аррениуса.

Концентрационная зависимость проводимости при температуре 700 °С не линейна и имеет максимум в диапазоне x = 3 – 4 содержания празеодима в

системе (рис. 45). Похожая зависимость наблюдалась для твердых растворов, содержащих свинец или кадмий [53]. По результатам линейной аппроксимации температурной зависимости проводимости были рассчитаны энергии активации (рис. 46).



Рис. 44. Температурная зависимость удельной электропроводности образцов системы Nd_{5-x}Pr_xMo₃O_{16+δ.}



Рис. 45. Зависимость удельной проводимости при 700 °C от состава системы $Nd_{5-x}Pr_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}$.



Рис. 46. Концентрационная зависимость энергии активации проводимости в системе Nd_{5-x}Pr_xMo₃O_{16+δ.}

Как видно на рис. 46 на зависимости энергии активации проводимости в системе $Nd_{5-x}Pr_xMo_3O_{16+\delta}$ наблюдается максимум в области состава с x = 1. В области системы с более высокм содержанием празеодима энергия активации линейно уменьшается, что может быть связано с увеличением междоузельного пространства и облегчением миграции ионов кислорода.

3.2.5 Система Nd5-хSmxM03O16+δ

При изучении замещения неодима на самарий [81] были получены образцы в системе $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$, результаты исследования которых методом рентгенофазового анализа представлены на рис. 47. Следует отметить, что рефлексы кубической флюоритоподобной фазы со структурой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ присутствует на дифрактограммах образцов в области $x \le 3,5$, при этом образцы составов $x \le 2,7$ являются однофазными, а на дифрактограмме образца x = 3,5 пристутсвуют также рефлексы моноклинной фазы со структурой Sm_2MoO_6 (пр. гр. С 2/с). В области x > 3.0 на рентегнограммах обнаруживаются только рефлексы моноклинной структуры.



Рис. 47. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ}, 1050 °C, 24 ч.

Протекание замещения неодима самарием подтверждается изменением параметра элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы, который линейно уменьшается в пределах области существования твердых растворов на основе Nd₅Mo₃O_{16+δ} (рис. 48), что связано с различием в размерах замещающихся структурных единиц ($r_i(Nd^{3+}) = 1,109$ Å, $r_i(Sm^{3+}) = 1,079$ Å).



Рис. 48. Зависимость параметра ячейки от состава системы Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ}, 1050 °C, 24 ч.

Уточнение величины предела замещения в системе $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ проводилось методом «исчезающей фазы» по зависимости абсолютной интенсивности рефлекса (0 2 0) фазы структуры Sm_2MoO_6 от состава (x). Экстраполяция полученной линейной зависимости к оси абсции (рис. 49) дает величину предела замещения неодима на самарий x = 2,73.



Рис. 49. Зависимость интенсивности рефлекса (020) фазы со структурой Sm_2MoO_6 от состава системы $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$.

Замещение неодима на самарий в структуре Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ} не приводит к изменению характера ИК-спектра (рис. 50), однако при этом можно отметить тенденцию к смещению полос колебаний связей в молибдатанионах в сторону больших волновых чисел.



Рис. 50. Фрагметы ИК-спектров твердых растворов $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$. 1 – x =0, 2 – x = 1, 3 – x = 2.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца состава x = 2 показали (таблица 22) удовлетворительное для данного метода анализа соответствие между рассчитанным и экспериментально определенным составом образца, что свидетельствует об отсутсвии возгонки оксида молибдена во время синтеза.

Номер фрагмента образца	Sm	Мо	0	Nd
1	8.20	13.06	66.62	12.10
2	8.23	12.78	67.34	11.65
3	8.05	13.06	66.61	12.71
4	8.46	13.04	66.73	11.77
Среднее	8.26	12.99	66.70	12.06
Вычислено	8.33	12.50	66.66	12.50
Разность	0.07	0.49	0.04	0.40

Таблица 22. Содержание элементов (% ат.) в образце Nd₃Sm₂Mo₃O₁₆

Об образовании однородного образца свидетельствуют данные его полученные элементного состава И изображения поверхности, В характеристическом рентгеновском излучении (рис. 51). Как видно, элементы химические равномерно распределены по поверхности, a наблюдаемая неравномерность связана с ее рельефом.



Рис. 51. Микрофотография образца Nd₃Sm₂Mo₃O_{16+δ} и распределение элементов по его поверхности: (а) молибден, (б) кислород, (с) самарий, (d) неодим.

Уточненные методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции параметры кристаллической структуры некоторых твердых растворов в системе Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ} приведены в таблице 23.

Таблица 23. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенность позиций для твердых растворов

a) $Nd_{4,5}Sm_{0,5}Mo_{3}O_{16+\delta}$

Атом	X	у	Ζ	B _{iso}	Occ
Ln1	0,00852(19)	0,25000	0,25000	0,402(24)	12
Ln2	0.00000	0.00000	0.00000	0,19(6)	8
Мо	0.00000	0.75000	0.25000	1.49(7)	12
01	0.5880(10)	0.3616(6)	0.8261(9)	1.56(15)	46.8(2)
02	0.1250(11)	0.1250(11)	0.1250(11)	1.56(15)	16

Bragg R-factor: 3.85, Rf-factor 4.68, Rp: 8.42, Rwp: 12.4, Rexp: 8.27, χ²: 2.23

б) Nd₄Sm₁Mo₃O_{16+ δ}

Атом	X	У	Ζ	B _{iso}	Occ
Ln1	0.00792(19)	0.25000	0.25000	0.471(23)	12
Ln2	0.00000	0.00000	0.00000	0.31(6)	8
Mo	0.00000	0.75000	0.25000	1.55(6)	12
01	0.5868(9)	0.3623(6)	0.8261(8)	1.4(3)	47.1(8)
02	0.1265(10)	0.1265(10)	0.1265(10)	1.4(3)	16

Bragg R-factor: 4.36, Rf-factor 4.58, Rp: 8.41, Rwp: 12.4, Rexp: 8.06, χ²: 2.37

в) Nd_{3,5}Sm_{1,5}Mo₃O_{16+δ}

Атом	X	у	Ζ	B _{iso}	Occ
Ln1	0.00790(22)	0.25000	0.25000	0.36(3)	12
Ln2	0.00000	0.00000	0.00000	0.24 (8)	8
Мо	0.00000	0.75000	0.25000	1.72(8)	12
01	0.5881(11)	0.3626(7)	0.8255(10)	2.5(4)	47.1(8)
02	0.1202(13)	0.1202(13)	0.1202(13)	2.5(4)	16

Bragg R-factor: 4.68, Rf-factor 4.58, Rp: 9.40, Rwp: 13.6, Rexp: 8.34, χ²: 2.64

Для первой координационной сферы катионов по уточненным значениям координат атомов рассчитывались величины межатомных расстояний, зависимость которых от состава твердого раствора приведена на рис. 52. Как видно из рис. увеличение степени замещения приводит к различному изменению межатомных расстояний Ln – О в полиэдрах Ln1 и Ln2. Для координационного полиэдра Ln1 наблюдается тенденция к уменьшению межатомных расстояний, в то время как, расстояния Ln2 – O2 возрастают.



Рис. 52. Зависимость межатомных расстояний от состава системы $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ (1: Ln1 – O1, 2: Ln1 – O2, 3: Ln2 – O1, 4: Ln2 – O2).

Результаты исследования образеца состава Nd₃Sm₂Mo₃O_{16+δ} методом дифференциального термического анализа при нагревании со скоростью 10°С/мин в воздушной атмосфере представлены на рис. 53. Охлаждение образца проходило вместе с печью.



Рис. 53. Дифференциальный термический анализ образца Nd₃Sm₂Mo₃O_{16+δ}.

На кривой ДТА при нагревании наблюдаются два эндотермических эффекта при 1025 °C и 1065 °C. На кривой охлаждения присутствует только один экзотермический эффект при 1034 °C. Первый тепловой эффект на кривой нагрева соответствует фазовому переходу твердого раствора из моноклинной структуры в кубическую. Второй эффект, по-видимому, обусловлен переходом структуры образца в новую фазу. Для определения ее природы проведена закалка в жидком азоте образца состава Nd₄Sm₁Mo₃O_{16+δ} от температуры 1100 °C. В результате закалки цвет образца измененился с тёмно-зелёного на синий.

Кристаллическая структура закаленного образца исследовалась методом рентгенофазового анализа порошка с уточнением структуры по алгоритму Ритвельда. На рис. 54 приведены экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы, а также их разность и положения рефлексов.

Кристаллическая структура полученного после закалки образца твердого раствора описана в пространственной группе Pn-3n с параметром ячейки а = 11,01911(9) Å. Как видно из данных в табл. 24, по сравнению с незакаленным образцом такого же состава после закалки наблюдается существенное

92

уменьшение расстояний Ln(1) – O(1) и увеличение длин связей в тетраэдре MoO₄.



Рис. 54. Дифрактограмма образца Nd₄Sm₁Mo₃O_{16+δ} после закалки.

Таблица 24. Некоторые межатомные расстояния в твердом растворе Nd₄Sm₁Mo₃O_{16+δ} после закалки в сравнении с незакаленным образцом и молибдатом неодима.

Расстояния	Закалка	Без закалки	$Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$
Ln(1)–O(1) x4	2.459(19)	2.552(8)	2.56(3)
Ln(1)–O(2) x4	2.34(2)	2.326(11)	2.377(3)
Ln(2)–O(1) x2	2.621(18)	2.625(8)	2.611(2)
Ln(2)–O(2) x6	2.40(2)	2.414(11)	2.285(2)
Mo-O(1) x4	1.840(18)	1.774(9)	1.774(2)

Изменение межатомных расстояний образца после закалки $Nd_4Sm_1Mo_3O_{16+\delta}$ подтверждаются результатами исследования методом ИКспектроскопии. Спектр образца, после прокаливания при температуре 950 °С 55) подобен молибдатов (рис. спектрам моноклинных Ln_2MoO_6 кристаллизующихся в пространственной группе С2/с [87-89]. После прокаливания при температуре 1050 °C ИК-спектр образца аналогичен спектру соединения Nd₅Mo₃O_{16+δ} с кубической структурой. На ИК-спектре закаленного образца наблюдается перераспределение интенсивности полос поглощения, которое обусловлено искажением координационного окружения молибдена.

1065 °C Таким образом, фазовый переход при температуре сопровождается смещением атомов кислорода в кристаллической структуре, следствием которого является искажение окружения катионов. Обобщая реультаты PΦA ИК-спектроскопии можно предположить И схему превращений тведых растворов на основе молибдата неодима:

монокл. → кубич. ↔ кубич. высокотемпературная,

согласно которой при синтезе сначала образуется моноклинная фаза со структурой Sm_2MoO_6 , которая при повышении температуры синтеза переходит в кубическую фазу типа $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, для которой наблюдается обратимый переход в ранее не описанную высокотемпературную фазу.



Рис. 55. Фрагменты ИК-спектров образца Nd₄Sm₁Mo₃O_{16+δ} после прокаливания при различных температурах и закалки.

Результаты изучения электрофизических свойств керамики в интервале температур 450 – 700 °C приведены в табл. 22 и на рис. 56. Как видно из приведенных данных, с увеличением содержания самария в твердом растворе наблюдается нелинейное изменение удельной электропроводности, которая сначала возрастает, достигая максимума при $x \approx 1$, а затем уменьшается (рис. 56). Величины энергии активации в области собственной проводимости изменяются в пределах от 0.74 до 1.1 eV (табл. 25), что согласуется с данными [10] для состава с x = 0 (около 1.0 eV), при этом состав, демонстрирующий максимальные значения проводимости, характеризуется наименьшей энергией активации.

Таблица 25. Удельная электропроводность (σ, mScm⁻¹) и энергия активации (E_a, eV) образцов системы Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ.}

T. °C	Значение х											
1, 0	()	0,	05	0,	10	0,	15	-	1		2
	σ	Ea	σ	Ea	σ	Ea	σ	Ea	Σ	Ea	σ	Ea
450	0.06		0.05		0.08		0.10		0.28		0.13	
500	0.16		0.14		0.21		0.24		0.58		0.30	
550	0.39	11	0.37	1 10	0.58	0.89	0.60	0 94	1.20	0 74	0.73	0.83
600	0.82	1.1	0.94	1.10	1.29	0.07	1.38	0.51	2.27	0.71	1.49	0.05
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	

Приведенное на рис. 49 изменение удельной проводимости подобно зависимости данной величины от состава для свинец- и кадмий-содержащих молибдатов редкоземельных элементов [53].



Рис. 56. Концентрационная зависимость удельной проводимости системы Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ.}

Следует отметить, что при изоморфном изовалентном замещении не образуются новые носители заряда, поэтому нелинейное изменение электропроводности образцов Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ} может объясняться возникновением дефектов кристаллической решетки, концентрация которых достигает максимума в середине области гомогенности твердых растворов [6].

3.2.6 Система Nd5-xEuxMo3O16+δ

При замещении неодима на европий фазообразование в образцах $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$ аналогично системе $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ и характеризуется достаточно широкой областью образования однофазных твердых растворов на основе молибдата неодима с кубической структурой. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 57), на дифрактограммах образцов в области $x \le 2$ наблюдаются рефлексы фазы с кубической структурой. Образец с x = 2 содержит также рефлексы незначительной интенсивности моноклинной фазы со структурой Ln_2MoO_6 . В области составов $x \ge 3$ на дифрактограммах

наблюдаются только рефлексы моноклинной фазы. Таким образом, подобно молибдату Sm₅Mo₃O_{16+δ}, молибдат европия Eu₅Mo₃O_{16+δ} кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой C2/c.



Рис. 57. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Eu_xMo₃O_{16+δ} после прокаливания при 1050 °C 20 ч.

Концентрационная зависимость параметра элементарной кубической ячейки представлена на рис. 58, закономерное уменьшение которого в ряду твердых растворов до x = 1,7 коррелирует с возрастанием содержания меньшего по размеру модифицирующего иона Eu^{3+} . ($r_i(Eu^{+3}) = 1,066$ Å, $r_i(Nd^{+3}) = 1,109$ Å, к.ч. = 8). В области $1,7 \le x \le 2$ изменение параметра ячейки кубической фазы лежит в пределах точности его определения.



Рис. 58. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава для системы Nd_{5-x}Eu_xMo₃O_{16+δ}.

На основании зависимости изменения параметра ячейки от состава предел замещения неодима на европий в системе $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$ составляет $x \approx 1,7$.

Согласно представленной на рис. 59 микрофотографии средний размер частиц составляет примерно 2,5мкм. На EDX-спектрах не обнаружено полос химических элементов, которые не входят в предполагаемый состав образца. Химические элементы равномерно распределены по поверхности частиц (рис. 60), что подтверждает образование однородного образца.



Рис. 59. Микрофотография и EDX-спектр образца Nd_{4.5}Eu_{0.5}Mo₃O_{16+δ}.



Рис. 60 Распределение элементов по поверхности образца Nd_{4.5}Eu_{0.5}Mo₃O_{16+δ}. а – микрофотография образца, b – кислород, с – европий, d – неодим, е – молибден.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поликристаллического образца (таблица 26) показывают соответстие между теоритическим и экспериментально определенным содержанием химических элементов.

Элемент	Вычисл., ат. %	Найдено, ат. %
Nd	18.78	18.7(2)
Eu	2.08	2.1(2)
Мо	12.50	12.4(7)
О	66.67	66.8(31)

Таблица 26. Элементный состав образца Nd_{4.5}Eu_{0.5}Mo₃O_{16+δ}

При уточнении структуры методом Ритвельда по данным рентгеновской дифрации поликристаллического образца Nd₄EuMo₃O_{16+δ} определены координаты атомов и заселенность позиций (табл. 27).

99

				Заселенн	Кратность
Атом	X	Y	Z.	ость	позиций
Nd(1)	0.0084(2)	0.25	0.25	12	12
Eu(1)	0.0084(2)	0.25	0.25	0	12
Nd(2)	0	0	0	4	8
Eu(2)	0	0	0	4	0
Мо	0	0.75	0	12	12
O(1)	0.5810(12)	0.3629(7)	0.8300(11)	48	48
O(2)	0.1181(11)	0.1181(11)	0.1181(11)	16	16

Таблица 27. Координаты атомов и заселенности позиций в структуре твердого раствора Nd₄EuMo₃O_{16+δ}.

Уточнение структуры показало, что положение Ln(1) заселяют атомы неодима (Bragg R-factor = 5.34, Rf-factor = 6.26, Rp = 4.72, Rwp = 6.19, Rexp = 2.76, $\chi^2 = 5.03$). Размещение в данном положении атомов Nd³⁺, обладающих большим ионным радиусом и поляризуемостью, обеспечивает возможность существенного искажения их электронной плотности. Атомы европия располагаются в положении Ln(2), однако, расчет распределения по позициям атомов элементов с близкими порядковыми номерами имеет большую погрешность вследствие близости величин их рассеивающих факторов, поэтому вполне возможно, что часть атомов европия может размещаться и в положении Ln(1). На это косвенно указывает уменьшение межатомных расстояний Ln(1) - O(1) (таблица 28). При этом наблюдается координационного полиэдра Ln(1), поскольку искажение возрастает расстояние Ln(1) - O(2). Заселение меньшим по размеру европием положения Ln(2) сопровождается уменьшением межатомных расстояний Ln(2) - O.

Расстояния	Nd ₅ Mo ₃ O ₁₆	$Nd_4EuMo_3O_{16+\delta}$
Ln(1)–O(2) x4	2,377(3)	2,282(11)
Ln(1)–O(1) x4	2,567(3)	2,608(11)
Ln(2)–O(2) x2	2,283(2)	2,252(11)
Ln(2)–O(1) x6	2,615(2)	2,564(12)
Mo-O(1) x4	1,768(2)	1,765(11)

Таблица 28. Некоторые межатомные расстояния в структуре Nd₄EuMo₃O_{16+δ}

Несмотря на результаты уточнения кристаллической структуры твердых растворов на основе молибдата неодима, вопрос о распределении ионов редкоземельных элементов по позициям кристаллической структуры остается открытым, поскольку расчет распределения ионов РЗЭ при уточнении структуры методом Ритвельда с использованием дифракционных данных затруднен ввиду близости атомных номеров РЗЭ. Получение более точных результатов дифракцией нейтронов не представляется возможным ввиду высоких значений сечения захвата тепловых нейтронов ядрами европия. Поэтому твердые растворы Nd_{5-x}Eu_xMo₃O_{16+δ} исследованы методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах европия.

Полученные мессбауэровские спектры (рис. 61) хорошо описываются двумя синглетами, каждый из которых можно связать с кристаллографической позицией, в которой распологаются ионы европия, а площади компонент пропорциональны их концентрации.

101



Рис. 61. Мессбауэровские спектры образцов системы Nd_{5-x}Eu_xMo₃O_{16+δ}.

Как видно из представленных в табл. 29 данных, полученных математической обработкой спектров, конпоненты с большими значениями изомерного сдвига имеют значительно большую интенсивность, что говорит 0 размещении европия преимущественно В одном положении кристаллической структуры. Увеличение содержания европия в системе приводит к уменьшению значений изомерного сдвига, что означает увеличение электронной плотности на его ионах и, соответственно, уменьшение степени ионности связи Eu – О. Соотношение количества модифицирующего элемента в позициях кристаллической решетки является постоянным, поскольку отношение площадей компонент практически не зависит от состава системы.

Методом дифференциального термического анализа установлено, что для европий-содержащих твердых растворов характерна та же последовательность фазовых переходов, что и для ранее описанной системы с самарием. При нагревании твердых растворов Nd_{5-x}Eu_xMo₃O_{16+δ} с моноклинной структурой, полученных прокаливанием при температуре 800°C, эндоэффект при 1023°C соответствует

102

переходу в кубическую фазу, а обратимый эффект при 1052°С – в неизвестную высокотемпературную фазу (рис. 62). Следует отметить меньшую интенсивность термических эффектров Nd₄Eu₁Mo₃O_{16+δ}.по сравнению с твердым раствором Nd₃Sm₂Mo₃O_{16+δ}.

Состав (x) Компонента $\delta \pm 0.02$, mm/s $\Gamma \pm 0.02$, mm/s A±1, % 1.72 **S**1 -0.07 82 0.3 S2 -1.65 1.72 18 **S**1 -0.1 1.82 84 0.5 **S**2 -1.91 1.82 16 **S**1 -0.11 1.90 86 0.7 **S**2 -1.99 1.90 14 **S**1 -0.12 1.96 85 1.0 S2 -1.94 1.96 15 **S**1 -0.11 2.05 85 1.3 S2 1.85 2.05 15

Таблица 29. Параметры мессбауэровских спектров 151 Eu образцов системы $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$.

δ – изомерный сдвиг, Г – ширина на полувысоте, А – площадь пика.



Рис. 62. Кривые ДТА твердого раствора состава $Nd_4Eu_1Mo_3O_{16+\delta}$

Для образцов с кубической структурой исследовано влияние степени замещения неодима европием на электрофизические свойства. На рис. 63 приведена логарифмическая зависимость удельной электропроводности от обратной температуры. Проводимость носит термоактивационный характер и спрямляется в аррениусовских координатах в области 400 – 700 °C.



Рис. 63. Температурная зависимость удельной проводимости образцов системы Nd_{5-x}Eu_xMo₃O_{16+δ}.

Для модифицированных образцов характерно наличие локального максимума в интервале температур 300 - 400 °C, причем, он наиболее выражен для образца с x=1. В высокотемпературной области зависимость носит прямолинейный характер с близкими по значению энергиями активации $\approx 1,09\pm0,03$ эВ.

Поскольку появление максимума на зависимости lgo от температуры не характерно для незамещенного молибдата неодима, исследована диэлектрическая проницаемость образца состава Nd₄EuMo₃O_{16+δ} (рис. 64).

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при различных частотах характеризуется максимумом в диапазоне 300-350 °C, который возрастает с уменьшением частоты измеряющего поля.



Рис. 64. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образца Nd₄EuMo₃O_{16+δ} при различных частотах.

С увеличением частоты измерительного поля наблюдается небольшой сдвиг максимума диэлектрической проницаекмости в область более высоких температур, размытие и значительное уменьшение ее значения. В области температур 500 – 700 °C наблюдается значительный рост диэлектрической проницаемости, связанный с ослаблением межатомных взаимодействий и увеличением подвижности ионов, который характерен для ионных проводников.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε, измеренные на частоте f=1 kHz в цикле нагревания-охлаждения, представлены на рис. 65. При первом цикле нагрева наблюдается максимум при температуре 340°С. При охлаждении пик на зависимости исчезает и наблюдается монотонное падение значений диэлектрической проницаемости. При повторном нагреве, который проводился сразу после охлаждения образца до комнатной температуры, диэлектрические максимумы не регистрируются и зависимость є(Т) подобна кривой, полученной при охлаждении в первом цикле измерений.

105

Подобное изменение диэлектрической проницаемости ранее наблюдалось на монокристаллах соединений Pb_2MoO_5 [90] и $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$ [91], что объяснялось образованием – распадом полярных комплексов, формирование которых связано с кулоновским взаимодействием между заряженными точечными дефектами. Авторы [90] предполагают, что подобные аномалии в молибдате свинца обусловлены вкладом поляронных комплексов (MoO_4)³⁻, которые могут образовываться при взаимодействии электронных дефектов с ионами молибдена в узлах кристаллической решетки.



Рис. 65 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца состава Nd₄EuMo₃O₁₆₊₈. Стрелками показан ход температуры, красным цветом выделен второй цикл нагрева.

Еще одним возможным объяснением аномалий в электрофизических свойствах является внедрение воды в кристаллическую структуру молибдатов, что может приводить к появлению протонной проводимости. При первом цикле нагрева-охлаждения удаляется вода и связанная с ее присутствием протонная составляющая проводимости.

3.2.7 Система Nd5-xGdxM03O16+8

При изучении замещения неодима на гадолиний В системе $Nd_{5-x}Gd_xMo_3O_{16+\delta}$ по данным рентгенофазового анализа (рис. 66) образование фазы кубической структуры происходит в области х ≤ 2 , при этом однофазные образцы получены в интервале x ≤ 0,7, а при более высоком гадолиния появляются дфирактограммах содержании на рефлексы моноклинной фазы со структурой Ln₂MoO₆. В области х ≥ 3 присутствуют только рефлексы моноклинной фазы. Следует отметить, что с изменением состава образцов наблюдается смещение положений рефлексов как кубической, так и моноклинной фаз. Таким образом, по данным рентгенофазового анализа в системе Nd_{5-x}Gd_xMo₃O_{16+δ} образуется два типа твердых раствора: с кубической структурой на основе Nd₅Mo₃O_{16+δ}, в которой гадолиний с меньшим ионным радиусом ($r(Gd^{+3}) = 1,053$ Å, к.ч. = 8) замещает неодим с большим ионным радиусом (r (Nd⁺³) = 1,109 Å, к.ч. = 8), и моноклинной структурой Ln_2MoO_6 на основе $Gd_5Mo_3O_{16+\delta}$, в которой гадолиний замещается неодимом.



Рис. 66. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Gd_xMo₃O_{16+δ} после прокаливания при 1050 °C 20 ч.

Изменение параметра элементарной ячейки твердых растворов с кубической структурой в зависимости от его состава приведено на рис. 67. С увеличением степени замещения неодима на гадолиний происходит уменьшение параметра ячейки в области x < 1, что связано с различием в размерах замещающихся ионов. В интервале $1 \le x \le 2$ параметр можно считать неизменным, поскольку его величины находятся в пределах точности определения. Пересечение двух прямых происходит в точке, которая соответствует составу x = 0,87 и определяет предел замещения неодима на гадолиний в кубической фазе.



Рис. 67. Зависимость параметра элементарной ячейки кубической фазы от состава системы Nd_{5-x}Gd_xMo₃O_{16+δ}.

0,5 Изображения поверхности образца состава Х = В характеристическом рентгеновском излучении (рис. 68) свидетельствует о распределении элементов по поверхности равномерном частицы, а наблюдаемая неравномерность связана с рельефом образца.
Содержание химических элементов, определенное методом рентгеноспектрального микроанализа, согласуется с теоретически расчитанными величинами (таблица 30). Другие элементы в образце по данным EDX-спектроскопии не обнаружены (рис. 69).

Полученные данные свидетельствуют о получении однородного поликристаллического образца с максимальным размером частиц 2,5 мкм.



Рис. 68. Распределение элементов по поверхности образца твердого раствора состава Nd_{4.5}Gd_{0.5}Mo₃O_{16+δ}.



Рис. 69. Микрофотография и EDX-спектр образца твердого раствора состава Nd_{4.5}Gd_{0.5}Mo₃O_{16+δ}.

Элемент	Теор., ат. %	Практ., ат. %
Nd	18.78	18.8(2)
Gd	2.08	2.1(2)
Мо	12.50	12.1(7)
Ο	66.67	67.0(42)

Таблица 30. Элементный состав образца твердого раствора Nd_{4.5}Gd_{0.5}Mo₃O_{16+δ}.

Координаты атомов и заселенности кристаллографических позиций, полученные уточнением структуры по данным дифрактограмм порошка образца x = 0,5 системы Nd_{4.5}Gd_{0.5}Mo₃O_{16+δ} приведены в таблице 31. Уточнение показало (Bragg R-factor = 3.76, Rf-factor = 4.39, Rp = 7.78, Rwp = 11.5, Rexp = 8.49, χ^2 = 1.83), что атомы гадолиния располагаются в координационном полиэдре Ln(2), однако, как и в ранее рассмотренных системах с самарием и европием, однозначно утверждать об отсутствии гадолиния в положении Ln(1) нельзя, по причине близости величин рассеивающих факторов редкоземельных элементов, которая накладывает некоторые ограничения на точность определения заселенности ними кристаллографических позиций.

Таблица 31. Координаты и заселенности атомов в структуре твердого раствора Nd_{4.5}Gd_{0.5}Mo₃O_{16+δ}.

Атом	x	у	Z	Occ.	Mult.
Nd(1)	0.00845(20)	0.25	0.25	12	12
Gd(1)	0.00845(20)	0.25	0.25	0	12
Nd(2)	0	0	0	6	8
Gd(2)	0	0	0	2	0
Mo	0	0.75	0	12	12
O(1)	0.5832(10)	0.3612(7)	0.8302(9)	48	48
O(2)	0.1160(10)	0.1160(10)	0.1160(10)	16	16

Анализ рассчитанных межатомных расстояний, приведенных в таблице 32, показал, что замещение неодима гадолинием приводит к незначительному расширению координационного полиэдра Ln(1), которое связано с увеличением межатомных расстояний Ln(1) – O(2). В координационном полиэдре Ln(2) межатомные расстояния уменьшаются, что согласуется с заселением данного положения меньшими атомами гадолиния. Замещение неодима гадолинием не влияет на межатомные расстояния в тетраэдрах MoO₄.

Таблица 32. Некоторые межатомные расстояния в структуре твердого раствора Nd_{4.5}Gd_{0.5}Mo₃O_{16+δ}.

Расстояния	Nd ₅ Mo ₃ O ₁₆	$Nd_{4.5}Gd_{0.5}Mo_3O_{16+\delta}$
Nd(1)–O(1) x4	2,377(3)	2.398 (10)
Nd(1)–O(2) x4	2,567(3)	2.631(9)
Nd(2)–O(1) x2	2,283(2)	2.214(10)
Nd(2)–O(2) x6	2,615(2)	2.554(9)
Mo-O(2) x4	1,768(2)	1.779(9)

Температурные проводимости образца зависимости состава $Nd_{4.3}Gd_{0.7}Mo_3O_{16+\delta}$ на постоянном и переменном токе при различных частотах приведены на рис. 70. В низкотемпературной области представленные зависимости немонотонны. Например, для постоянного тока при частоте измеряющего поля 100 Гц наблюдается выраженный минимум, который быть поляризацией может связан как с электродов, так И сорбцией/десорбцией кислорода.



Рис. 70. Температурные зависимости проводимости образца состава $Nd_{4.3}Gd_{0.7}Mo_3O_{16+\delta}$.

1 – на постоянном токе, 2 – 100 Гц, 3 – 1 кГц, 4 – 10 кГц, 5 – 100 кГц.

Величины энергии активации, рассчитанные для высокотемпературных прямолинейных участков, составляют 1.14 эВ, 1.11 эВ 1.01 эВ, 0.98 эВ и 0.90 эВ соответственно для постоянного тока, 100 Гц, 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц.

импедансной спектроскопии Исследование методом позволило определить вклад в общее сопротивление границ зерен и двойного электрического слоя электролит-электрод. В результате изучения образцов состава x = 0 и 0,7 системы $Nd_{5-x}Gd_xMo_3O_{16+\delta}$ было установлено, что объемное сопротивление образца, модифицированного гадолинием меньше, чем немодифицированного. На годографе отчетливо проявляются две последовательные RC-цепочки эквивалентной схемы (рис. 71), которые соотносятся с процессами переноса заряда в образце. Согласно данным уточнения параметров эквивалентной схемы, первый процесс соответствуют объемному сопротивлению зерен, которое шунтировано емкостью их границ.

Второй процесс по величине емкости (≈5·10⁻⁶Ф) отвечает сопротивлению электрод – электролит с параллельной емкостью двойного электрического слоя.



Рис. 71. Годографы импеданса образцов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ и $Nd_{4.3}Gd_{0.7}Mo_3O_{16+\delta}$ при 500 °C.

3.2.8 Система $Nd_{5-x}Y_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}^{\dagger}$

Исследование изоморфного замещения неодима на иттрий в системе $Nd_{5-x}Y_xMo_3O_{16+\delta}$ методом рентгенофазового анализа (рис. 72) показало образование твердых растворов на основе молибдата неодима в области составов x < 2, причем область гомогенности кубической флюоритоподобной фазы лежит в пределах x < 0,5 [92]. При данном содержании иттрия появляются рефлексы низкой интенивности фазы с моноклинной структурой типа Ln_2MoO_6 , которая представляет собой неодим-содержащий твердый раствор на основе молибдата иттрия $Y_5Mo_3O_{16+\delta}$. Область гомогенности моноклинной фазы составляет $2 \le x \le 5$.

[†] Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Синтез и уточнение структуры молибдата неодима, модифицированного иттрием // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2017. № 4. С. 114–121.



Рис. 72. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Y_xMo₃O_{16+δ}.

Величина предела замещения в системе $Nd_{5-x}Y_xMo_3O_{16+\delta}$ установлена методом «исчезающей фазы» экстраполяцией зависимости абсолютной интенсивности рефлекса (42-1) моноклинной фазы от состава системы до оси абсцисс (рис. 73). Полученное значение предела замещения неодима иттрием составляет x = 0,36.



Рис. 73. Концентрационная зависимость интенсивности рефлекса (42-1) моноклинной фазы.

Уменьшение параметра решетки кубической фазы (рис. 74) в пределах области гомогенности флюоритоподобной фазы согласуется с вхождением в структуру иона с меньшим ионным радиусом (для к. ч. = 8 $r_i(Nd^{3+}) = 1,109$ Å; $r_i(Y^{+3}) = 1,019$ Å). В двухфазной области параметр элементарной ячейки не изменяется в пределах ошибки, что говорит об окончании замещения неодима на иттрий.



Рис. 74. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов с кубической структурой от состава системы Nd_{5-x}Y_xMo₃O_{16+δ}.

Вляиние изоморфного замещения неодима иттрием на кристаллическую структуру изучено с помощью метода Ритвельда для образца Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo₃O_{16+δ} по данным рентгеновской дифракции (рис. 75). Уточненные координаты и изотропные тепловые параметры атомов, а также заселенности кристаллографических позиций приведены в таблице 33.



Рис. 75. Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы, а также их разность и положение Брегговских рефлексов твердого раствора Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Таблица 33. Координаты атомов, заселенности и изотропные тепловые параметры для Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Атом	Х	Y	Z	B _{iso}	Заселен.	Кратность
Nd1	0,0102(3)	0,25	0,25	0,21(5)	12	12
Y1	0,0102(3)	0,25	0,25	0,21(5)	0	12
Nd2	0	0	0	1,59(14)	7.4	8
Y2	0	0	0	1,59(14)	0.6	0
Mo	0	0,75	0,25	0,55(9)	12	12
01	0,1195(13)	0,1195(13)	0,1195(13)	1,54(19)	16	16
O2	0,5816(16)	0,3639(11)	0,8249(13)	1,54(19)	48	48

Уточнение заселенности положений Ln1 и Ln2 атомами иттрия показало однозначное их размещение в положение Ln1. Это распределение было зафиксировано и далее не уточнялось. Изотропные тепловые параметры уточнялись суммарно для каждого положения катионов и для всех атомов кислорода. Изотропные тепловые параметры для позиции Ln2 значительно больше, чем для позиции Ln1, что согласуется с данными работы [18], основанными на дифракции нейтронов. Факторы достоверности для последнего этапа уточнения составили: $R_p = 4,41$; $R_{wp} = 5,85$; $R_{exp} = 7,15$; $\chi^2 = 0,671$; $R_B = 3,81$; $R_f = 4,79$.

Межатомные расстояния, рассчитанные по уточненным координатам атомов приведены в табл. 34. При введении иттрия в кристаллическую структуру флюоритоподобного молибдата неодима наблюдается уменьшение расстояний Ln1 – O1 и Ln2 – O2 и увеличение расстояний Ln1 – O2 и Ln2 – O1. Межатомные расстояния в тетраэдре MoO₄ не изменяются впределах ошибки определения.

Таблица 34. Некоторые межатомные расстояния для твердого раствора состава Nd_{4,85}Y_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Расстояние	Кратность	Значения	$Nd_5Mo_3O_{16^+\delta}$
Ln1 – O1	4	2,360(16)	2,377(3)
Ln1 – O2	4	2,596(15)	2,567(3)
Ln2 – O1	2	2,301(15)	2,283(2)
Ln2 - O2	6	2,603(14)	2,615(2)
Mo – O	4	1,764(13)	1,768(2)

Для установления влияния замещения неодима иттрием в молибдате $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ проведено изучение температурной зависимости полной проводимости для полученных твердых растворов. В таблице 35 приведены данные удельной проводимости образцов с содержанием иттрия до $0 \le x \le 0.5$.

117

T °C	σ, мСм/см					
1, 0	$\mathbf{x} = 0$	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,5		
400	0,022	0,042	0,067	0,035		
500	0,16	0,18	0,29	0,19		
600	0,82	0,79	1,28	0,77		
700	2,83	2,79	4,26	2,76		
Ea	1,1	0,80	0,79	0,83		
lnA	4,60	3,04	3,94	3,89		

Таблица 35 Данные удельной проводимости образцов системы Nd_{5-x}Y_xMo₃O_{16+δ}

При модифицировании иттрием наблюдается немонотонное изменение проводимости, самой так И энергии активации И логарифма как предэкспоненциального фактора (lnA). Наибольшие значения проводимости и наименьшая энергия активации наблюдаются для образцов состава $Nd_{4.8}Y_{0.2}Mo_{3}O_{16+\delta}$. Этот результат согласуется с предыдущими исследованиями в подобных системах, в которых замещение одного редкоземельного элемента на другой, с меньшим ионным радиусом, приводило к максимуму проводимости примерно в середине области образования твердых растворов [53, 81] Снижение проводимости при содержании иттрия х = 0,5 может быть также связано с появлением незначительного количества моноклинной фазы.

3.2.9 Система Nd5-xTbxM03O16+6

В системе $Nd_{5-x}Tb_xMo_3O_{16+\delta}$ наблюдается образование твердых растворов на основе кубической фазы со структурой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ в области содержания тербия x < 2 (рис. 76), причем однофазные образцы получены для составов x<0,7. На рентгенограмме образца x = 0,7 появляются слабые рефлексы, относящиеся к фазе с моноклинной структурой, представляющей собой твердый раствор молибдата неодима в молибдате тербия. С увеличением содержанием тербия в системе интенсивность данных

рефлексов возрастает, а интенсивность рефлексов кубической фазы уменьшается так, что при х ≥ 2 наблюдаются только рефлексы твердых растворов на основе Tb₅Mo₃O_{16+δ} с моноклинной структурой.



Рис. 76. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Tb_xMo₃O_{16+δ}.

Изоморфное замещение неодима на тербий приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки твердых растворов с кубической структурой в диапазоне концентраций x < 0,7 (рис. 77). В двухфазной области параметр не изменяется в пределах погрешности определения, решетки ЧТО окончании замещения свидетельствует об неодима на тербий В кристаллической структуре Nd₅Mo₃O_{16+δ}. Предел замещения в системе Nd₅₋ определенный по перегибу $_{x}Tb_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}$ зависимости параметра элементарной ячейки от состава составляет x = 0.62.



Рис. 77. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава системы Nd_{5-x}Tb_xMo₃O_{16+δ}.

Известно, что тербий в оксидных соединениях может проявлять степени окисления +3 и +4 [47]. В зависимости от степени окисления входящего в структуру иона схема замещения будет отличаться. Если тербий входит в кристаллическую структуру молибдата неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ} в окисления +3, то будут образовываться твердые растворы степени уменьшение замещения, которых можно ожидать параметра для элементарной ячейки вследствие меньшего размера входящего в структуру иона Tb³⁺ (для к. ч. = 8 $r_i(Nd^{3+}) = 1,109$ Å; $r_i(Tb^{3+}) = 1,040$ Å) и ширину области гомогенности соизмеримую с таковой для содержащих близкий по размеру лантанид системам, например, $Nd_{5-x}Dy_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}$ ($r_{i}(Dy^{3+}) = 1,027$ Å).

При гетеровалентном замещении неодима ионом Tb⁴⁺ компенсация заряда может происходить с внедрением дополнительного кислорода в междоузлия кристаллической решетки аналогичным образом, как это

120

предположено для ранее описанных систем $Ln_{5-x}Ce_xMo_3O_{16+\delta}$ Ln = La [71], Nd [82]:

$$Nd^{3+} + 1/2V_i \rightarrow Tb^{4+} + 1/2O_i^{2-}$$
.

В таком случае замещение неодима на меньший по размеру ион Tb⁴⁺ (для к. ч. = 8 $r_i(Nd^{3+}) = 1,109$ Å; $r_i(Tb^{4+}) = 0,88$ Å) должно приводить к уменьшению параметра элементраной ячейки, а вхождение ионов кислорода в междоузлия структуры – к ее увеличению.

Ввиду близости размера четырехзарядных ионов церия (r_i(Ce⁴⁺) = 0,97 Å) и тербия можно ожидать сопоставимые величины пределов замещения в этих системах. Однако, схожие значения пределов замещения в системах

 $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+\delta}$, где Ln = Dy, Tb (табл. 36) свидетельствует о вхождении тербия в кристаллическую решетку молибдата неодима в виде иона Tb^{3+} .

Таблица 36. Пределы замещения в системах Nd_{5-x}Ln_xMo₃O_{16+δ},

	Ce (4+)	Dy (3+)	Т	ďb
Предел	0.33	0.54	0.	62
замещения, х	0,00	0,01		-
r _i , Å	0,97	1,027	1,04 (Tb ³⁺)	0,88 (Tb ⁴⁺)

где Ln = Ce, Dy, Tb и их ионные радиусы (Å).

Для подтверждения отсутствия тербия в степени окисления +4 в исследованых флюоритоподобных молибдатах было проведено растворение навески твердого раствора состава $Nd_{4,5}Tb_{0,5}Mo_3O_{16+\delta}$ в серной кислоте с избытком сульфата марганца (2+), как описано в [93]. Ионы Tb^{4+} в данных условиях окисляют марганец (2+) до перманганат-иона, обуславливающего фиолетовую окраску раствора. Отсутствие окраски при растворении доказывает существование тербия в полученных твердых растворах только в степени окисления +3.

Уточнение параметров кристаллической структуры проводилось методом Ритвельда для твердого раствора состава Nd_{4,85}Tb_{0,15}Mo₃O_{16+δ} по данным дифракции рентгеновских лучей (рис. 78).



Рис. 78. Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы, а также их разность и положение Брегговских рефлексов твердого раствора Nd_{4,85}Tb_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Как и в случае систем с редкоземельными элементами меньшего размера, чем неодим, получено преимущественное расположение замещающего элемента в положение Ln2. Такое заселение позиций лантанидов было зафиксировано и далее не уточнялось. Изотропные тепловые параметры уточнялись суммарно для каждого положения катионов и для всех атомов кислорода. Факторы достоверности для последнего этапа уточнения составили: $R_p = 9,35$; $R_{wp} = 13,8$; $R_{exp} = 10,26$; $\chi^2 = 1,81$; $R_B = 3,03$; $R_f = 4,68$.

122

Координаты атомов, заселенности и изотропные тепловые параметры, полученные в результате расчета, приведены в таблице 37. Уточнение показало, что также, как и в кристаллической структуре иттрий-содержащих твердых растворов, для $Nd_{4,85}Tb_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$ характерна большая величина изотропных тепловых параметров для лантанидов в положении Ln2. По уточненным координатам атомов были рассчитаны межатомные расстояния, значения которых приведены в табл. 38. Введение тербия в структуру молибдата неодима приводит к уменьшению расстояний Ln1 – O1 и Ln2 – O2, при этом расстояния Ln1 – O2 и Ln2 – O1 несколько увеличиваются.

Таблица 37. Уточненные координаты и изотропные тепловые параметры атомов, а также заселенности позиций твердого раствора Nd_{4,85}Tb_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Атом	Х	у	Z	B _{iso}	Заселен.	Кратность
Nd1	0,00939(2)	0,25	0,25	0,22(5)	12	12
Tb1	0,00939(2)	0,25	0,25	0,22(5)	0	12
Nd2	0	0	0	1,22(9)	7,4	8
Tb2	0	0	0	1,22(9)	0.6	0
Mo	0	0,75	0,25	0,53(7)	12	12
01	0,1213(11)	0,1213(11)	0,1213(11)	1,02(19)	16	16
O2	0,5827(11)	0,3638(8)	0,8291(10)	1,02(19)	48	48

Таблица 38. Некоторые межатомные расстояния в твердом растворе состава $Nd_{4,85}Tb_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$

Расстояние	Кратность	Значения	$Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$
Ln1 – O1	4	2,356(16)	2,377(3)
Ln1 – O2	4	2,597(11)	2,567(3)
Ln2-O1	2	2,320(15)	2,283(2)
Ln2 - O2	6	2,578(14)	2,615(2)
Mo – O	4	1,781(13)	1,768(2)

Приемлемость кристаллографических позиций для размещения различных ионов и устойчивость кристаллической структуры можно оценить с помощью метода валентности связи [46]. Результаты расчета валентных усилий для каждой позиции структуры твердого раствора Nd_{4.85}Tb_{0.15}Mo₃O_{16+δ} по рассчитанным межатомным расстояниям приведены в табл. 39. По сравнению с результатами расчета валентных усилий, выполненных в работе [36] рассчитанные отклонения от формальной степени окисления меньше для всех положений, кроме Ln2. Полученные суммы валентных усилий для тербия в положениях Ln1 и Ln2 значительно меньше степнени окисления (+3), что говорит о большом объеме координационных полиэдров в данной структуре для расположения более мелкого, чем неодим (3^+) , иона Tb^{3+} и тем более – Tb^{4+} . При этом величина отклонения от степени окисления для положения Ln1 (15,3 %) меньше, чем для положения Ln2 (23,7 %), что указывает на более энергетически выгодное расположение в нем тебрия. Тем не менее, по результатам уточнения заселенностей кристаллографических позиций все атомы тербия располагаются в полиэдре Ln2. Вероятно, это обусловлено наличием наиболее коротких расстояний Ln - O в координационном полиэдре Ln2, что делает расположение в нем крупного иона Nd³⁺ более затруднительным.

Таблица 39. Результаты расчета валентных усилий для атомов в твердом растворе Nd_{4.85}Tb_{0.15}Mo₃O_{16+δ.}

Позиция	<r>, Á</r>	BVS	Степень	Отклонение, %
атома			окисления	
Nd1	2,496(5)	3,09(4)	3	3,1
Tb1	2,496(5)	2,53(4)	3	15,3
Nd2	2,513(5)	2,79(3)	3	6,98
Tb2	2,513(5)	2,29(3)	3	23,6
Mo	1,781(7)	5.62(11)	6	6,26
01	2,347(6)	2,10(4)	2	5,0
O2	2,426(6)	2,06(6)	2	2,5

Для исследования влияния модифицирования молибдата неодима тербием были получены температурные зависимости удельной проводимости для составов, входящих в область гомогенности. В табл. 40 приведены данные удельной проводимости, энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора образцов с содержанием тербия до х=0,5.

t, °C	σ, мСм/см			
	x=0	x=0,05	x=0,3	x=0,5
400	0,022	0,0047	0,011	0,016
500	0,16	0,054	0,097	0,12
600	0,82	0,39	0,67	0,57
700	2,83	1,79	2,44	1,70
Ea	1,1	1,14	1,05	0,90
lnA	4,60	7,39	6,64	4,45

Таблица 40. Данные проводимости образцов системы Nd_{5-x}Tb_xMo₃O_{16+δ}

При модифицировании тербием молибдата неодима наблюдается немонотонное изменение, как проводимости, так и энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора (lnA). Наибольшие значения энергия активации наблюдаются проводимости И наименьшая ДЛЯ немодифицированного состава, то есть замещение неодима на тербий не проводимости. Это приводит к изменению также указывает на существование тербия в единственной степени окисления, так как наличие ионов, находящихся в эквивалентных позициях с различными степенями окисления, должно приводить к значительному увеличению проводимости.

3.2.10 Система Nd_{5-x}Dy_xMo₃O_{16+δ}

В системе $Nd_{5-x}Dy_{x}Mo_{3}O_{16+\delta}$ замещение неодима на диспрозий приводит к образованию твердых растворов на основе молибдата неодима $Nd_{5}Mo_{3}O_{16+\delta}$ в области содержания диспрозися x < 1 (рис. 79). Однофазные образцы с кубической структурой получены в диапазоне концентраций x<0,7, а на дифрактограмме образца состава x = 0,7 появляются слабые рефлексы моноклинной фазы. С

увеличением содержанием диспрозия интенсивность рефлексов моноклинной фазы возрастает и при $x \ge 2$ наблюдается область однофазных твердых растворов на основе молибдата диспрозия с моноклинной структурой типа Ln_2MoO_6 .



Рис. 79. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Dy_xMo₃O_{16+δ}.

Изоморфное замещение неодима диспрозием приводит к линейному уменьшению параметра элементарной ячейки кубической фазы в однофазной области (рис. 80), что согласуется с вхождением в кристаллическую структуру иона с меньшим ионным радиусом (к.ч. = 8, $r_i(Nd^{3+}) = 1,109$ Å; $r_i(Dy^{3+}) = 1,027$ Å).



Рис. 80. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава системы Nd_{5-x}Dy_xMo₃O_{16+δ}.

Значение предела замещения диспрозием неодима в молибдате $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ уточнено экстраполяцией зависимости абсолютной интенсивности рефлексов (42-1) и (040) моноклинной фазы от состава системы до пересечения с осью абсцисс, которое составляет x = 0,54 (рис. 81).



Рис. 81. Зависимость интенсивности рефлексов: 1 – (42-1), 2 – (040) моноклинной фазы от состава системы Nd_{5-x}Dy_xMo₃O_{16+δ}.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 82), средний размер частиц, которые образуются в данных условиях, составляет около 1 мкм, причем обнаруживаются частицы как значительно меньшего размера, так и агрегаты, достигающие 3 мкм.



Рис. 82. Микрофотография поликристаллического образца твердого раствора состава Nd_{4.7}Dy_{0.3}Mo₃O_{16+δ}.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 83) свидетельствуют о наличии в составе только заложенных в расчет химических элементов, которые равномерно расположены по поверхности зерен (рис. 84), что говорит об образовании гомогенного образца.



Рис. 83. Микрофотография и EDX-спектр участков образца $Nd_{4.7}Dy_{0.3}Mo_3O_{16+\delta}.$



Рис. 84. Распределение элементов по поверхности образца Nd_{4.7}Dy_{0.3}Mo₃O_{16+δ}, а – микрофотография образца, b – кислород, с – диспрозий, d – неодим, е – молибден.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поликристаллического образца (табл. 41) показывают, что в данных условиях синтеза не происходит возгонка оксида молибдена и опреденный состав соответствует расчетному.

Таблица 41. Содержание химических элементов в образце твердого раствора состава Nd_{4.7}Dy_{0.3}Mo₃O_{16+δ}

Элемент	Вычисл., ат. %	Найдено, ат. %
Nd	19,58	19.5(2)
Dy	1,25	1,3(3)
Мо	12.50	12.4(9)
О	66.67	66.8(27)

структура твердого раствора состава Nd_{4,7}Dy_{0,3}Mo₃O_{16+δ} уточнялась методом Ритвельда по даннам рентгеновской дифракции поликристаллического образца. Полученные в результате уточнения

координаты атомов и заселенности позиций приведены в табл. 42. Установлено, что атомы диспрозия, также, как и другие редкоземельные элементы с меньшим ионным радиусом, чем радиус неодима, размещаются в положении Ln2. Факторы достоверности составили: Bragg R-factor = 6.44, Rffactor = 7.13, Rp = 5.53, Rwp = 7.21, Rexp = 3.26, χ^2 = 3.44.

Таблица 42. Уточненные координаты и заселенности кристаллографических позиций в структуре твердого раствора состава Nd_{4,7}Dy_{0,3}Mo₃O_{16+δ}.

	26	V	7	Заселенн	Кратность
ATOM	X	Ι		ость	позиций
Nd(1)	0.0095(2)	0.25	0.25	12	12
Dy(1)	0.0095(2)	0.25	0.25	0	12
Nd(2)	0	0	0	6,8	8
Dy(2)	0	0	0	1,2	
Мо	0	0.75	0	12	12
O(1)	0.583(3)	0.363(4)	0.833(3)	48	48
O(2)	0.122(4)	0.122(4)	0.122(4)	16	16

Приведенные в табл. 43 межатомные расстояния были рассчитанны по уточненным координатам атомов.

Таблица 43. Некоторые межатомные расстояния в Nd_{4,7}Dy_{0,3}Mo₃O_{16+δ}.

Расстояния	$Nd_5Mo_3O_{16}$	$Nd_{4,7}Dy_{0,3}Mo_{3}O_{16+\delta}$
Ln(1)–O(1) x4	2,377(3)	2.35(4)
Ln(1)–O(2) x4	2,567(3)	2.62(4)
Ln(2)–O(1) x2	2,283(2)	2.33(4)
Ln(2)–O(2) x6	2,615(2)	2.55(4)
Mo-O(2) x4	1,768(2)	1.78(3)

Введение диспрозия в кристаллическую структуру молибдата неодима приводит к уменьшению межатомных расстояний Ln(2)–O(2) и Ln(1)–O(1),

при этом наблюдается некоторое увеличение расстояний Ln(2)–O(1) и Ln(1)– O(2). Межатомные расстояния в тетраэдре MoO₄ практически не изменяются.

Для диспрозий-содержащих твердых растворов с моноклинной структурой методом ДТА обнаружены два эндотермических эффекта при нагревании и один при охлаждении (рис. 85), аналогично ранее описанным системам с замещением неодима на самарий и европий.



Рис. 85. Кривые ДТА для твердого раствора состава $Nd_{4,5}Dy_{0,5}Mo_3O_{16+\delta}$.

Величина данных термических эффектов меньше, чем в системах, где замещающим элементом выступает самарий или европий. Вероятно, это связано с меньшим пределом замещения неодима на соответствующий лантанид.

3.2.11 Система Nd5-хHoxMo3O16+8

Согдасно результатам рентгенофазового анализа образцов системы $Nd_{5-x}Ho_xMo_3O_{16+\delta}$ область существования кубической флюоритоподобной фазы ограничена составом x = 2, а однофазные образцы получены в диапазоне содержания гольмия $0 \le x < 0.5$. Для образца x = 0.5 на дифрактограммах также обнаруживаются рефлексы моноклинной фазы со

структурой Ho₂MoO₆ (рис. 86) интенсивность которых увеличивается с увеличением содержания гольмия. Для составов 2≤ х ≤ 5 на дифрактограммах наблюдаются рефлексы только моноклинной фазы твердых растворов молибдата неодима в молибдате гольмия.



Рис. 86. Рентгенограммы образцов системы Nd_{5-x}Ho_xMo₃O_{16+δ}.

Приведенная на рис. 87 зависимость параметра элементарной ячейки флюоритоподобной фазы от состава является линейной в пределах области гомогенности кубических твердых растворов. Уменьшение параметра элементарной ячейки связано с увеличением содержания меньшего по размеру, чем неодим, гольмия ($r_i(Nd^{3+}) = 1,109$ Å; $r_i(Ho^{3+}) = 1,015$ Å).



Рис. 87. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава системы $Nd_{5-x}Ho_xMo_3O_{16+\delta}$.

Однородность полученных образцов в пределах области гомогенности подтверждается изображением их поверхности в характеристическом рентгеновском излучении входящих в состав химических элементов (рис. 88). Как следует из приведенной микрофотографии элементы равномерно распределены по поверхности частиц, а имеющаяся неравномерность связана с их рельефом.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа поликристаллического образца (таблица 44) показывают соответстие между теоретическим и экспериментально определенным содержанием химических элементов.

133



Рис. 88. Распределение элементов по поверхности образца Nd_{4.7}Ho_{0.3}Mo₃O_{16+δ}. а – микрофотография образца, b – кислород, с – молибден, d – неодим, е – гольмий.

Таблица 44. Элементный состав образца Nd_{4.7}Ho_{0.3}Mo₃O_{16+δ}

Элемент	Вычисл., ат. %	Найдено, ат. %
Nd	18.78	18.6(2)
Но	2.08	2.1(3)
Мо	12.50	12.7(8)
О	66.67	66.6(23)

Уточнение структуры методом Ритвельда было проведено по данным дифракции рентгеновских лучей для твердого раствора состава Nd_{4,85}Ho_{0,15}Mo₃O_{16+δ}. Координаты атомов и заселенность позиций приведены таблице 45. Наилучшие результаты уточнения были В получены размещением всех атомов гольмия во второе положение. Факторы достоверности конечного уточнения составили: Bragg R-factor = 4.37, R_ffactor = 3.23, $R_p = 4.12$, $R_{wp} = 5.79$, $R_{exp} = 3.76$, $\chi^2 = 1.37$.

Δτομ	r	V	7	Заселенн	Кратность
AIOM		1		ость	позиций
Nd(1)	0.0097(2)	0.25	0.25	12	12
Ho(1)	0.0097(2)	0.25	0.25	0	12
Nd(2)	0	0	0	7,4	8
Ho(2)	0	0	0	0,6	
Мо	0	0.75	0	12	12
O(1)	0.5842(12)	0.3615(7)	0.8308(11)	48	48
O(2)	0.1178(11)	0.1178(11)	0.1178(11)	16	16

Таблица 45. Координаты и заселенности атомов в Nd_{4,85}Ho_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Некоторые межатомные расстояния приведены в табл. 46. Как видно из представленных данных, для модифицированного образца характерно искажение координационного полиэдра Ln(1). При замещении, половина межатомных расстояний Ln(1) - O увеличивается, а остальные уменьшаются так, что объем полиэдра изменяется в меньшей степени, чем у Ln(2). Эти данные согласуются с распределением атомов гольмия по позициям – они заселяют положение Ln(2), а больший по размеру неодим размещается в большем по объему искаженном кубе Ln(1). Также такое размещение согласуется с большей поляризуемостью иона Nd^{+3} по сравнению с Ho^{+3} , что обеспечивает возможность большего искажения электронной плотности иона. Тем не менее, уменьшение части расстояний Ln(1) - O(1) может свидетельствовать также о частичном размещении гольмия в положении Ln(1).

Расстояния	Nd ₅ Mo ₃ O ₁₆	$Nd_{4,85}Ho_{0,15}Mo_{3}O_{16+\delta}$
Ln(1)–O(1) x4	2,377(3)	2.291(11)
Ln(1)–O(2) x4	2,567(3)	2.593(11)
Ln(2)–O(1) x2	2,285(2)	2.293(11)
Ln(2)–O(2) x6	2,611(2)	2.573(12)
Mo-O(1) x4	1,774(2)	1.771(11)

Таблица 46. Некоторые межатомные расстояния в Nd_{4,85}Ho_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Были изучены температурные зависимости проводимости образцов системы Nd_{5-x}Ho_xMo₃O₁₆ в однофазной области существования кубической структуры. Зависимость проводимости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и спрямляется в координатах lgo – 1/T.

По вычисленным значениям проводимости в диапазоне температур 400 -700 °C рассчитаны и построены зависимости энергии активации от состава. В системе Nd_{5-x}Ho_xMo₃O₁₆ допирование гольмием незначительно повышает величину удельной проводимости до x=0,1. Проводимость образца состава x=0,15 несколько ниже, чем для образца состава x=0,1 (рис. 89).



Рис. 89. Зависимость проводимости образцов системы $Nd_{5-x}Ho_xMo_3O_{16+\delta}$ от состава при 700 °C.

Значения проводимости для системы Nd_{5-x}Ho_xMo₃O_{16+δ}, а также энергия активации представлены в табл. 47. В исследованной области составов энергия активации в пределах ошибки не изменяется.

Т	Nd _{5-x} Ho _x Mo ₃ O ₁₆							
-	x=0		x=0,	x=0,05 x=0,1		10	x=0	,15
	$\sigma \cdot 10^{+5}$,		$\sigma \cdot 10^{+5}$.		$\sigma \cdot 10^{+5}$,		$\sigma \cdot 10^{+5}$,	
	См∙см⁻	Е _а , эВ	См∙см-1	E _a , эВ	См·см ⁻¹	E _a , эВ	См∙см⁻	E _a , эВ
	1						1	
450	6,82		4,19		7,25		6,69	
500	15,9		11,3		18,8		20,4	
550	39,1		36,0		53,3		50,3	
600	82,0	1,1	96,6	1,2	114	1,0	119	1,0
650	155		210		249		229	
700	283		402		471		409	

Таблица 47. Проводимость и энергия активации системы Nd_{5-x}Ho_xMo₃O₁₆.

Энергия активации в диапазоне, который отвечает собственной проводимости молибдата со структурой Nd₅Mo₃O₁₆, увеличивается при введении гольмия, что может быть связно с большим эффективным зарядом гольмия. Увеличение проводимости может быть связано с разностью в размерах замещающихся структурых единиц, что приводит к расширению полостей в кристаллической структуре.

3.2.12 Система Nd5-xErxMo3O16+6 [‡]

В системе $Nd_{5-x}Er_xMo_3O_{16+\delta}$ однофазные образцы с кубической структурой получены для составов с x<0,5 (рис. 90). На рентгенограммах с x=0,5 появляются слабые рефлексы моноклинной фазы. С увеличением содержанием эрбия доля моноклинной фазы в системе возрастает и при x≥2 существует однофазная область твердых растворов на основе Er_2MoO_6 с моноклинной структурой.

[‡] Чебышев К.А., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Исследование твердых растворов молибдата неодима, модифицированного эрбием // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2021. № 4. С. 25-32.



Рис. 90. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+δ} после прокаливания при 1050°C 20 ч.

Уменьшение параметра решетки кубической фазы (рис. 91) согласуется с вхождением в структуру иона с меньшим ионным радиусом (для координационного числа 8 радиус Nd⁺³ равен 1,109 Å; радиус Er⁺³ – 1,004 Å [2]).



Рис. 91. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава системы Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+δ}.

Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки флюоритоподобной фазы в системе $Nd_{5-x}Er_xMo_3O_{16+\delta}$ является прямолинейной до x = 0,5. Примерно при данном значении «x» наблюдается перегиб и при более высоком содержании эрбия параметр ячейки не зависит от содержания модифицирующего элемента.

Значение предела замещения неодима на эрбий в данных условиях синтеза установлено экстраполяцией зависимости интенсивности рефлексов (42-1) и (040) фазы Er_2MoO_6 с моноклинной структурой на ось абсцисс (рис. 92). Значение предела замещения в системе $Nd_{5-x}Er_xMo_3O_{16+\delta}$ составляет x = 0,40.



Рис. 92. Концентрационная зависимость интенсивности рефлексов: 1 – (42-1), 2 – (040) фазы Er₂MoO₆.

Уточнение структуры методом Ритвельда (рис. 93) было проведено по данным рентгеновской дифракции для образца Nd_{4,7}Er_{0,3}Mo₃O_{16+δ}.



Рис. 93. Уточнение структуры образца $Nd_{4,85}Er_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$.

Координаты атомов и заселенность позиций полученные в результате уточнения структуры приведены в табл. 48.

	r	V	7	Заселенн	Кратность
AIOM			Z	ость	позиций
Nd(1)	0.0098(2)	0.25	0.25	12	12
Eu(1)	0.0098(2)	0.25	0.25	0	
Nd(2)	0	0	0	7,4	8
Eu(2)	0	0	0	0,6	
Мо	0	0.75	0	12	12
0(1)	0.5831(11)	0.3631(9)	0.8283(8)	48	48
O(2)	0.1171(9)	0.1171(9)	0.1171(9)	16	16

Таблица 48. Координаты и заселенности атомов в $Nd_{4,85}Er_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$.

Лучшие результаты уточнения получены размещением всех атомов эрбия во второе положение. Однако, следует учитывать, что достоверный расчет размещения по позициям атомов с очень близкими атомными номерами имеет большую погрешность ввиду близости их рассеивающих факторов. Факторы достоверности конечного уточнения составили: $R_B = 3,35$, $R_f = 10,7$, $R_p = 7,83$, $R_{wp} = 10,7$, $R_{exp} = 7,59$, $\chi^2 = 1,99$.

Некоторые межатомные расстояния приведены в табл. 49. Как видно из представленных данных, для модифицированного образца характерно искажение координационного полиэдра Ln(1). При замещении, половина межатомных расстояний Ln(1) - O увеличивается, а остальные уменьшаются так, что объем полиэдра изменяется в меньшей степени, чем у Ln(2). Эти данные согласуются с распределением атомов эрбия по позициям – они заселяют положение Ln(2), а больший по размеру неодим размещается в большем по объему искаженном кубе Ln(1). Также такое размещение согласуется с большей поляризуемостью иона Nd^{+3} по сравнению с Er^{+3} , что обеспечивает возможность большего искажения электронной плотности иона. Тем не менее, уменьшение части расстояний Ln(1) - O(1) может свидетельствовать также о частичном размещении эрбия в положении Ln(1).

Расстояния	Nd5M03O16	$Nd_{4,85}Er_{0,15}Mo_{3}O_{16+\delta}$
Ln(1)–O(1) x4	2,377(3)	2.387(11)
Ln(1)–O(2) x4	2,567(3)	2.599(10)
Ln(2)–O(1) x2	2,283(2)	2.273(11)
Ln(2)–O(2) x6	2,615(2)	2.590(12)
Mo-O(2) x4	1,768(2)	1.773(10)

Таблица 49. Некоторые межатомные расстояния в $Nd_{4,85}Er_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$.

Межатомные расстояния в тетраэдре Мо–O(2)х4 также немного уменьшаются, но это изменение находится в пределах ошибки.

В табл. 50 приведены данные удельной проводимости образцов с содержанием эрбия до x=0,5.

t, °C	σ, мСм/см			
	x=0	x=0,1	x=0,3	x=0,5
400	0,022	0,071	0,077	0,018
500	0,16	0,54	0,51	0,16
600	0,82	1,79	1,67	1,10
700	2,83	3,43	3,71	3,37
Ea	1,1	0,75	0,73	0,99
lnA	4,60	3,58	3,32	6,16

Таблица 50. Данные проводимости образцов системы Nd_{5-x}Er_xMo₃O_{16+δ}

При модифицировании наблюдается немонотонное изменение, как самой проводимости, так и энергии активации и логарифма предэкспоненциального фактора (lnA). Наибольшие значения проводимости и наименьшая энергия активации наблюдаются для состава $Nd_{4.7}Er_{0.3}Mo_{3}O_{16+\delta}$. Этот результат согласуется с исследованиями проводимсти в системах, в которых замещение одного редкоземельного элемента на другой, с меньшим ионным радиусом, приводило к максимуму проводимости примерно в середине области твердых дефектов растворов [53]. Как известно, увеличение количества В кристаллической решетке увеличивает подвижность ионных носителей заряда. Концентрация дефектов для твердых растворов максимальна именно в середине области замещения, что приводит к облегчению миграции ионов. С дальнейшим увеличением содержаний эрбия сжатие элементарной ячейки препятствует передвижению ионов, так как межузельное пространство уменьшается.

3.2.13 Система Nd5-xTmxM03O16+8

В системе $Nd_{5-x}Tm_xMo_3O_{16+\delta}$ наблюдается образование твердых растворов на основе кубической фазы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ при x < 2. Однофазные образцы с кубической структурой получены для составов с x<0,5. На рентгенограммах с x = 0,5 появляются слабые рефлексы моноклинной фазы. С увеличением содержанием тулия доля моноклинной фазы в системе возрастает и при x ≥ 2 существует однофазная область твердых растворов на основе молибдата $Tm_5Mo_3O_{16+\delta}$ с моноклинной структурой (рис. 94).



Рис. 94. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Tm_xMo₃O_{16+δ} после прокаливания при 1050 °C 20 ч.

Уменьшение параметра решетки кубической фазы (рис. 95) согласуется с вхождением в структуру иона с меньшим ионным радиусом (для координационного числа 8 радиус Nd⁺³ равен 1,109 Å; радиус Tm⁺³ – 0.994 Å).



Рис. 95. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава для образцов системы Nd_{5-x}Tm_xMo₃O_{16+δ}.

Согласно микрофотографии, полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа, средний размер частиц составляет около 2 мкм (рис. 96).



Рис. 96. Микрофотография образца $Nd_{4.85}Tm_{0.15}Mo_3O_{16+\delta}$.

Результаты элементного анализа порошка (табл. 51) показывают, что при синтезе возгонка оксида молибдена не происходит и состав соответствует заданному.

Вычисл., ат. %	Найдено, ат. %
20.20	20.1(3)
0.63	0.6(3)
12.50	12.5(5)
66.67	66.8(34)
	Вычисл., ат. % 20.20 0.63 12.50 66.67

Таблица 51 Элементный состав образца Nd_{4.85}Tm_{0.15}Mo₃O_{16+δ}

Как следует из изображения поверхности образца в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 97), элементы практически равномерно распределены по поверхности частицы, что свидетельствует об образовании однородного образца. Имеющаяся неравномерность связана с его рельефом.


Рис. 97. Распределение элементов по поверхности образца Nd_{4.85}Tm_{0.15}Mo₃O_{16+δ}. а – микрофотография образца, b – кислород, с – молибден, d – неодим, е – тулий.

В табл. 52 приведены данные удельной проводимости образцов с содержанием тулия x=0,3.

t, °C	σ, мСм/см		
	x=0	x=0,3	
400	0,022	0,016	
500	0,16	0,14	
600	0,82	0,80	
700	2,83	2,68	
Ea	1,1	0,98	
lnA	4,60	5,62	

Таблица 52. Данные проводимости образцов системы Nd_{5-x}Tm_xMo₃O_{16+δ}

Введение тулия в количестве 6 мол. % практически не сказывается на величине проводимости и энергии активации. Логарифм предэкспоненциального фактора модифицированного состава близок к значению для молибдата неодима. Так как данная величина замещения близка к границе существования твердых растворов, полученные значения хорошо согласуются с данными для других систем с модификаторами иттриевой подгруппы.

3.2.15 Система Nd5-xYbxMo3O16+8§

Согласно результатам рентгенофазового анализа, твердые растворы состава $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ существуют в области составов x < 0,7 (рис. 98). При этом, однофазными являются только образцы до x = 0.15. На рентгенограмме образца состава с x = 0,3 обнаруживаются линии незначительной интенсивности моноклинной фазы со структурой Yb_2MoO_6 , интенсивность которых существенно возрастает в двухфазной области. а область с x = 1 - 5 соответствует области существования моноклинной фазы.



Рис. 98. Рентгенограммы образцов системы Nd_{5-x}Yb_xMo₃O₁₆.

На рис. 99 представлена зависимость параметра *а* элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы от содержания иттербия. Уменьшение параметров элементарных ячеек при увеличении содержания иттербия

[§] Чебышев К.А., Коротина Д.В., Пасечник Л.В., Арданова Л.И. Синтез и электропроводность Nd_{5-x}Yb_xMo₃O₁₆ // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А.: Естественные науки. 2014. №2. С. 141–144.

свидетельствует о вхождении иттербия в структуру $Nd_5Mo_3O_{16}$ вместо неодима. Также по перегибу на зависимости параметра *а* кубической флюоритоподобной фазы определен предел растворимости, который составляет x \approx 0,17, что соответствует около 3 ат.%.

Уточнение предела замещения неодима иттербием в $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ было проведено также методом «исчезающей фазы» по относительной интенсивности рефлекса 040 моноклинной фазы со структурой Yb_2MoO_6 (рис. 100). Предел замещения составил x = 0,16, что согласуется с результатом, полученным из зависимости параметра ячеек от состава.



Рис. 99. Зависимость параметра элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы Nd_{5-x}Yb_xMo₃O₁₆ от состава.



Рис. 100. Зависимость интенсивности рефлекса (040) фазы Yb₂MoO₆ от содержания иттербия.

Для твердых растворов, модифицированных иттербием, при нагревании на кривых ДТА наблюдаются два эндотермических эффекта и один экзэффект при охлаждении (рис. 101).



Рис. 101. Кривые ДТА твердого раствора Nd_{4,85}Yb_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Первый эффект можно отнести к переходу из моноклинной фазы в кубическую, а второй, обратимый, – к переходу в неизвестную высокотемпературную модификацию. Поскольку аналогичное поведение наблюдалось для твердых растворов $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+\delta}$, где Ln = Sm, Eu,Gd, Dy, Er, можно предполагать, что обратимый переход в высокотемпературную фазу является общим для твердых растворов, модифицированных меньшим, чем неодим лантанидом.

3.2.16 Система Nd5-xLuxM03O16+6

В системе $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$ наблюдается образование твердых растворов на основе кубической фазы $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. Однофазные образцы с кубической структурой получены для составов с x < 0,5 (рис. 102). На рентгенограммах с x=0,5 появляются слабые рефлексы моноклинной фазы. С увеличением содержанием лютеция доля моноклинной фазы в системе возрастает и при x=1 получены образцы с моноклинной структурой. Область сосуществования твердых растворов на основе моноклинной структуры и кубической флюоритоподобной для данной системы меньше, чем для систем с большим по размеру модифицирующим редкоземельным ионом и составляет до 10 мол. %, что, вероятно, связано с меньшими размером и поляризуемостью иона Lu^{+3} .

Уменьшение параметра решетки кубической фазы (рис. 103) согласуется с вхождением в структуру иона с меньшим ионным радиусом (для к. ч. 8 радиус Nd⁺³ равен 1,109 Å; радиус Lu⁺³ – 0.977 Å [2]).



Рис. 102. Дифрактограммы образцов системы $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$ после прокаливания при 1050 °C 20 ч.



Рис. 103. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава для образцов системы Nd_{5-x}Lu_xMo₃O_{16+δ}.

Перегиб на зависимости параметра элеменарной ячейки флюоритоподобной фазы свидетельствует об окончании замещения неодима на лютеций.

Для установления значения предела замещения в системе Nd_{5-x}Lu_xMo₃O_{16+δ} построена зависимость абсолютной интенсивности рефлексов фазы на основе молибдата лютеция с моноклинной структурой (рис. 104).



Рис. 104. Зависимость интенсивности рефлексов (42-1) – (1) и (040) – (2) фазы с моноклинной структурой.

Экстраполяцией зависимости интенсивности рефлексов (42-1) и (040) к оси абсцисс получено значение предела замещения в системе $Nd_{5-x}Lu_xMo_3O_{16+\delta}$, которое составляет x = 0,29.

Уточнение структуры методом Ритвельда проведено для образца $Nd_{4,85}Lu_{0,15}Mo_3O_{16+\delta}$ (рис. 105). Факторы достоверности для последнего этапа уточнения составили: $R_p = 9,56$; $R_{wp} = 13,7$; $R_{exp} = 9.94$; $\chi^2 = 1,91$; $R_B = 4.55$; $R_f = 4,99$.



Рис. 105. Уточнение структуры образца Nd_{4,85}Lu_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Координаты атомов и заселенность позиций полученные в результате уточнения приведены в табл. 53.

A	7	V	7	Заселен	Кратность
AIOM		1	Z	ность	позиций
Nd(1)	0.0099(2)	0.25	0.25	12	12
Lu(1)	0.0099(2)	0.25	0.25	0	12
Nd(2)	0	0	0	7.4	8
Lu(2)	0	0	0	0.6	0
Мо	0	0.75	0	12	12
O(1)	0.5822(12)	0.3660(7)	0.8278(11)	48	48
O(2)	0.1201(12)	0.1201(12)	0.1201(12)	16	16

Таблица 53. Координаты и заселенности атомов в Nd_{4,85}Lu_{0,15}Mo₃O₁₆₊₈.

Лучшие результаты уточнения получены размещением всех атомов лютеция во второе положение. Некоторые межатомные расстояния приведены в табл. 54. Как видно из представленных данных, для модифицированного образца характерно искажение координационного полиэдра Ln(1). При замещении, половина межатомных расстояний Ln(1) – О увеличивается, а остальные уменьшаются так, что объем полиэдра изменяется в меньшей степени, чем у Ln(2).

Расстояния	Nd ₅ Mo ₃ O ₁₆	$Nd_{4,85}Lu_{0,15}Mo_{3}O_{16+\delta}$
Ln(1)–O(1) x4	2,377(3)	2.362(11)
Ln(1)–O(2) x4	2,567(3)	2.585(11)
Ln(2)–O(1) x2	2,285(2)	2.294(11)
Ln(2)–O(2) x6	2,611(2)	2.571(12)
Mo-O(2) x4	1,774(2)	1.787(11)

Таблица 54. Некоторые межатомные расстояния в Nd_{4,85}Lu_{0,15}Mo₃O_{16+δ}.

Эти данные согласуются с распределением атомов Lu по позициям – они заселяют положение Ln(2), а больший по размеру неодим размещается в большем по объему искаженном кубе Ln(1). Также такое размещение согласуется с большей поляризуемостью иона Nd⁺³ по сравнению с Lu⁺³, что обеспечивает возможность большего искажения электронной плотности иона. Тем не менее, уменьшение части расстояний Ln(1) – O(1) может свидетельствовать также о частичном размещении лютеция в положении Ln(1). Межатомные расстояния в тетраэдре Mo–O(1)х4 немного увеличиваются, но это изменение находится в пределах ошибки.

3.2.16 Система Nd5-xScxM03O16+6

Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при 1050 °C в системе $Nd_{5-x}Sc_xMo_3O_{16+\delta}$ образуется узкая область гомогенности твердого раствора на основе молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ с флюоритоподобной структурой (рис. 106). При содержании модифицирующего элемента x = 0,1 появляются рефлексы примесной фазы, интенсивность которых увеличивается с увеличением содержания скандия.

Предел замещения определен «методом исчезающей фазы» экстраполяцией зависимости интенсивности рефлекса при 28,30 ° 20 к оси абсцисс (рис. 107). Величина предела замещения в данных условиях синтеза составляет х = 0,02.



Рис. 106. Дифрактограммы образцов системы Nd_{5-x}Sc_xMo₃O_{16+δ} после прокаливания при 1050 °C 20 ч.



Рис. 107. Зависимость интенсивности рефлекса при 28,30 ° 2 Θ примесной фазы в системе Nd_{5-x}Sc_xMo₃O_{16+ δ}.

Введение скандия вместо неодима в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ} приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки с 11,0343(3) Å до 11,0240(6) Å.

ГЛАВА 4. РАСЧЕТ ПРЕДЕЛОВ ЗАМЕЩЕНИЙ В СИСТЕМАХ Nd5-xRxM03O16+6.

Экспериментальные определения пределов замещений в образцах, синтезированных методом твердофазных реакций, при сравнительно низких температурах затруднены из-за низкой скорости достижения равновесия вследствие малой скорости диффузии, а при высоких – возможным частичным распадом твердых растворов при охлаждении образцов. Поэтому целесообразно сочетание экспериментальных методов исследования с расчетными, лишенными вышеуказанных недостатков. Расчет пределов замещений кристаллоэнергетической проводился В рамках теории B.C. изоморфных замещений Урусова с учетом особенностей кристаллической структуры Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ}.

Замещение неодима в молибдате $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ на другие редкоземельные элементы в окислительных условиях приводит к образованию непрерывного твердых растворов только случае празеодима. Для ряда других редкоземельных элементов образуются ограниченные твердые растворы на основе молибдата неодима с кубической флюоритоподобной структурой. Результаты определения пределов замещения в системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} при температуре 1050 °C приведены в таблице 55, а зависимость предела замещения в системах $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, где R = Pr - Lu, Y от размера модифицирующего иона – на рис. 108.

Как видно из приведенных данных, на зависимости предела замещения от ионного радиуса замещающего элемента можно выделить два прямолинейных участка, с различными углами наклона. Один участок объединяет элементы от празеодима до гадолиния, второй – от тербия до лютеция. Перегиб соответствует переходу от цериевой к иттриевой подгруппе редкоземельных элементов – эффекту «гадолиниевого излома».

Таблица 55. Пределы замещения в системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} при температуре 1050 °C и ионные радиусы замещающих элементов.



Рис. 108. Зависимость предела земещения в системах $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, где R = Pr - Lu, от ионного радиуса замещающего редкоземельного элемента.

Наличие двух участков свидетельствует о влиянии на степень замещения неодима на редкоземельные элементы как размерного фактора, так и, вероятно, изменения степени ионности связи «лантанид – кислород».

Согласно теории изоморфной смесимости, энтальпия смешения при образовании твердых растворов неизоструктурных компонентов в псевдобинарном приближении для широкого круга соединений может быть описана как сумма величин [4, 6]:

 $\Delta H_{cM} = x_1 x_2 \{ 1389 m\alpha z_1 z_2 \Delta \epsilon^2 / R + Cmn z_1 z_2 (\Delta R / R)^2 \} + x_2 \Delta H_{II-I}$

где α – приведенная константа Маделунга, $\Delta \epsilon$ – разность степеней ионности связи в компонентах, ΔR – разность межатомных связей в компонентах, R – межатомное расстояние в твердом растворе, с – эмпирический параметр, m – число структурных единиц в формуле, n – координационное число замещающейся структурной единицы, z_1 , z_2 – формальные заряды структурных единиц, ΔH_{II-I} – энтальпия фазового перехода из структуры II в структуру I.

Для небинарных систем теория Урусова может быть применима, если в качестве отрицательно заряженных структурных единиц принимать Такой комплексные анионы. подход показывает удовлетворительные результаты для различных соединений [94-100]. Наиболее оправданным такое приближение является, когда кристаллическую структуру можно представить, как совокупность катионов и анионов одного вида, например, когда все ионы кислорода связаны в тетраэдры MeO₄ [101]. Однако, такой подход не является приемлемым для оксосоединений, в структуре которых присутствуют как жестко связанные в тетраэдры ионы кислорода, так и ионы, которые входят в состав крупных координационных полиэдров типа куба. Так, для соединений типа Nd₅Mo₃O_{16+δ} часть кислорода в положении 48i связана в тетраэдры MoO₄, а часть, совместно с кислородом в положении 16*f*, входит в искаженное кубическое окружение крупных катионов.

Для структуры Nd₅Mo₃O_{16+δ} замещение неодима на другие элементы практически не приводит к изменению межатомных расстояний «Мо – О». Следовательно, вкладом в энтальпию смешения деформации связей

«молибден – кислород» можно принебречь. В таком случае можно рассчитать энтальпию смешения на один моль редкоземельного элемента, приняв формулу соединения $Ln_1Mo_{3/5}O_{(16+\delta)/5}$, при этом параметры уравнения будут составлять: m \approx 3 (количество атомов в соединении, исключая молибден и часть сязанного с ним кислорода, которые не участвуют в замещении), $z_1 = 3$ (заряд РЗЭ), $z_2 = 2$ (заряд кислорода), n = 8 (к.ч. положения в котором происходит замещение). Приведенную константу Маделунга рассчитывали по формуле Темплтона [102], приняв координационные числа катионов редкоземельных элементов 8, кислорода – 4:

$$1/\rho = ((5/8)/8 + 2/4)/2 = 0,29$$

 $\alpha = 1,89 - 0,29 = 1,60,$

Параметр С может быть рассчитан по величине разности электроотрицательностей катионов и анионов Δχ согласно [7]:

$$C = 20 \cdot (2\Delta\chi + 1)$$

 $C = 20 \cdot (2 \cdot (3,758 - 1,330) + 1) = 117,12$ кДж.

Так как энтальпия смешения является положительной величиной и препятствует смешению, то движущей силой образования твердых растворов является энтропийный фактор [103]. Энтропия смешения может быть рассчитана в приближении идеальных растворов, что согласуется с экспериментом для многих систем [104-107]. Для двухкомпонентного раствора, в котором замещение происходит в одном положении, выражение для идеальной энтропии смешения имеет вид:

$$\mathbf{S}_{\rm cM} = -\mathbf{R}(\mathbf{x}_1 \mathbf{ln} \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 \mathbf{ln} \mathbf{x}_2),$$

где x₁ и x₂ – мольные доли компонентов.

Окончание замещения соответствует условию $\Delta G = 0$ и равенству энтропийного и энтальпийного факторов:

$\Delta H = T\Delta S_{\perp}$

В случае идеальных двухкомпонентных однопозиционных растворов температура распада твердых растворов рассчитывается по уравнению Беккера [108]:

$$\frac{RT}{Q_{mix}} = \frac{-(1-2x)}{\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)}$$

Критическая температура распада твердых растворов:

$$T_{\rm \kappa p} = \frac{Q_{mix}}{2R}.$$

Для систем с неизоструктурными компонентами или в случае, когда второй компонент является гипотетическим, возможно принебречь вкладом энтальпии фазового перехода при небольших степенях замещения.

Параметры расчета и критическая температура распада твердых растворов в приближении изоструктурности компонентов приведены в таблице 56. Для расчетов использовались значения электроотрицательностей элементов для к.ч. = 8 из работы [109]. Параметры размерного фактора рассчитывались с использованием ионных радиусов по Шеннону [2].

Таблица 56. Параметры расчета энергий смешения для систем Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ.}

	R, Å	χ	ΔR, Å	Δe	Q _е , кДж/моль	Q _r , кДж/моль	Q _{mix} , кДж/моль	Т _{кр} , К
Nd	1.109	1.33						
Sm	1.079	1.356	0.030	0.008	0.90	2.45	3.35	202
Eu	1.066	1.377	0.043	0.014	3.00	5.03	8.03	483
Gd	1.053	1.336	0.056	0.002	0.04	8.53	8.58	516
Tb	1.040	1.355	0.069	0.008	0.83	12.96	13.79	830
Dy	1.027	1.371	0.082	0.012	2.27	18.30	20.58	1627
Ho	1.015	1.377	0.094	0.014	3.00	24.05	27.05	2010
Er	1.004	1.380	0.105	0.015	3.40	30.01	33.42	2527
Tm	0.994	1.396	0.115	0.020	6.01	36.00	42.01	3126
Yb	0.985	1.415	0.124	0.026	10.11	41.85	51.97	2996
Lu	0.977	1.372	0.132	0.013	2.38	47.43	49.82	1627
Y	1.019	1.291	0.090	-0.011	1.93	22.051	23.98	1442
Sc	0.870	1.347	0.239	0.005	0.38	155.50	155.88	9375

Рассчитанные критические температуры распада твердых растворов в приближении изоструктурности компонентов предполагают наличие непрерывного ряда твердых растворов в области изученных температур для замещающих элементов от самария до тербия включительно, что не соответствует ограниченным областям гомогенности фаз на основе флюоритоподобного молибдата неодима.

Для более корректного описания энергетических параметров смешения рассмотрим кристаллическую структуру Nd₅Mo₃O_{16+δ}. В твердых растворах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} замещение происходит в двух кристаллографически неравноценных позициях с кратностью 8 и 12. В таком случае энтропия смешения может быть представлена как сумма:

$$SCM = -R \sum_{\lambda} n_{\lambda} (x_1 ln x_1 + x_2 ln x_2)$$

 λ – количество неэквивалентных позиций в твердом растворе, n_{λ} – кратность позиции.

Для изоморфного замещения неодима в системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} зависимость энтропии смешения (в расчете на одну элементарную ячейку) от распределения замещающего металла по позициям Nd1 и Nd2 представлена на рис. 109.



Рис. 109. Зависимость идеальной энтропии смешения для двухпозиционного твердого раствора с кратностью позиций 8 и 12.

Как видно из представленного графика, энтропия смешения существенно зависит от распределения элементов по кристаллиграфическим позициям. Причем, наибольшие значения энтропии соответствуют твердым растворам со статистическим распределением замещающего элемента по кристаллографическим позициям.

Сравнение энтропии смешения при статистическом распределении замещающего элемента и последовательном заполнении позиций Nd2 и Nd1 приведено на рис. 110. Величина энтропии рассчитана на одну формульную единицу Nd_{1-x}R_xMo_{3/5}O_{(16+δ)/5}.



Рис. 110. Зависимость идеальной энтропии смешения состава OT (1) $Nd_{1-x}R_{x}Mo_{3/5}O_{(16+\delta)/5}$ для статистического распределения И последовательного заполнения замещающим элементом позиций Nd2 и Nd1 (2).

Как видно из приведенных зависимостей различие комбинационной энтропии при статистическом распределении может быть значительно больше, чем при частично упорядоченным распределении элементов. Не зная

распределения замещающего элемента по позициям кристаллической структуры, можно получить значительную ошибку при расчете температур распада твердых растворов.

Образование твердого раствора в системе с двумя неизоструктурными компонентами можно представить, как совокупность двух процессов:

1. Полиморфный переход одного из компонентов в структуру другого;

2. Образование твердого раствора из механической смеси изоструктурных компонентов.

Фазовый переход сопровождается тепловым эффектом ΔH_{tr} . Изменение энтропии при этом равно отношению энтальпии полиморфного перехода к его температуре:

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

Дальнейшее образование твердого раствора в системе с двумя изоструктурными компонентами можно описать с помощью теории изоморфной смесимости Урусова, согласно которой энтальпия смешения равна:

$$\Delta H_{mix} = x(1-x)(Q_{\varepsilon} + Q_R),$$

где Q_ε Q_R – энергии смешения, обусловленные разностью ионности связи в компонентах и размерным фактором, соответственно.

Энтропия смешения может быть рассчитана в приближении идеальных растворов с учетом того, что в структуре Ln₅Mo₃O_{16+δ} замещение происходит только в положениях РЗЭ:

$$\Delta S_{mix} = -R(\frac{x}{5} \ln \frac{x}{5} + (1 - \frac{x}{5})\ln(1 - \frac{x}{5})).$$

Суммарно, энтальпия образования твердого раствора в системах $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+\delta}$ (Ln = Sm – Lu, Y, Sc) равна:

$$\Delta H = \Delta H_{mix} + x \Delta H_{tr},$$

где *х* – содержание второго компонента в системе.

Изменение энтропии описывается как сумма энтропии фазового перехода и идеальной энтропии смешения:

$$\Delta S = \Delta S_{mix} + x \Delta S_{tr},$$

или

$$\Delta S = \Delta S_{mix} + x \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

Для многопозиционных твердых растворов корректнее использовать понятие «эффективной» энтропии смешения, которая равна произведению идеальной энтропии смешения в случае статистического распределения замещающего элемента и коэффициента разупорядочения у:

$$\Delta S_{ef} = \gamma \cdot \Delta S_{id}.$$

При $\gamma = 0$ расположение замещающего элемента строго упорядочено и эффективная энтропия смешения равна нулю. При $\gamma = 1$ замещающий элемент статистически располагается в кристаллографических позициях пропорционально их кратности, а эффективная энтропия смешения равна идеальной энтропии смешения.

При условии термодинамического равновесия изобарно-изотермический потенциал равен нулю:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0;$$

Соответственно:

$$\Delta H = T \Delta S.$$

Подставляя выражения для энтальпии и энтропии получим:

$$\Delta H_{mix} + x \Delta H_{tr} = T (\Delta S_{ef} + x \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}).$$

Откуда выражение для энтальпии фазового перехода имеет вид:

$$\Delta H_{tr} = \frac{T\Delta S_{ef} - \Delta H_{mix}}{x(1 - T/T_{tr})}$$

Для оценки степени разупорядочения замещающего элемента выразим величину ү:

$$\gamma = \frac{\Delta H_{mix} + x \Delta H_{tr} (1 - T/T_{tr})}{T \Delta S_{id}}.$$

При достаточно высоких температурах отношение $\frac{T}{T_{tr}} \rightarrow 1$, и, следовательно, можно пренебречь вторым слагаемым в числителе. Исходя из полученных значений γ рассчитывается величина энтальпии фазового перехода. После этого величина разупорядочения пересчитывается с учетом энтальпии фазового перехода.

В качестве примера рассмотрим с помощью данного подхода систему $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ с наибольшей областью гомогенности. Поскольку молибдат самария $Sm_5Mo_3O_{16+\delta}$ с кубической структурой удалось получить пркаливанием выше 1250 °C, то температура фазового перехода из моноклинной структуры в кубическую для молибдата самария $Sm_5Mo_3O_{16+\delta}$ принята равной 1550 К.

Значения энтальпии фазового перехода для молибдата самария при различных температурах приведены в таблице 57.

Таблица 57. Энергетические параметры смешения системы Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ} и энтальпия фазового перехода для молибдата самария Sm₅Mo₃O_{16+δ}.

т «С	T	ΔH_{mix} ,	ΔS_{ef} ,	$T\Delta S_{ef}$,	ΔH_{tr} ,
	Дж/моль	Дж/(моль·К)	Дж/моль	Дж/моль	
950	0.9	428.4	0.4311	527.25	2604
1000	1.87	679.5	0.6046	769.60	1349
1050	2.73	719.4	0.6300	833.54	1427
1100	3.1	683.8	0.6073	833.84	2120
$<\!\!\Delta H_{tr}\!\!> = 1875$ Дж/моль					

В дальнейшем, среднее значение энтальпии фазового перехода использовано для расчета зависимости температуры распада твердых

растворов во всех системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ}. Данное приближение можно принять, предположив, что величины энтальпии фазового превращения из моноклинной фазы В кубическую близки для молибдатов всех элементов. Ha рис. 111 приведена редкоземельных зависимость рассчитанных температур распада твердых растворов от содержания самария в системе Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ}. Температура распада твердого раствора для предела замещения x = 0.05 получена с использованием золь-гель синтеза, так как при низких температурах достижение равновесия при твердофазном методе синтеза является затруднительным.



Рис. 111. Концентрационная зависимость температуры распада твердых растворов в системе Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ}. 1 – теоретическая кривая, 2 – экспериментальные данные.

Как видно ИЗ представленных зависимостей наблюдается удовлетворительное совпадение расчетной кривой и экспериментальных Некоторое несоответствие объясняется тем, данных. ЧТО степень разупорядоченности не постоянна при различных степенях замещения твердых растворов, а является функцией состава. Кроме того, величина энтальпии фазового перехода, рассчитанная для системы с самарием, должна несколько отличатся для систем с другими редкоземельными элементами.

Для оценки температур фазового превращения остальных молибдатов редкоземельных элементов состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ предложена линейная зависимость, тангенс угла наклона которой принят как средний для зависимостей температур плавления родственных молибдатов Ln_2MoO_6 и $Ln_2Mo_3O_{12}$ [110]. Свободный член рассчитывали, используя значение температуры фазового перехода молибдата самария 1550 К и ионный радиус самария ($r_i(Sm^{+3}) = 1.079$ Å). Окончательное уравнение имеет вид:

$$T_{ft} = -3200r_i + 5003,$$

где r_i – ионный радиус редкоземельного элемента для к.ч. = 8.

Значения степени разупорядоченности γ, рассчитанные из экспериментальных данных пределов замещения, температуры синтеза (1050 °C) и теоретических величин энтропии и энтальпии смешения, приведены в таблице 58.

Таблица	58.	Энергетические	параметры	смешения	И	степень
разупоряд	цоченн	юсти в системах N	$d_{5-x}R_xMo_3O_{16+}$	δ		

	r. Å	тк	\mathbf{K} $\Delta \mathbf{H}_{\mathrm{mix}},$	$T\Delta S_{id}$,	24	
	Γ_i, A	$\mathbf{I}_{tr}, \mathbf{K}$	Дж/моль	Дж/моль	Ŷ	
Sm	1.079	1550	719.4	7577	0.11	
Eu	1.066	1591	1506	7187	0.22	
Gd	1.053	1633	1296	5283	0.25	
Tb	1.040	1675	1552	4332	0.37	
Dy	1.027	1716	2199	4250	0.53	
Y	1.019	1742	1378	2616	0.54	
Но	1.015	1755	2462	3765	0.67	
Er	1.004	1790	2334	3066	0.77	
Tm	0.994	1822	2539	2789	0.92	
Yb	0.985	1851	2397	2311	1.04	
Lu	0.977	1876	2310	2183	1.06	
Sc	0.870	2219	620.3	286.8	2.17	

В изученных системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} степень разупорядоченности увеличивается от самария к лютецию. Для системы Nd_{5-x}Sm_xMo₃O_{16+δ} эффективная энтропия смешения составляет 11% от идеальной конфигурационной энтропии. Частично упорядоченное расположение модифицирующего элемента подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии ДЛЯ системы Nd_{5-x}Eu_xMo₃O_{16+δ}. Для твердых растворов на основе молибдата неодима, модифицированных итербием и лютецием хорошее совпадение с экспериментом дает полностью разупорядоченное расположение замещающего элемента. Для системы со скандием полученное значение не имеет физического смысла, что объясняется большой погрешностью в экспериментальном определении предела замещения. Вероятно, область существования твердых растворов в системе $Nd_{5-x}Sc_xMo_3O_{16+\delta}$ значительно меньше, чем x = 0,02.

Рассчитанные пределы замещения в системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} по предложенной модели и экспериментальные данные для температуры синтеза 1050 °C приведены в таблице 59.

Таблица 59. Рассчитанные и экспериментальные пределы замещения в системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ} при температуре 1050 °C.

Замещающий	Ионный	Предел	Предел
Замещающии	радиус	замещения	замещения
ЭЛСМЕНТ	(к.ч.=8), Å	практ., х	теор., х
Pr	1,126	5	5
Sm	1,079	2,73	2,32
Eu	1,066	1,7	1,7
Gd	1,053	0,87	0,90
Tb	1,04	0,62	0,58
Dy	1,027	0,54	0,57
Но	1,015	0,5	0,49
Er	1,004	0,40	0,45
Tm	0,994	0,3	0,33
Yb	0,985	0,17	0,32
Lu	0,977	0,25	0,20
Y	1,019	0,36	0,29
Sc	0,87	0,02	10-5

Как видно из приведенных величин, предложенная модель адекватно описывает изоморфизм в системах $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ с учетом фазового превращения второго компонента из моноклинной структуры в кубическую и упорядоченного расположения замещающего элемента в двухпозиционном твердом растворе.

С использованием предложенной модели построены кривые распада твердых растворов в системах $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ (R = Sm – Lu, Y), приведенные на рис. 112. Исходя из формы зависимостей можно предположить, что твердые растворы данных системах образуются между В низкотемпературными моноклинными фазами $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (Ln = Sm – Lu, Y) и высокотемпературной кубической модификацией молибдата неодима высокой $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. Ввиду температуры перехода, превышающей температуру плавления, кубическая модификация для составов Ln₅Mo₃O_{16+δ} (Ln = Eu - Lu, Y), вероятно, является гипотетической.



Рис. 112. Кривые распада твердых растворов $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, R = Sm - Lu, Y.

Использование данной модели возможно для широкого круга соединений с различными структурами, однако требует исходных данных о температуре фазового перехода. Определение данной величины часто является затруднительным, поскольку кристаллическая структура первого компонента может соответствовать метастабильным модификациям второго компонента. Также существование полиморфной модификации второго компонента со структурой первого обычно вообще невозможно. Использование «эффективной» энтропии смешения будет продуктивным для описания изоморфизма в многопозиционных твердых растворах различного строения и состава.

выводы

 В результате выполнения данного исследования установлены следующие закономерности изоморфных замещений в кислород-проводящем молибдате неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ}:

- увеличение разницы ионных радиусов неодима и модифицирующего элемента приводит к уменьшению пределов замещения в системах Nd_{5-x}R_xMo₃O_{16+δ};

- перегиб на зависимости предела замещения от ионного радиуса редкоземельного элемента в системах Nd_{5-x}Ln_xMo₃O_{16+δ} соответствует эффекту «гадолиниевого излома». На величину предела замещения кроме размерного фактора и изменения степени ионности связи «РЗЭ – кислород» также влияет степень упорядочения замещающего катиона по кристаллографическим позициям;

- предложенный метод расчета температур распада твердых растворов на основе теории изоморфной смесимости с учетом полиморфного превращения второго компонента и упорядочения замещающего элемента по позициям кристаллической структуры удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемые зависимости пределов замещения от температуры синтеза.

2. Методом золь-гель синтеза получены 2D-наноразмерный молибдат неодима Nd₅Mo₃O_{16+δ} и твердые растворов на его основе, при этом температура их синтеза снижена до 700 °C.

3. Проведено изучение кристаллической структуры молибдата неодима и твердых растворов на его основе:

- установлено большее влияние изоморфных замещений и температуры на расстояния Ln – O1;

- показано, что изоморфное замещение в подрешетке редкоземельных элементов не влияет на дискретные координационные полиэдры – тетраэдры MoO₄;

- уточнением структуры по данным дифракции нейтронов показано, что заселенность позиций Ln2 и O1 меньше единицы для соединений неодима, празеодима и твердых растворов со структурой Nd₅Mo₃O_{16+δ}.

4. Экспериментально обнаружен фазовый переход для твердых растворов Nd_{5-x}Ln_xMo₃O_{16+δ} (Ln = Sm – Lu, Y) на основе молибдата неодима в

высокотемпературную модификацию, которая, вероятно, образуется путем разупорядочения кислородной подрешетки в структуре Nd₅Mo₃O_{16+δ}.

5. Экспериментально обнаружен фазовый переход из моноклинной структуры в кубическую для молибдата самария Sm₅Mo₃O_{16+δ}.

6. Модифицирование молибдата неодима крупными трехзарядными катионами приводит к повышению проводимости при увеличении содержания замещающего элемента ввиду расширения междоузельного пространства, облегчающего миграцию ионов. С введением самария проводимость повышается в середине области гомогенности твердых растворов за счет возрастания дефектности кристаллической структуры.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И., Бережная Т.С., Заболотный А.А., Игнатов А.В. Изоморфное замещение неодима на висмут в молибдате Nd₅Mo₃O_{16+δ} // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 12, С. 1359–1364. IF 0,907(Scopus).

2. Чебышев К.А., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Исследование твердых растворов молибдата неодима, модифицированного эрбием // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2021. № 4. С. 25-32.

3. Ardanova L., **Chebyshev K.**, Ignatov A., Pasechnik L., Selikova N., Get'man E., Radio S. Fluorite-Like Neodymium Molybdates Doped with Lead // Key Engineering Materials. 2020. V. 865. P. 49–53. IF 0,447 (Scopus).

4. **Чебышев К.А.**, Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Синтез и уточнение структуры молибдата неодима, модифицированного иттрием // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2017. № 4. С. 114–121.

5. Get'man E.I., **Chebyshev K.A.**, Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Selikova N.I., Radio S.V. Isomorphous substitutions and conductivity in molybdates $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+y}$ (*y*~0.5), where Ln = La, Ce, Pr. // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 686. P. 90–94. IF 3.355 (WoS).

6. **Чебышев К.А.**, Гетьман Е.И., Пасечник Л.В., Арданова Л.И., Коротина Д.В. Структура и электропроводность твердых растворов Nd_{5-x}Sm_xMo₃o₁₆ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1114–1119. IF 0,907 (Scopus).

7. **Чебышев К.А.**, Коротина Д.В., Пасечник Л.В., Арданова Л.И. Синтез и электропроводность Nd_{5-x}Yb_xMo₃O₁₆ // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А.: Естественные науки. 2014. №2. С. 141– 144.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах / Е.С. Макаров. – М.: Атомиздат, 1973. – 288с.

2. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. A. - 1976. - V.32. - P.751-767.

3. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд. Третье, перераб. и доп. / Г.Б. Бокий. – М: Наука, 1971. – 400 с.

4. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов – М.: Наука, 1975. – 335 с.

5. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б. Ф. Ормонт. – М: Высшая школа, 1982. – 528 с.

6. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов – М.: Наука, 1977. – 251 с.

7. Урусов В.С. Геохимия твердого тела / В.С.Урусов, В.Л.Таусон, В.В.Акимов. – М.: ГЕОС, 1997. – 500 с.

8. Cross L. E. Gadolinium Molybdate, a New Type of Ferroelectric Crystal / L. E. Cross, A. Fouskova, S. E. Cummins // Phys. Rev. Lett. – 1968. – V. 21. – P. 812–814.

9. Hernández-Suárez A. Ferroic Phase Transition in LaEr(MoO₄)₃ / A. Hernández-Suárez, C. Guzmán-Afonso, J. López-Solano, C. González-Silgo, M. E. Torres, N. Sabalisck, E. Matesanz, J. Rodríguez-Carvajal // Powder Diffraction. – 2013. – 28 (S2). – P. 86–93.

10. Smet F. D. Time-of-flight SIMS study of heterogeneous catalysts based on praseodymium and molybdenum oxides / F. De Smet, M. Devillers, C. Poleunis, P. Bertrand. //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – 94. – P. 941–947.

11. Zhao X. Luminescent properties of Eu^{3+} doped α -Gd₂(MoO₄)₃ phosphor for white light emitting diodes / X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, B Yan, W. Di. // Optical Materials. – 2007. – V. 29. – P. 1680–1684.

12. Li H. Synthesis, crystal structure and photoluminescent properties of Eu^{3+} ionactivated R_4MoO_9 (R = Y, Gd, and Lu) / H. Li, B. Moon, B. Choi, J. Jeong, H. Yang, K. Jang, H. Lee, S. Yi. // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – V. 139. – P. 998–1002. 13. Lacorre P. Designing fast oxide-ion conductors based on $La_2Mo_2O_9$ / F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant // Nature. – 2000. – V. 404. – P. 856–858.

14. Schildhammer D. Ion conductivity in cubically-stabilized fluorite-like structured $Er_5CeMoO_{12.5}$ and $Yb_5MMoO_{12.5}$ (M = Ce, Zr) solid solutions / D. Schildhammer, G. Fuhrmann, L. Petschnig, M. Kogler, S. Penner, N. Weinberger, H. Schottenberger, H. Huppertz // Solid State Sciences. – 2016. – V. 62. – P. 22–28.

15. Savvin S.N. Crystal structure and proton conductivity of some Zr-doped rareearth molybdates / S.N. Savvin, A.V. Shlyakhtina, A.B. Borunova, L.G. Shcherbakova, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez // Solid State Ionics. – 2015. – V. 271. – P. 91–97.

16. Gulyaeva O. A. Triple molybdates $K_{3-x}Na_{1+x}M_4(MoO_4)_6$ (M = Ni, Mg, Co) and $K_{3+x}Li_{1-x}Mg_4(MoO_4)_6$ isotypic with II-Na₃Fe₂(AsO₄)₃ and yurmarinite: synthesis, potassium disorder, crystal chemistry and ionic conductivity / O. A. Gulyaeva, Z. A. Solodovnikova, S. F. Solodovnikov, E. S. Zolotova, Y. G. Mateyshina, N.F. Uvarov // Acta Cryst. – 2020. – B76. – P. 913–925.

17. Sorokin N. I. Ionic conductivity of $KMgCr(MoO_4)_3$ molybdate / Sorokin N. I. // Crystallography Reports. -2017. - V. 62. - P. 416-418.

18. Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов, И.А. Клейман, Б.Ф. Джуринский. – М.: Наука, 1991. – 267 с.

19. Клевцов П.В. О кристаллизации и полиморфизме редкоземельных оксимолибдатов состава Ln₂MoO₆ / П.В. Клевцов, Л.Ю. Харченко, Р.Ф. Клевцова. // Кристаллография. – 1975. – Т. 20. – Вып. 3. – С. 571–578.

20. Alonso J.A. Preparation and structural study from neutron diffraction data of R_2MoO_6 (R=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y) / J.A Alonso, F Rivillas, M.J Martínez-Lope, V Pomjakushin // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177. – P. 2470–2476.

21. 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, R. M. Antonio, L. Soderholm // Chem. Mater. – 1995. – V. 7. – P. 333–340.

22. Brixner L.H. Ln_2MoO_6 -type rare earth molybdates – Preparation and lattice parameters / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Licis // J. Solid State Chem. – 1972. – V.5. – P. 186–190.

23. Гетьман Е.И. Исследование системы La₂O₃-MoO₃ / Е.И. Гетьман, М.В. Мохосоев // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1968. – T.4. – C. 1554–1557.

24. Voronkova V.I. Synthesis and properties of oxide ion conductor $Pr_2Mo_2O_9$ with $La_2Mo_2O_9$ structure / V. I. Voronkova, E. P. Kharitonova, E. I. Orlova, D. S. Kolesnikova // Crystallogr. Rep. – 2011. – V. 56, P. 1066–1069.

25. Malavasi L. Nature of the Monoclinic to Cubic Phase Transition in the Fast Oxygen Ion Conductor $La_2Mo_2O_9$ (LAMOX) / L. Malavasi, H. Kim, S. J. L. Billinge, T. Proffen, C. Tealdi, G. Flor // Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129(21). – P. 6903–6907.

26. Georges S. Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide-ion conduction in $La_2Mo_2O_9$. / S. Georges, O. Bohnke, F. Goutenoire, Y. Laligant, J. Fouletier, P. Lacorre // Solid State Ionics. – 2006. – V.177. – P. 1715–1720.

27. Мохосоев М. Молибдаты неодима / М. Мохосоев, Е. Гетьман // Известия АН СССР. Сер. Неорган. Матер. – 1969. – Т. 5. – С. 908–913.

28. Алексеев Ф.П. Синтез и структура некоторых молибдатов редкоземельных элементов / Ф.П. Алексеев, Е.И. Гетьман, Г.Г. Кощеев, М.В. Мохосоев // Ж. неорган. химии. – 1969. – Т. 14. –С. 2954–2958.

29. Гетьман Е. И. Синтез и рентгенографическое исследование оксимолибдатов редкоземельных элементов / Е. И. Гетьман, Ф. П. Алексеев, Г. Г. Кощеев, М. В. Мохосоев // Укр. хим. журн. – 1973. – Т. 39. – С. 650–655.

30. Hubert P.-H. Sur l'existence d'une nouvelle phase cubique à facescentrées des molybdites IV de lanthanides lourds à haute température / P.-H. Hubert // Chemie minerale, Serie C. – 1970. – Vol. 271. – P. 1179–1181.

31. 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. – V. 276. – P. 1779–1781.

32. Hubert P.-H. Contribution a l'etude des molybdites des terres rares. II. – Molybdites cubiques Pn3n / Hubert, P. H. // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1975. – N 3–4. – P. 475-477.

33. Mccarroll W. H. Synthesis of reduced complex oxides of molybdenum by fused salt electrolysis / W. H. Mccarroll, C. Darling, G. Jakubicki // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – V. 48. – P. 189–195.

34. Czeskleba-Kerner H. Synthesis and characterization of fluorite related molybdates $Ln_{12}Mo_6O_{35}$ / H. Kerner-Czeskleba, B. Cros // Mat. Res. Bull. – 1978. – V. 13. – P. 947–952.

35. Czeskleba-Kerner H. Phase Equilibria and Compound Formation in the Nd– Mo–O System between 1273 and 1673°K / H. Czeskleba-Kerner, B. Cros, G. Tourne // Journal of Solid State Chemistry. – 1981. – V. 37. – P. 294–301.

36. Martı'nez-Lope M.J. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $Pr_5Mo_3O_{16}$ / M.J. Martı'nez-Lope, J.A. Alonso, D. Sheptyakov, V. Pomjakushin // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – Vol. 183. – P. 2974–2978.

37. Cortese A.J. Oxygen Anion Solubility as a Factor in Molten Flux Crystal Growth, Synthesis, and Characterization of Four New Reduced Lanthanide Molybdenum Oxides: $Ce_{4.918(3)}Mo_3O_{16}$, $Pr_{4.880(3)}Mo_3O_{16}$, $Nd_{4.910(3)}Mo_3O_{16}$, and $Sm_{4.952(3)}Mo_3O_{16}$ / A. J. Cortese, D. Abeysinghe, B. Wilkins et al. // Cryst. Growth Des. – 2016. – V.16(8). – P. 4225–4231.

38. Biendicho J. J. The Fluorite-Like Phase $Nd_5Mo_3O_{16\pm\delta}$ in the $MoO_3-Nd_2O_3$ System: Synthesis, Crystal Structure, and Conducting Properties / J. J. Biendicho, H. Y. Playford, S. M. H. Rahman, S. T. Norberg, S. G. Eriksson, S. Hull // Inorganic Chemistry. – 2018. – V.57 (12). – P. 7025–7035.

39. Voronkova V. I. Synthesis and electrical properties of a new fluorite-like anionic conductor in the Nd_2O_3 -MoO₃ 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.

40. Voronkova V. I. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $Nd_5Mo_3O_{16}$ and $Pr_5Mo_3O_{16}$. / V. I. Voronkova, I. A. Leonidov, E. P. Kharitonova, D. A. Belov, M. V. Patrakeev, O. N. Leonidova, V. L. Kozhevnikov // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 615. – P. 395–400.

41. Tsai M. Oxide Ion Conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; x ~ 0.5) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // Chem. Mater. – 1989. – V. 1 (2). – P. 253–259.

42. Antipin A.M. Structure of fluorite-like compound based on $Nd_5Mo_3O_{16}$ with lead partly substituting for Neodymium / A.M. Antipin, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva // Acta Cryst. – 2015. – V. B71. – P. 186–193.

43. Alekseeva O.A. Crystal structure of the oxygen conducting compound $Nd_5Mo_3O_{16}$ / O.A. Alekseeva; A.B. Gagor, A.P. Pietraszko // Z. Kristallogr. – 2012. – V.227. – P. 869–875.

44. Алексеева О.А. Кристаллическая структура монокристалла $Nd_5Mo_3O_{16}$ при T = 30 К. / О.А. Алексеева, И. А. Верин, А. П. Дудка // Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 4. – С. 567–573.

45. Antipin A.M. Single Crystal Structure of Vanadium Doped $Nd_5Mo_3O_{16}$ / A.M. Antipin, O.A. Alekseeva, N.I. Sorokina // Crystallography Reports. – 2014. – V.59, No.2. – P. 141–145.

46. Brown I. D. Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model / I. D. Brown // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – P. 6858–6919.

47. Коттон Ф. Современная неорганическая химия. Часть 3 / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; Пер. с англ. канд. хим. наук С. С. Чуранова; Под ред. д-ра хим. наук К. В. Астахова. – Москва: Мир, 1969. – 596 с.

48. Antipin A. M. Structure of Compound $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ Exhibiting Mixed Electronic–Ionic Conductivity / A.M. Antipin, O.A. Alekseeva, N.I. Sorokina // Crystallography Reports. – 2015. – V.60, No.5. – P. 640–648.

49. Ishikawa Y. Crystal structure of $R_{10}Mo_6O_{33}$ (R=Nd, Pr) from 3 K to 973 K by neutron powder diffraction / Y. Ishikawa, S.A. Danilkin, M. Avdeev // Solid State Ionics. – 2016. – V. 288. – P.303–306.

50. 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 magnétochemie, luminescence cristalline, spectroscopie infrarouge, et radiocristallographie. Hypothèse structurale pour la phase CdTm₄Mo₃O₁₆ / J.P. Faurie, R.Kohlmuller // Rev. Chim. Miner. – 1971. – Vol. 8. – P. 241–276.

51. Bourdet J.B. Structural Study of Cadmium Yttrium Molybdate $CdY_4Mo_3O_{16}$. / J.B. Bourdet, R. Chevalier, J.P. Fournier et al. // Acta Cryst. – 1982. – V. B38. – P. 2371–2374.

52. Kurtz R. Real Structure Investigations at PbNd₄Mo₃O₁₆ / R. Kurtz, C. Paulmann, U. Bismayer // HASYLAB Ann. Rep. – 2004. – Pt 1. – P. 12812. http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2004_report/part1/contrib/42/12812 .pdf.

53. Orlova E.I. Synthesis and electrophysical properties of some rare-earth molybdates with fluorite-like structure of the $Nd_5Mo_3O_{16}$ type / E.I. Orlova, E.P. Kharitonova, V.I. Voronkova // Crystallogr. Rep. -2017. - V. - 62. - P.469-473.

54. Liao J. Sol–gel preparation and photoluminescence properties of $CaLa_2(MoO_4)_4$: Eu³⁺ phosphors / J. Liao, D. Zhou, B. Yanget et al // J. Lumin. – 2013. – Vol. 134 – P.533–538.

55. Pechini, M.P., US Patent, No. 3330697, 11 July 1967

56. Zalga A. On the sol-gel preparation of different tungstates and molybdates / Zalga, A., Moravec, Z., Pinkas, J. et al // J. Therm. Anal. Calorim. -2011. - V. 105. - P. 3-11.

57. Yu R. Eu^{3+} -activated CdY₄Mo₃O₁₆ nanoparticles with narrow red-emission and broad excitation in near-UV wavelength region: publisher's note / R. Yu, A. Fan, M. Yuan, T. Li, Q. Tu, J. Wang, V. Rotello // Opt. Mater. Express. – 2016. – V. 6. – P. 3469 – 3469.

58. Voronkova V.I. Ca-doped fluorite-like compounds based on $Nd_5Mo_3O_{16}$ / V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, A. V. Levchenko, A. M Antipin, N. I Sorokina, D. A. Belov // Journal of Alloys and Compounds. -2016. - V. 673. - P. 314-320.

59. Федоров Н.Ф. Двойные молибдаты щелочноземельных и редкоземельных элементов, кристаллизующиеся в структурном типе флюорита / Н.Ф. Федоров, В.В. Ипатов // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, №6. – С.1488–1491.

60. Voronkova V. Fluorite-like $Li_xLn_{5-x}Mo_3O_{16.5-1.5x}F_x$ (Ln = La, Pr, Nd) compounds isostructural with Nd₅Mo₃O₁₆ / V. Voronkova, E. Kharitonova, E. Orlova, et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2020. – V. 103. – P. 6414–6423.

61. Hubert, P.-H. Substitution partielle du molybdène par le tungstène dans les molybdites lanthanidiques cubiques de type Pn3n. / Philippe-Henri Hubert // C. R. Acad. Sc. Paris, Chimie Minérale. – 1974. – T. 279. – P. 405–407.

62. Hubert P.-H. Substitutions partielles du molybdene V par le niobium V (ou le tantale V) du molybdene VI par le tungstene VI dans les molybdites lanthanidiques cubiques $Ln_5Mo_2^{(+6)}Mo^{+5}O_{16}$ et $Ln_7Mo_3^{(+6)}Mo^{+5}O_{22}$ (Ln = La, Gd) / Hubert P.-H. // Bulletein de la societe chemique de France. – 1976. – N_{2} 11–12. – P. 1755–1758.

63. Qi S. A narrow red-emitting phosphor of NaLa₄[Mo₃O₁₅]F:Eu³⁺ with broad excitation band extending in blue wavelength region / S. Qi, H. Xie, Y. Huang, et al. // Optical Materials Express. -2014. - Vol. 4. - I. 2. - P. 190–197.

64. Voronkova V. I. Synthesis and electrical properties of a fluorite-like $Nd_5Mo_3O_{16}$ compound with partial substitution of molybdenum by tungsten, niobium, or vanadium / V. I. Voronkova, E. P. Kharitonova, E. I. Orlova // Crystallography Reports. – 2018. – V. 63, No. 1. – P. 127–131.

65. Vu T.D. Crystal structure and ion conducting properties of $La_5NbMo_2O_{16}$ / 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.

66. Reau J.-M. New anionic conducting fluorides / J.-M. Reau, C. Lucat, G. Campet, J. Claveirie, J. Porter // Electrochimica Acta. – 1977. – V. 22. – P. 761–765.

67. Sammes N. M. Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity / N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – V. 19. – P. 1801–1826.

68. Fung K. Z. Phase stability, phase transformation kinetics, and conductivity of Y_2O_3 -Bi₂O₃ solid electrolytes containing aliovalent dopants / K. Z. Fung, A.V. Virkar // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74. – P. 1970–1980.

69. Badwal S.P.S. Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation / S.P.S. Badwal, F.T Ciacchi, D. Milosevic // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136–137. – P. 91–99.

70. Agarkov D.A. Structure and transport properties of zirconia crystals co-doped by scandia, ceria and yttria / D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin, et al. // Journal of Materiomics. -2019. - Vol. 5. - I. 2. - P. 273-279.

71. Tsai M. Electrical Conductivity in Solid Solutions of $La_{5-x}M_xMo_3O_{16.5+x/2}$ (M = Ce^{4+} and Th⁴⁺; $0.0 \le x < 0.3$) with a Fluorite-Related Structure/ M. Tsai, M. Greenblatt // Chem. of Mater. – 1990. – V. 2. – P. 133–137.

72. C.J. Rodriguez, Program FullProf. 2k, version 3.40. LLB JRC (unpublished), November 2005. версия 3.40 и 5.30

73. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona. – 2000. – P. 118

74. Balagurov A.M. High-resolution Fourier diffraction at the IBR-2 reactor / A.M. Balagurov // Neutron News. -2005. - V. 16. - P. 8-12.

75. Balagurov A. High-resolution neutron Fourier diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor: A new concept / D. Balagurov, I. Bobrikov, A. Bogdzel, V. Drozdov, A. Kirilov, V. Kruglov, S. Kulikov, S. Murashkevich, V. Prikhodko, V. Shvetsov, V. Simkin, A. Sirotin, N. Zernin, V. Zhuravlev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – V. 436. – P. 263–271.

76. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

77. Rocha R.A. Synthesis and Thermal Decomposition of a Polymeric Precursor of the $La_2Mo_2O_9$ / R.A. Rocha, E. N. S. Muccillo // Compound. Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 4268–4272.

78. Rocha R.A. Characterization of La_2MoO_6 prepared by the cation complexation technique / R.A. Rocha, E.N.S. Muccillo // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 400, I. 1–2. – 2005, P. 83–87.

79. Goloboy J.C. Complex Oxides as Molecular Materials: Structure and Bonding in High-Valent Early Transition Metal Compounds / Goloboy, J.C., Klemperer, W.G., Marquart, T.A., Westwood, G., Yaghi, O.M. // Polyoxometalate Molecular Science. NATO Science Series. V. 98. / J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, (eds). –Springer, Dordrecht, 2003. – p. 475.

80. Goutenoire F. Crystal structure of La₂Mo₂O₉, a new fast oxide-ion conductor / F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – P. 2575–2580.

81. Chebyshev K. A. Crystal structure and electrical conductivity of $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16}$ solid solutions / K. A. Chebyshev, E. I. Get'man, L. V. Pasechnik et. al. // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51, No.10 – P. 1033–1038.

82. Get'man E. I. Isomorphous substitutions and conductivity in molybdates $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+y}$ (y~0.5), where Ln = La, Ce, Pr / E. I. Get'man, K. A. Chebyshev, L. V. Pasechnik et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 686. – P. 90–94.

83. Chebyshev K. A. Isomorphous Bismuth Substitution for Neodymium in the $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ Molybdate / K. A. Chebyshev, L. V. Pasechnik, N. I. Selikova, T. S. Berezhnaya, A. A. Zabolotnyi, A.V. Ignatov // Inorganic Materials. – 2021. – Vol. 57, No. 12. – P. 1286–1291.

84. Ardanova L. Fluorite-Like Neodymium Molybdates Doped with Lead / L. Ardanova, K. Chebyshev, A. Ignatov, L. Pasechnik, N. Selikova, E. Get'man, S. Radio // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 865. – P. 49–53.

85. Верескун А.Д. Изоморфное замещение неодима стронцием во флюоритоподобном соединении Nd₅Mo₃O_{16+δ} / Верескун А.Д., Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. / Сб. тез. докл. Республиканской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Химические проблемы Донбасса" Донецк, 21-23 мая 2019 г. Донецк: ДонНУ, 2019. С. 30.

86. Voronkova V. Phase transitions and electrical conductivity of Bi-doped $La_2Mo_2O_9$ oxide ion conductors / V. Voronkova, E. Kharitonova, A. Krasilnikova // Phys. stat. sol. (A). – 2009. – V. 206. – P. 2564–2568.

87. Bode J. H. G. Vibrational spectra of compounds Ln_2MoO_6 and Ln_2WO_6 / J. H. G. Bode, H. R. Kuijt, M. A. J. Th Lahey, G. Blasse // J. Solid State Chem. – 1973. – V. 8. – P. 114–119.

88. Orlova E. Structure and Properties of Ln_2MoO_6 Oxymolybdates (Ln = La, Pr, Nd) Doped with Magnesium / E. Orlova, E. Kharitonova, T. Sorokin, A. Antipin, N. Novikova, N. Sorokina, V. Voronkova // Crystals. – 2021. – V. 11. – 611.
89. Lei F. Molten Salt Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of Gd_2MO_6 :Eu³⁺ (M=W, Mo) Phosphors / F. Lei, Y. Bing, C. Haohong. Z. Jing // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92. – P. 1262–1267.

90. Трубицын М. П. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости кристаллов Pb₂MoO₅ / М. П. Трубицын, И. П. Волнянская // Вестник днепропетровского университета. Серия Физика. Радиоэлектроника. – 2009. – № 2, Вып.16. – С. 70–72.

91. Baranov A. I. Annealing effects, anomalous dielectric properties and conductivity of As-diluted lead phosphate $Pb_3(P_{1-x}As_xO_4)_2$ / A. I. Baranov, U. Bismayer // Z. Kristallogr. – 2006. – V. 221. – P. 178–185.

92. Чебышев К. А. Синтез и уточнение структуры молибдата неодима, модифицированного иттрием. / К. А. Чебышев, Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, Л.В. Пасечник, Н.И. Селикова // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2017. – № 4. – С. 114–121.

93. Рябчиков Д. И. Редкоземельные элементы \ Отв. ред. проф. Д. И. Рябчиков. – Москва: Академия наук СССР, 1963. – с. 393.

94. Журавлев В. Д. Расчет смесимости соединений со структурой циркона / В. Д. Журавлев, Т. А. Патрушева, О. Г. Резницких, Н. Д. Корякин // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – № 9. – С. 1489–1492.

95. Журавлев В. Д. О взаимной растворимости в системах MMoO₄-LnVO₄, где M = Ca, Cd, Sr, Ba, Pb, Ln = Y, Sc, Ce − Lu / B. Д. Журавлев, О. Г. Резницких, В. Г. Бамбуров // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – № 1. – С. 83–90.

96. Гетьман Е. И. Прогнозирование фазовой стабильности твердых растворов Sc₁₋ _xLn_xPO₄ (Ln = Gd – Lu, Y) со структурой циркона / Е. И. Гетьман, С.В. Радио, Л. И. Арданова // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 6. – С. 628–632.

97. Get'man E.I. Complete and limited substitution of rare-earth elements in apatite silicates $La_{(9-x)}Ln_x(SiO_4)_6O_{1.5}$ / E.I. Get'man, A.V. Ignatov, V.V. Prisedsky, K.V. Borysova // Solid State Sciences. – 2018. – V. 76. – P. 8–14.

98. Get'man E. I. Determining the phase stability of luminescent materials based on the solid solutions of oxyorthosilicates $(Lu_{1-x}Ln_x)[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$, where Ln = La - Yb / E. I. Get'man, Yu. A. Oleksii, S. V. Radio, L. I. Ardanova // Fine Chemical Technologies. -2020. - Vol. 15. - No 5. - P. 54–62.

99. Get'man, E.I. Predicting the Stability of Orthoarsenates $Lu_{1-x}Ln_xAsO_4$, Ln = Sm-Yb, Sc, Y, and $La_{1-x}Ln_xAsO_4$, Ln = Ce, Pr, Nd Solid Solutions. / Get'man, E.I., Oleksii, Y.A., Kudryk, O.V., Radio, S.V., Ardanova, L.I. // In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) Nanomaterials and Nanocomposites,

Nanostructure Surfaces, and Their Applications. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics. -2021. - V. 263.

100. Get'man, E.I. Mixing energies (interaction parameters) and decomposition temperatures in solid solutions of monazites of rare earth elements with structure $La_{1-x}Ln_xPO_4$ / Get'man E.I., Radio S.V. // Inorg. Mater. – 2017. – V. 53. –P. 718–721.

101. Гетьман Е. И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах / Е. И. Гетьман; Отв. ред. М. В. Мохосоев. – Новосибирск: Наука: Сиб. отделение, 1985. – 214 с.

102. Quintin C. J. Madelung Constants for Several Structures / C. J. Quintin, D. H. Templeton // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 34. – P. 2004–2007.

103. Урусов В.С. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин // М.: ГЕОС, 2012. – с. 85.

104. Eremin N. N. Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium: Atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties / N. N. Eremin, E. I. Marchenko, V. G. Petrov, A. A. Mitrofanov, A. S. Ulanova / Computational Materials Science. – 2019. – V. 157. – P. 43–50.

105. Stringfellow G. B. Calculation of ternary III–V and quaternary III–V phase diagrams / G. B. Stringfellow // J. Crystal Growth. – 1974. – V. 27. – P. 21–34.

106. Mogilevsky P. On the miscibility gap in monazite–xenotime systems / P. Mogilevsky // Phys. Chem. Minerals. – 2007. – V. 34. – P. 201–214.

107. Schmidt M. Characterization of powellite-based solid solutions by siteselective time resolved laser fluorescence spectroscopy / M. Schmidt, S. Heck, D. Bosbach, S. Ganschow, C. Walther, T. Stumpf // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – I. 23. – P. 8387–8393.

108. Becker R. Über den Aufbau binarer Legierungen / R. Becker // Z. Metallkunde. – 1937. – V. 29. – P. 245–249.

109. Li K. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States / K. Li, D. Xue // J. Phys. Chem. A. – 2006. – 110. – P. 11332–11337.

110. Термические константы веществ [Электронный ресурс]: база данных (рабочая версия – 2) / Иориш В.С. и Юнгман В.С. // Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН, Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В.Ломоносова. URL: http://www.chem.msu.su/rus/tkv/welcome.html