

На правах рукописи



Алексеева Ольга Анатольевна

**ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
ЛОКАЛЬНЫХ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

Специальность 1.3.8. –
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2022

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

Научный консультант:

Сорокина Наталия Ивановна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Официальные оппоненты:

Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук, заведующий лабораторией структурной химии оксидов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Рабданов Муртазали Хулатаевич, доктор физико-математических наук, ректор Дагестанского государственного университета, г. Махачкала

Чупрунов Евгений Владимирович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой кристаллографии и экспериментальной физики Физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Ведущая организация:

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г. Москва

Защита состоится 16 февраля 2023 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 02.1.003.01 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
02.1.003.01, к.ф.-м.н.



В.А. Демин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одной из ключевых задач современного материаловедения является создание новых функциональных материалов, обладающих уникальными свойствами, и предлагающих, тем самым, новые возможности как для наукоемкого производства, так и для других отраслей прикладной науки и технологий. Большое внимание исследователей во всем мире привлекают материалы на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), без использования которых немислимы создание и эксплуатация множества высокотехнологичных приборов. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам соединения на основе РЗЭ нашли широкое применение в химической промышленности, энергетике, лазерной технике, медицине, металлургии, оптике, электронике. Сферы и возможности применения РЗЭ продолжают активно расширяться, поэтому всестороннее исследование материалов, содержащих эти металлы, представляется весьма актуальной и важной задачей. Изучение структурной обусловленности физических свойств перспективных кристаллических материалов не только расширяет фундаментальные знания о них, но и позволяет наметить пути создания новых материалов с контролируемыми свойствами.

Семейство редкоземельных ферроборатов $LnFe_3(BO_3)_4$ ($Ln=РЗЭ$) относится к мультиферроидным соединениям второго рода, в котором магнитоэлектрические эффекты проявляются в виде аномалии на зависимостях спонтанной поляризации от величины внешнего магнитного поля при изменениях магнитной структуры подсистемы ионов железа. Разнообразие свойств редкоземельных ферроборатов обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем: ионов железа и РЗЭ, что указывает на необходимость тщательного анализа всех возможных обменных путей взаимодействия, поскольку даже небольшие искажения таких путей существенно влияют на магнитные и магнитоэлектрические свойства всей системы. Большое количество экспериментальных и теоретических работ последнего времени связано с обнаружением магнитных и структурных фазовых переходов в этих соединениях. При этом число работ, посвященных изучению кристаллической структуры и кристаллохимических особенностей редкоземельных ферроборатов крайне невелико, такие исследования не носили системный характер.

Одной из важнейших сфер применения материалов, содержащих редкоземельные элементы, является энергетика. Обнаруженная в 2000

году высокая кислородная проводимость в соединении $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ со структурными анионными вакансиями вызвала повышенный интерес к изучению фазовых соотношений, особенностей строения и физических свойств соединений редкоземельных молибдатов, в частности флюоритоподобных редкоземельных молибдатов состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, относящихся к соединениям, обладающим кислород-электронной проводимостью. Сложность фазообразования и высокая степень дефектности соединений этих семейств указывает на необходимость проведения прецизионных структурных исследований на монокристаллах с целью установления механизмов стабилизации высокопроводящих фаз и выявления структурных основ проводимости, однако подобные исследования крайне немногочисленны и разрозненны.

Ключевую роль в успешном и рациональном поиске новых функциональных материалов играет установление фундаментальных закономерностей влияния условий роста, химического состава и атомной структуры на физические свойства этих материалов. В качестве основного метода для анализа особенностей кристаллической структуры редкоземельных боратов и молибдатов в рамках настоящей работы был применен прецизионный рентгеноструктурный анализ монокристаллов, что позволило получить структурные данные высокой точности и достоверности и обоснованно связать физические свойства изученных соединений с химическим составом и атомной структурой.

Цель работы: Установление закономерных связей между химическим составом, кристаллической структурой и физическими свойствами соединений редкоземельных ферроборатов $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и молибдатов $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ на основе комплексных исследований строения монокристаллов в широком диапазоне температур.

Задачи исследования:

- получение прецизионных структурных данных для монокристаллов редкоземельных ферроборатов $\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}$) в широком интервале температур, в том числе вблизи фазовых переходов и в области ниже температур магнитного упорядочения;

- получение прецизионных структурных данных для монокристаллов редкоземельных молибдатов семейства $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) в метастабильной высокопроводящей кубической β_{ms} -фазе, стабилизированной при комнатной температуре термически или посредством легирования;

- получение прецизионных структурных данных для монокристаллов редкоземельных молибдатов семейства $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Nd, Pr$) беспримесных и легированных составов;
- анализ структурных трансформаций и динамики фазовых переходов в монокристаллах $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, а также выявление причин стабилизации метастабильной высокопроводящей кубической β_{ms} -фазы $Ln_2Mo_2O_9$ при комнатной температуре;
- установление взаимосвязей между условиями роста, химическим составом, кристаллической структурой и физическими свойствами для всех исследованных семейств кристаллов.

Научная новизна:

- На основе прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов редкоземельных ферроборатов $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$), проведенных в широком интервале температур от 25 до 500 К, изучены механизм и динамика структурных фазовых переходов в соединениях данного семейства.
- Определена роль атомов кислорода в механизме структурного фазового перехода редкоземельных ферроборатов. Показано, что в процессе структурного фазового перехода происходит расщепление позиций атомов кислорода O_2 , динамически разупорядоченных в области высоких температур, приводящее к изменению локального окружения РЗЭ, искажению и наклону треугольников B_2O_3 и B_3O_3 , а также искажению связанных с ними Fe_2O_6 -октаэдров.
- Показано, что увеличение температуры Нееля в соединениях редкоземельных ферроборатов с $Ln = Gd, Ho, Y$ обусловлено появлением укороченных Fe1-Fe1 расстояний в результате структурного фазового перехода.
- Выявлен аномальный рост расстояний Fe-Fe в цепочках в области магнитного упорядочения для всех изученных соединений $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, что приводит к увеличению пути прямого обменного Fe-Fe взаимодействия. При формировании сверхобменных взаимодействий между редкоземельными атомами и атомами железа (Fe-O- Ln , Fe-O-O- Ln) кратчайшими являются пути с участием кислородных вершин искаженного B_2O_3 -треугольника.
- Показано, что отрицательное тепловое расширение, установленное в монокристаллах $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) в области температур от 80 до 30 К, обусловлено увеличением расстояний между атомами железа внутри геликоидальных цепочек при понижении температуры.

- На монокристаллах изучена структура высокотемпературной метастабильной кубической фазы соединений кислородопроводящего семейства LAMOX, стабилизированной при комнатной температуре термически ($Ln_2Mo_2O_9$ ($Ln = La, Pr$), а также в результате изовалентного ($La_{2-x}Bi_xMo_2O_9$) или гетеровалентного допирования ($La_2Mo_{2-x}Sb_xO_{9-y}$, $La_2Mo_{2-x}V_xO_{9-y}$). Установлено, что при комнатной и более низких температурах во всех исследованных соединениях наблюдается разупорядочение позиций атомов La, Mo и O1.

- Установлено, что при легировании соединений семейства LAMOX висмут частично замещает атомы лантана, а сурьма или ванадий частично замещают молибден. При этом атомы примеси не вовлечены в процесс разупорядочения и располагаются в структуре на оси третьего порядка.

- Установлено, что введение в структуру $La_2Mo_2O_9$ атомов висмута, сурьмы или ванадия приводит к изменениям локальных атомных конфигураций, сходным с происходящими при повышении температуры. При этом создается более симметричное расположение атомов кислорода вокруг атомов примеси сурьмы и ванадия (или дополнительных позиций молибдена в случае допирования атомами висмута). Повышение степени порядка в координационном окружении дополнительных позиций, расположенных вблизи основных позиций атома молибдена, обеспечивает стабилизацию проводящей кубической фазы при комнатной температуре.

- Выявленные в структуре окисленных фаз флюоритоподобных редкоземельных молибдатов с общей формулой $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = Nd, Pr$) локальные изменения атомных конфигураций, а именно, статистическая разупорядоченность и частичное взаимозамещение в катионной подрешетке являются основой для появления непрерывной сетки путей миграции ионов кислорода. Выявлен кооперативный механизм ионной проводимости, включающий одновременное участие как межузельных, так и решеточных атомов кислорода.

- Показано, что в соединениях $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, легированных шестивалентным атомом вольфрамом, включение межузельных атомов кислорода в координационную сферу атома вольфрама приводит к уменьшению количества подвижных носителей заряда, что объясняет снижение проводимости. Гетеровалентное частичное замещение катионов ($Nd^{3+} \rightarrow Pb^{2+}$ или $Mo^{6+} \rightarrow V^{5+}$) приводит к уменьшению числа свободных носителей заряда, следствием чего становится падение проводимости в соединениях, допированных атомами свинца или ванадия.

Практическая значимость

Полученные в работе фундаментальные знания, выявленные закономерные связи между атомным строением и физическими свойствами редкоземельных ферроборатов и молибдатов являются важной основой для разработки новых функциональных материалов. Прецизионные структурные данные могут служить базой для теоретических расчетов с целью прогнозирования и улучшения важных для практического применения магнитных, мультиферроидных и ионпроводящих свойств соединений изученных семейств. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологий целенаправленного роста монокристаллов редкоземельных ферроборатов и молибдатов с целью расширения перспектив их практического использования. Проведенный комплекс исследований, кроме того, имеет большое методическое значение, которое состоит в наглядной демонстрации влияния особенностей локальной структуры на широкий спектр физических свойств для двух больших семейств структурно различных соединений содержащих РЗЭ.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Структурный фазовый переход в монокристаллах редкоземельных ферроборатов $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Gd, Ho, Y$) обусловлен наличием в структуре динамически разупорядоченного атома кислорода, входящего при понижении симметрии в состав локального окружения редкоземельного элемента. Локальное изменение атомных конфигураций в окружении атомов РЗЭ влечет за собой изменение путей обменного взаимодействия между магнитными подрешетками железа и РЗЭ, оказывая в том числе влияние на магнитный и спин-реориентационный фазовые переходы в области низких температур.
2. Увеличение значений температуры Нееля в соединениях редкоземельных ферроборатов с $Ln = Gd, Ho, Y$, относящихся при низких температурах к пр.гр. $P3_121$, связано с появлением в структуре укороченных Fe1-Fe1 расстояний, что усиливает обменное взаимодействие между атомами железа.
3. Установленное для монокристаллов $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) отрицательное тепловое расширение в области температур 20-80 К обусловлено аномальными изменениями расстояний между атомами железа внутри геликоидальных цепочек.
4. Результаты исследований строения монокристаллов высокотемпературной метастабильной кубической фазы соединений кислородопроводящего семейства LAMOX методом

прецизионного рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы стабилизированы термически ($Ln_2Mo_2O_9$ ($Ln = La, Pr$), а также химически в результате изовалентного ($La_{2-x}Bi_xMo_2O_9$) или гетеровалентного допирования ($La_2Mo_{2-x}Sb_xO_{9-y}$, $La_2Mo_{2-x}V_xO_{9-y}$).

5. Структурный механизм стабилизации высокопроводящей высокотемпературной кубической β -фазы соединений семейства LAMOX, основанный на установленном в работе локальном повышении степени порядка в координационном окружении атомов примеси и молибдена, расположенных вблизи основных позиций атомов молибдена.
6. Ионная составляющая проводимости окисленных фаз $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ обеспечивается разупорядоченностью кислородной подрешетки, создающей непрерывную сетку путей миграции ионов кислорода. Атомы сверхстехиометрического атома кислорода, выявленные в полостях структуры, являются свободными носителями заряда в структуре и вносят важный вклад в кооперативный механизм ионной проводимости данных соединений, включающий одновременное участие как межузельных, так и решеточных атомов кислорода.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждена использованием комплекса современного высокоточного экспериментального оборудования, лицензированного специализированного программного обеспечения. Взаимная согласованность данных, полученных разными методами, а также их хорошая воспроизводимость подтверждают высокую степень достоверности.

Личный вклад автора

В основу работы положены исследования монокристаллов методом прецизионного рентгеноструктурного анализа, выполненные в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН лично автором или при ее непосредственном участии. Автор непосредственно участвовала в подготовке и проведении рентгенодифракционных экспериментов в лабораторных условиях и на источнике синхротронного излучения, а также в обработке и интерпретации полученных структурных данных.

С целью получения дополнительной информации о химическом составе и атомном строении кристаллических материалов в рамках данной работы автором были привлечены комплементарные методы:

энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; просвечивающая электронная микроскопия; EXAFS- и XANES-спектроскопия; мёссбауэровская спектроскопия. Элементный состав монокристаллов, степень их кристалличности и наличие включений исследовались в лаборатории электронной микроскопии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также в НИЦ «Курчатовский институт». Исследования методами EXAFS-спектроскопии и XANES-спектроскопии поглощения проводились на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ) НИЦ «Курчатовский институт». Особенности локального окружения атомов железа соединения редкоземельных ферроборатов были изучены методом ядерной гамма-резонансной (мёссбауэровской) спектроскопии в Отделе ядерных методов и магнитных структур ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным консультантом и соавторами научных публикаций.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV Congress of the International Union of Crystallography (г. Осака, 2008; г. Мадрид, 2011; г. Монреаль, 2014; г. Хайдарабад, 2017; г. Прага, 2021); 27th European Crystallographic Meeting (г. Берген, 2012); VI Национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов. (г. Москва, 2007); "Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов" (г. Москва, 2009, 2011); Первый Российский кристаллографический конгресс (г. Москва, 2016); V, VI, VII, VIII, IX, X Национальная кристаллохимическая конференция (г. Казань, 2009; г. Суздаль, 2011, 2013, 2016, 2018; Приэльбрусье, 2021); II и III Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ – оз. Байкал, 2015, 2018); XXIII, XXVII, XXX, XXXIII Научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова (г. Нижний Новгород, 2005, 2008, 2011, 2014); 1 Всероссийская научная конференция "Методы исследования состава и структуры функциональных материалов" МИССФМ-2009 (г. Новосибирск, 2009); XIV Национальная конференция по росту кристаллов (г. Москва, 2010); 11-е Международное Сопровождение «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2012); XII Международная конференция «Мёссбауэровская

спектроскопия и её применения” (г. Суздаль, 2012); XIV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» (г. Звенигород, 2012); Научная конференция «ЛАНУЭ-100. Рентгеноструктурные исследования» (г. Нижний Новгород, 2012); RACIRI Summer school 2013 “Advanced materials Design at X-ray and Neutron Facilities: Soft Matter and Nano Composites” (г. Санкт-Петербург, 2013); International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect ICAME-2013 (г. Опатия, 2013); European XFEL User’s Meeting (г. Гамбург, 2014, 2015, 2018); 18th International Symposium on the Reactivity of Solids ISRS-18 (г. Санкт-Петербург, 2014); Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова (г. Москва, 2015); 3rd European Crystallography School ECS3 (г. Бол, 2016); Moscow International Symposium on Magnetism (г. Москва, 2017); Седьмая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная памяти профессора С.С. Горелика (г. Москва, 2017); The International School of Crystallography (г. Эриче, 2018); XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Dedicated to the memory of Academician E.S. Fedorov (г. Апатиты, 2019).

Публикации по теме диссертации

По результатам исследований, включенным в диссертацию, опубликованы 72 работы, в том числе 22 статьи в российских и международных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка публикаций по теме диссертации и списка цитированной литературы из 435 источников. Объем диссертации составляет 340 страниц, включая 87 рисунков и 67 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследований; сформулированы цели и задачи диссертационной работы; показаны её научная новизна и практическая значимость; даны сведения о публикациях и апробации работы; представлены положения, выносимые на защиту; описана структура диссертации.

Первая глава содержит обзор литературных данных, посвященных особенностям строения и физических свойств редкоземельных ферроборатов $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ и молибдатов $Ln_2Mo_2O_9$ и $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$.

Во **второй главе** приведен перечень исследованных монокристаллических образцов, описаны условия их выращивания, особенности проведения прецизионных монокристалльных рентгеноструктурных экспериментов, обработки рентгенодифракционных данных и уточнения структур, отражены особенности проведения исследований комплементарными методами.

Монокристаллы редкоземельных боратов $LnFe_3(BO_3)_4$ ($Ln=Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) были выращены раствор-расплавным методом в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН научной группой под руководством к.ф.-м.н. Л.Н. Безматерных и к.ф.-м.н. И.А. Гудим. Для исследования были выбраны соединения не имеющие, согласно литературным данным, структурного фазового перехода ($Ln=Nd, Sm$), а также соединения его испытывающие ($Ln=Gd, Ho, Y$).

Монокристаллы редкоземельных молибдатов двух семейств $Ln_2Mo_2O_9$ и семейства $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве на Физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова научным коллективом под руководством д.ф.-м.н. проф. В.И. Воронковой. В рамках данной работы исследовались образцы семейства $Ln_2Mo_2O_9$, находящиеся в застabilизированной при комнатной температуре высокопроводящей кубической β_{ms} -фазе. С целью получения метастабильной высокопроводящей кубической β_{ms} -фазы применялась закалка образцов на воздухе или легирование висмутом, ванадием и сурьмой. Для изучения монокристаллов окисленных фаз семейства $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ были выбраны беспримесные составы, а также легированные свинцом, ванадием или вольфрамом соединения $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$; кристаллизация проводилась на воздухе.

Основной метод, примененный в работе для изучения строения указанных групп соединений, – монокристалльный рентгеноструктурный анализ в широком диапазоне температур с использованием лабораторных и синхротронных источников излучения. С целью получения дополнительной информации о химическом составе и атомном строении вышеуказанных кристаллических материалов в рамках данной работы применялись следующие комплементарные методы: энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, EXAFS- и XANES-спектроскопия с использованием синхротронного излучения, мёссбауэровская спектроскопия.

Исследования проводились на современных высокоточных приборах ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Института низких температур и

структурных исследований им. В. Тржебятковского Польской академии наук (г. Вроцлав, Польша), а также в Европейском центре синхротронных исследований ESRF (г. Гренобль, Франция).

Третья глава посвящена исследованию строения монокристаллов семейства $LnFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) и состоит из семи частей: описания строения монокристаллов; анализа характеристических температур Дебая и Эйнштейна; анализа кристаллохимических особенностей структуры в интервале температур 25 – 500 К; анализа динамики структурного фазового перехода и структурной обусловленности особенностей физических свойств редкоземельных ферроборатов $LnFe_3(BO_3)_4$; а также краткого заключения по результатам исследований.

Согласно литературным данным [1,2], структурный фазовый переход в редкоземельных ферроборатах $LnFe_3(BO_3)_4$ наблюдается в соединениях с меньшим ионным радиусом (в том числе при $Ln = Gd, Ho, Y$) и отсутствует в соединениях с большим ионным радиусом (в том числе при $Ln = Nd, Sm$). В рамках данной работы показано, что характер температурной зависимости параметров элементарной ячейки ферроборатов неодима и самария одинаков и свидетельствует об отсутствии структурных фазовых переходов в области температур 20 – 500 К. На зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для гадолиниевого монокристалла четко фиксируется температура структурного фазового перехода первого рода $T_S \approx 155$ К. Структурные фазовые переходы в хольмиевом ($T_S \approx 365 \div 370$ К) и иттриевом ($T_S \approx 360 \div 380$ К) монокристаллах носят размытый характер. Выше температуры фазового перехода изменение объема элементарной ячейки связано с поведением параметра c , тогда как сам фазовый переход обусловлен в большей степени изменением параметров a и b . Аномальный рост значений параметра элементарной ячейки c при снижении температуры зафиксирован в области температур от 80 до 30 К во всех изученных данной работе монокристаллах ферроборатов.

Полные наборы рентгенодифракционных данных были получены для монокристаллов с $Ln=Nd$ при $T=25, 90, 200, 293, 400$ и 500 К; $Ln=Sm$ при $T=25, 90, 200, 293$ и 400 К; $Ln=Gd$ при $T = 293, 90, 25$ К; $Ln=Ho$ при $T=25, 90, 293, 350, 360, 365, 370, 380, 390$ и 500 К; $Ln=Y$ при $T=25, 90, 295, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 430, 500$ К. Температуры структурных фазовых переходов для монокристаллов хольмиевого ($T_{str} = 365$ К) и иттриевого ($T_{str} \approx 370$ К) ферроборатов установлены с использованием метода, основанного на анализе числа и интенсивности систематических погасаний пространственной группы $R32$ в

зависимости от температуры. В качестве исходных структурных моделей в пространственных группах $R3_121$ и $R32$ были использованы модели структуры гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ [3].

Предварительное определение химического состава монокристаллов, выполненное методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа, показало присутствие атомов висмута в количестве 4-9 ат.% во всех образцах. Наличие примесных атомов висмута в монокристаллах является следствием использования при их росте раствор-расплавным методом в качестве растворителя $Bi_2Mo_3O_{12}$. По результатам рентгеноструктурного анализа впервые экспериментально установлено, что примесные атомы Bi частично замещают атомы редкоземельных элементов. Уточненные химические формулы монокристаллов: $Nd_{0.91}Bi_{0.09}Fe_3(BO_3)_4$, $Sm_{0.93}Bi_{0.07}Fe_3(BO_3)_4$, $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$, $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$, $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$.

Установленные в рамках данной работы значения температур структурного фазового перехода в монокристаллах $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$, $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$, $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ значительно меньше величин, полученных для беспримесных поликристаллических образцов ферроборатов в работе [1]. Это является следствием увеличения «эффективного» ионного радиуса в результате частичного замещения атомов РЗЭ атомами висмута с большим радиусом и хорошо соответствует обратной линейной зависимости температуры фазового перехода от ионного радиуса РЗЭ, установленной для ферроборатов в [1, 4].

Соотношение компонентов мероэдрического двойника характеризуется параметрами Флэка равными ≈ 0.5 для структур с $Ln = Nd, Gd, Ho, Y$. Уточнение параметра Флэка для серии из шести структур висмут-содержащих $Sm_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ и двух структур $SmFe_3(BO_3)_4$ без примеси висмута (монокристаллы выращены в присутствии Li_2WO_4 -растворителя) показало, что монокристаллы могут вырастать неконтролируемо полидоменными или монодоменными, что необходимо учитывать при изучении оптических и магнитоэлектрических свойств, зависящих от хиральности.

Кристаллическая структура $Ln_{x-1}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) и в пр. гр. $R32$ (высокотемпературная фаза), и в пр. гр. $R3_121$ (ниже температуры структурного фазового перехода) образована из двух чередующихся в направлении оси c слоев (рис. 1). Первый слой содержит атомы (Ln, Bi) и атомы Fe , во втором слое расположены атомы бора. Атомы редкоземельных элементов (и частично замещающие их примесные атомы висмута) находятся в тригональных призмах

$(Ln, Bi)O_6$, атомы Fe в искаженных октаэдрах FeO_6 , атомы бора в центре треугольников BO_3 . Соединяясь ребрами, октаэдры FeO_6 образуют в структуре изолированные геликоидальные цепочки, вытянутые вдоль оси c . Призмы $(Ln, Bi)O_6$ и треугольники BO_3 объединяют цепочки октаэдров железа. В пространственной группе $R32$ имеется по одному типу $(Ln, Bi)O_6$ -призм и FeO_6 -октаэдров, а также два типа BO_3 -треугольников. В результате структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$ в структуре возникают два типа FeO_6 -октаэдров и три типа BO_3 -треугольников, однако сохраняется один тип $(Ln, Bi)O_6$ -полиэдров.

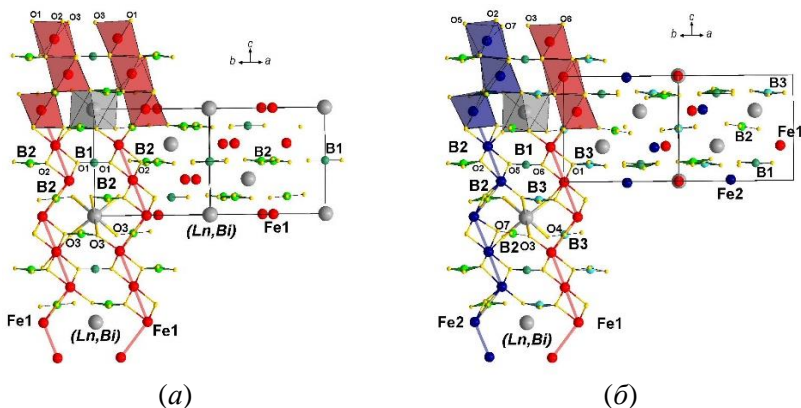


Рисунок 1. Общий вид структуры $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ в пространственной группе $R32$ (а), и в пространственной группе $P3_121$ (б).

В структурах с пр.гр. $R32$ атомы РЗЭ окружены шестью одинаковыми атомами кислорода (позиции O3). При переходе в пр.гр. $P3_121$ шесть атомов кислорода, находящиеся в трех независимых позициях (O3, O4, O7), формируют вокруг атомов РЗЭ искаженную тригональную призму. В структурах с $Ln = Nd, Sm$, не испытывающих фазовый переход, плавность изменений расстояний по температуре сохраняется вплоть до $T = 25$ К. В соединениях с $Ln = Gd, Ho, Y$ после фазового перехода в пр.гр. $P3_121$ расстояние $(Ln, Bi)-O4$ резко возрастает и продолжает увеличиваться при понижении температуры; расстояния $(Ln, Bi)-O3$ и $(Ln, Bi)-O7$, напротив, резко уменьшаются.

Вторая координационная сфера атомов РЗЭ в пространственной группе $R32$ образована шестью атомами B2, шестью атомами O2 и шестью атомами Fe1. При этом расстояния $(Ln, Bi)-O2$ значительно превышают расстояния $(Ln, Bi)-O3$ 1-й координационной сферы. В структурах с $Ln = Gd, Ho, Y$ в пр.гр. $P3_121$ 2-я координационная сфера формируется шестью атомами кислорода, находящимися в позициях

O2 (два коротких и два длинных расстояния) и O1 (два средних расстояния). При понижении температуры короткое расстояние (Ln, Bi)–O2 существенно уменьшаясь достигает величин 2.900(1) Å, 2.821(1) Å и 2.818(1) Å для $Ln = Gd, Ho, Y$ соответственно. По данным EXAFS-спектроскопии при комнатной температуре локальное окружение атомов иттрия состоит из шести ближайших атомов кислорода (среднее расстояние Y–O равно 2.34(1) Å), и двух более удаленных атомов кислорода на расстоянии 2.90(1) Å, что хорошо согласуется с данными монокристалльного рентгеноструктурного анализа. С учетом увеличенного за счет частичного замещения атомов PЗЭ атомами висмута «эффективного» радиуса катионов, находящихся в позиции PЗЭ, атомы O2 в структурах с пр.гр. $P3_121$ должны рассматриваться как входящие в локальное окружение позиций (Ln, Bi). В этом случае полиэдр PЗЭ, являющийся тригональной призмой в структурах с пр.гр. $R32$, трансформируется в двухшапочную тригональную призму при переходе в пр.гр. $P3_121$.

Октаэдры, в которых находятся атомы железа в структурах $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, искажены в обеих пространственных группах. В пр.гр. $R32$ атомы Fe1 окружены атомами кислорода трех типов (позиции O1, O2, O3). При переходе в пр.гр. $P3_121$ атомы железа разделяются на две независимые позиции: Fe1O₆-октаэдры образованы атомами кислорода трех типов (позиции O1, O3, O6), Fe2O₆-октаэдры формируются четырьмя атомами кислорода разного типа (позиции O2, O4, O5, O7).

В структурах с $Ln = Nd, Sm$, не испытывающих фазовый переход, все расстояния Fe–O демонстрируют одинаковое незначительное уменьшение вплоть до $T = 25$ К. В соединениях с $Ln = Gd, Ho, Y$ после фазового перехода в пр.гр. $P3_121$ одновременно с появлением двух независимых позиций железа Fe1 и F2 происходит искажение FeO₆-октаэдров: наибольшее по величине расстояние Fe1–O1 увеличивается, а среднее Fe1–O6 и наименьшее Fe1–O3 уменьшаются. Аналогично для Fe2O₆-октаэдра: большие по величине расстояния Fe2–O2 и Fe2–O5 увеличиваются, меньшие по величине расстояния Fe2–O4 и Fe2–O7 имеют тенденцию к уменьшению.

Расстояния Fe–Fe в цепочках и между цепочками равномерно уменьшаются с понижением температуры для соединений с $Ln = Nd, Sm$. В соединениях $Ln = Ho, Y$ ниже фазового перехода расстояние Fe1–Fe1 в цепочке продолжает уменьшаться, а расстояние Fe2–Fe2 второй цепочки увеличивается. При $T = 25$ К во всех изученных структурах наблюдается небольшое увеличение расстояний в цепочке Fe1–Fe1, сопровождающееся увеличением углов Fe1–O1–Fe1.

Мёссбауэровские измерения для всех соединений $Ln_{x-1}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) показали, что сверхтонкие параметры экспериментальных спектров соответствуют ионам железа Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$ в октаэдрическом кислородном окружении. Несмотря на появление в структурах после фазового перехода двух независимых позиций ионов железа обнаружено, что спектры, измеренные выше и ниже T_S имеют одинаковую форму и наилучшим образом описываются одним парамагнитным дублетом при охлаждении вплоть до возникновения магнитного упорядочения при температуре Нееля T_N . При температурах $T < T_N$ вклад от ионов железа в двух позициях удалось уверенно разделить в соединениях $GdFe_3(BO_3)_4$ и $HoFe_3(BO_3)_4$. Для соединения $YFe_3(BO_3)_4$, не содержащего второй магнитной подсистемы редкоземельных ионов, разделить вклад от ионов железа, расположенных в различных позициях Fe1 и Fe2, не удалось во всём интервале измеренных температур.

В структурах с пр.гр. $R32$ присутствуют две независимые позиции атомов бора. Равносторонний треугольник $B1O_3$, параллельный плоскости ab , объединяет три цепочки железа. Равнобедренный треугольник $B2O_3$ незначительно отклонен от плоскости ab и связан одной вершиной с двумя атомами Fe, а каждой из двух других с атомом (Ln, Bi) и атомом Fe. При переходе в пр.гр. $P3_121$ атом B2 разделяется на два (B2 и B3). Треугольник $B2O_3$ искажается, треугольник $B3O_3$ остается равнобедренным. В структурах с пр.гр. $R32$ $B1O_3$ -треугольники расположены параллельно плоскости ab , а $B2O_3$ -треугольники наклонены на угол $\approx 6^\circ$. После структурного фазового перехода в пр.гр. $P3_121$ все треугольники отклоняются от плоскости ab и углы наклона увеличиваются с понижением температуры до $\approx 3^\circ$ для $B1O_3$, и до $\approx 8 - 10^\circ$ для $B2O_3$ и $B3O_3$.

Температурные зависимости параметров атомных смещений $U_{экр}(T)$, полученные на основе рентгеноструктурных данных для соединений с $Ln = Nd, Sm, Ho, Y$, были аппроксимированы модельными кривыми в расширенных приближениях Дебая и Эйнштейна, что позволило вычислить значения температур Дебая T_D и Эйнштейна T_E . Наибольшие величины температур T_D и T_E , а также наибольшую разницу между этими величинами имеют атомы бора, что указывает на сильную степень их взаимодействия с локальным окружением. Что касается атомов кислорода, то самые низкие значения T_D и T_E , а также наименьшая разница между этими величинами наблюдаются для атомов кислорода в позиции O2. Это свидетельствует о том, что атомы O2, помимо наиболее выраженных атомных смещений ($U_{экр}$) и наиболее вытянутых эллипсоидов атомных смещений (ϵ), имеют самую

слабую из всех атомов кислорода в структуре степень взаимодействия с соседними атомами. Полученные на основе рентгеноструктурных данных величины температур Дебая T_D для ионов железа хорошо коррелируют с величинами температур Дебая T_M , рассчитанными по данным мёссбауэровских измерений.

Наибольшие величины эквивалентных параметров атомных смещений $U_{\text{эКВ}}$ в области высоких температур имеют атомы кислорода в позиции O2. В структурах с $Ln = \text{Gd, Ho, Y}$ в области структурного фазового перехода наблюдается резкий скачок $U_{\text{эКВ}}$ для атомов кислорода в позиции O2(HT) (HT высокотемпературная фаза с пр.гр. $R32$), разделяющихся после фазового перехода на позиции O1(LT) и O2(LT) (LT – низкотемпературная фаза с пр.гр. $P3_121$). Наибольшие величины смещений относительно позиций в высокотемпературной фазе имеют атомы O2(LT), которые сдвигаются в направлении главной оси эллипсоида в сторону атома P3Э, тогда как атом O1(LT) остается в центре высокотемпературного эллипсоида O2(HT). Таким образом, в структурах редкоземельных ферроборатов с меньшими радиусами P3Э ($Ln = \text{Gd, Ho, Y}$) в момент структурного фазового перехода позиция атома кислорода O2(HT), динамически разупорядоченного в области высоких температур, расщепляется на две позиции O1(LT) и O2(LT). После фазового перехода в низкотемпературную фазу выраженное смещение атомов O2(LT) в сторону атома P3Э приводит к отклонению треугольника B_2O_3 от плоскости ab и его повороту в сторону редкоземельного атома (рис. 2). При этом расстояние $\text{B}_2\text{--O}_2(\text{LT})$ является самым длинным в B_2O_3 -треугольнике и увеличивается с понижением температуры. Отклонение треугольника B_3O_3 от плоскости ab незначительно увеличивается при понижении температуры и обусловлено смещением HT-атома O4, находящегося в транс-положении к атому O2 октаэдра Fe_2O_6 . Следует отметить, что расстояние $\text{B}_3\text{--O}_4$ является самым длинным в B_3O_3 -треугольнике, а расстояние $\text{Fe}_2\text{--O}_2$ самым длинным в Fe_2O_6 -октаэдре и оба эти расстояния увеличиваются с понижением температуры. Треугольник B_1O_3 , не имеющий связи с атомами P3Э и связанный только с цепочками $\text{Fe}_1\text{--Fe}_1$ и $\text{Fe}_2\text{--Fe}_2$ LT, почти не искажается в низкотемпературной фазе во всех структурах. Незначительное отклонение B_1O_3 -треугольника от плоскости ab в низкотемпературной фазе обусловлено смещением вершины O5(LT), однако это отклонение ($\sim 3^\circ$) существенно слабее отклонений B_2O_3 - и B_3O_3 -треугольников ($\sim 8\text{--}10^\circ$). Увеличение углов наклона треугольников бора, практически параллельных плоскости ab в высокотемпературной фазе, которое происходит в момент фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$, приводит к

резкому изменению параметров a и b , выявленному на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки.

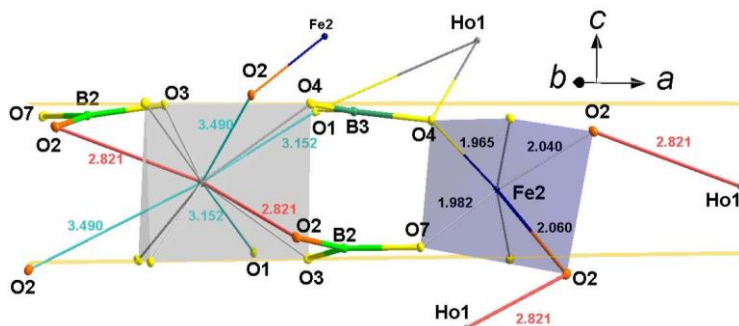


Рисунок 2. Наклон треугольников V_2O_3 и V_3O_3 относительно плоскостей, параллельных плоскости ab в структуре $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$ ($P3_121$) при $T = 25$ К.

Аномальный эффект увеличения значений параметра элементарной ячейки c при снижении температуры зафиксирован в области температур от 80 до 30 К для всех изученных монокристаллах $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(VO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$). Анализ температурных зависимостей межатомных расстояний показал, что во всех изученных структурах наиболее значимое аномальное увеличение расстояний при понижении температуры наблюдается в цепочках железа.

Помимо структурного фазового перехода в соединениях данного семейства ферроборатов наблюдаются также антиферромагнитные переходы II рода в области низких температур, при этом температура магнитного перехода увеличивается с уменьшением ионного радиуса [1]. Вычисленные на основе полученных в рамках данной работы мёссбауэровских данных температуры Нееля демонстрируют хорошее совпадение с литературными данными: 32.5 К для $Ln = Nd$, 32 К для $Ln = Sm$, 38 К для $Ln = Gd$, 37.3 К для $Ln = Ho$, 39.4 К для $Ln = Y$. Ионы Fe^{3+} находятся в соединениях $LnFe_3(VO_3)_4$ в высокоспиновом состоянии [1], в системе доминирует прямой обмен Fe-Fe [2,3]. В рамках данной работы показано, что появляющиеся в результате структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$ в соединениях с $Ln = Gd, Ho, Y$ два типа цепочек атомов железа демонстрируют различное поведение: величины расстояний Fe1-Fe1 существенно уменьшаются в сравнении с аналогичными величинами Fe-Fe в соединениях с $Ln = Nd, Sm$, а величины расстояний Fe2-Fe2 увеличиваются. Появление в структуре с пр.гр. $P3_121$ укороченных Fe1-Fe1 расстояний усиливает обменное взаимодействие между атомами железа в соединениях редкоземельных

ферроборатов с $Ln = \text{Gd, Ho, Y}$, что объясняет более высокие значения температуры Нееля для этих кристаллов.

Магнитное упорядочение, возникающее в редкоземельной подсистеме ниже температуры Нееля, индуцируется $f-d$ обменным полем с ионами железа [2,5], при этом доминирующей в системе прямой обмен Fe-Fe существенно превышает косвенный обмен между ионами РЗЭ [2,3]. В то же время ориентация магнитных моментов ионов железа относительно кристаллографических осей определяется типом редкоземельного иона, что указывает на важность учета характера взаимодействия между подрешетками атомов железа и РЗЭ. Сложность атомной структуры редкоземельных ферроборатов обеспечивает наличие множества путей обмена и сверхобменного взаимодействия. Каждая из призм LnO_6 соединяет три цепи FeO_6 без прямых связей $Ln-O-Ln$ между разными призмами LnO_6 . Наличие атомов одного сорта в разных позициях приводит к большой вариативности расстояний и углов для обменных и сверхобменных путей. Для структур в пр.гр. $P3_121$ разнообразие этих расстояний и путей возрастает.

Полученные в данной работе прецизионные монокристалльные рентгеноструктурные данные, в том числе ниже температур Нееля при $T=25 \text{ K}$, позволили проанализировать особенности обменных и сверхобменных путей взаимодействия для структур, находящихся в области магнитного упорядочения как в пр.гр. $R32$ ($Ln = \text{Nd, Sm}$), так и в пр.гр. $P3_121$ ($Ln = \text{Gd, Ho, Y}$). Подтверждена доминирующая роль внутрицепочечного взаимодействия Fe-Fe, а также показана преобладающая роль взаимодействия $Ln-Fe$ над межцепочечным взаимодействием Fe-Fe. Для кристаллов с $Ln = \text{Nd, Sm}$ в области магнитного упорядочения существует единственный внутрицепочечный обменный путь $Fe1-Fe1$. В кристаллах с $Ln = \text{Gd, Ho, Y}$ прямое обменное взаимодействие должно быть сильнее для связи $Fe1-Fe1$, чем для связи $Fe2-Fe2$. Кроме того, при уменьшении ионного радиуса РЗЭ расстояние $Fe1-Fe1$ закономерно уменьшается в отличие от расстояния $Fe2-Fe2$, для которого наблюдается увеличение. При этом, аномальный рост расстояний Fe-Fe в цепочках $T=25 \text{ K}$ для всех изученных соединений, указывает на увеличение прямого обменного пути.

Суммарное внутрицепочечное расстояние $Fe1-O6-Fe1$ существенно короче других расстояний Fe-O-Fe в кристаллах с $Ln = \text{Gd, Ho, Y}$ и значительно короче всех расстояний Fe-O-Fe для соединений с $Ln = \text{Nd, Sm}$, что говорит о его доминирующей роли в качестве сверхобменного внутрицепочечного пути для соединений с меньшим радиусом РЗЭ при

низких температурах. В цепочках, образованных атомами железа Fe2 наиболее коротким сверхобменным Fe-O-Fe путем, является Fe2-O5-Fe2. Наибольшим из суммарных расстояний Fe-O-Fe является Fe2-O2-Fe2, что обусловлено смещением атома кислорода O2 в направлении позиции P3Э как при уменьшении радиуса P3Э, так и при понижении температуры.

Среди более сложных сверхобменных путей типа Fe-O-O-Fe наименьшим суммарным расстоянием для соединений с $Ln = Nd, Sm$ является Fe1-O3-O3-Fe1 через $B2O_3$ -треугольник. В то же время кристаллах с $Ln = Gd, Ho, Y$ (пр.гр. $P3_121$) наименьшими являются два неэквивалентных пути Fe1-O3-O2-Fe2, задействующих ребро $B2O_3$ -треугольника. Пути преимущественного сверхобменного взаимодействия между атомами магнитных подрешеток P3Э и железа в направлениях Fe-O- Ln и Fe-O- Ln -O-Fe также существенно различаются для кристаллов с пр.гр. $R32$ и $P3_121$. В случае соединений с пр.гр. $R32$ существует одно направление Fe1-O3- Ln и одно направление Fe1-O3-O3- Ln через $B2O_3$ -треугольник. В случае соединений с пр.гр. $P3_121$ кратчайшими путями сверхобмена между редкоземельными атомами и атомами железа являются Fe1-O3- Ln и Fe2-O7- Ln , а также Fe2-O2-O3- Ln и Fe1-O3-O7- Ln . Атомы кислорода на всех этих путях связаны с $B2O_3$ -треугольником, а O2-O3 является ребром рассматриваемой двушапочной тригональной призмы LnO_8 , что подчеркивает особую роль $B2O_3$ -треугольника в сверхобменном взаимодействии между атомами двух магнитных подрешеток.

Четвертая глава посвящена исследованию строения кислородпроводящих монокристаллов семейства $Ln_2Mo_2O_9$ ($Ln = La, Pr$) и состоит из трех частей: описания строения монокристаллов $La_2Mo_2O_9$ (при $T = 293$ и $33K$) и $Pr_2Mo_2O_9$ (при $T = 293 K$); описания строения монокристаллов $La_2Mo_2O_9$, легированных атомами висмута, сурьмы или ванадия; анализа особенностей полиморфизма монокристаллов $La_2Mo_2O_9$, допированных примесями, и их электрофизических свойств во взаимосвязи со структурой; а также краткого заключения по результатам исследований.

Из литературных данных известно, что высокая кислородная проводимость (0.06 См/см при $800^\circ C$) соединения $La_2Mo_2O_9$, свойственная высокотемпературной кубической β -фазе (пр.гр. $P2_13$), падает на два порядка в результате обратимого фазового перехода I рода типа порядок-беспорядок в низкотемпературную моноклинную α -фазу (пр. гр. $P2_1$) при температуре $580^\circ C$ [6]. Согласно порошковым рентгеноструктурным данным в структуре высокотемпературной β -

фазы ($T=670^{\circ}\text{C}$) имеется пять независимых позиций: атомы La, Mo и O1 в позициях на осях третьего порядка и атомы кислорода O2 и O3 в общих позициях [7].

Исследование закаленных на воздухе образцов $\beta_{\text{ms}}\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM) и $\beta_{\text{ms}}\text{-Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (PM) методом просвечивающей электронной микроскопии в настоящей работе показало, что структуры являются монокристаллическими без включений. Полное рентгеноструктурное исследование было выполнено для закаленных на воздухе монокристаллов LM (при $T=293$ и 33 К), а также PM (при $T=293\text{K}$). Структурный фазовый переход в интервале температур $293\div 33$ К не обнаружен. На начальном этапе уточнения строения кубических монокристаллов LM и PM при $T=293\text{K}$ в рамках пр.гр. $P2_13$ прямыми методами были выявлены атомы La, Mo и O, находящиеся в частных позициях на осях третьего порядка (факторы сходимости уточнения $R=0.1617$ для LM и $R=0.1704$ для PM). На синтезах разностной электронной плотности были выявлены мощные остаточные пики вблизи позиций La(Pr) ($18.4\div 18.77 \text{ \AA}^{-3}$) и Mo ($12.24\div 12.96 \text{ \AA}^{-3}$) на расстояниях $\approx 0.40 \text{ \AA}$, указывавшие на смещение атомов La и Mo относительно тройной оси. После расщепления позиций атомов La и Mo на три позиции R -факторы снизились до $R=0.0706$ для LM и $R=0.0666$ для PM. На следующем этапе уточнения было выявлено и учтено такое же смещение атомов кислорода в позиции O1 относительно оси третьего порядка. Аналогичное локальное понижение симметрии для атомов La, Mo, O1 было выявлено в структуре LM при $T=33$ К. На следующем этапе уточнения выявлены две недозаселенные кислородные позиции O2 и O3 ($q\text{O}2=0.75(2)$ для LM и $q\text{O}2=0.72(2)$ для PM; $q\text{O}3=0.32(2)$ для LM и $q\text{O}3=0.40(2)$ для PM) с высокими значениями эквивалентных параметров атомных смещений $U_{\text{эКВ}}$. Вид синтезов электронной плотности в окрестностях позиций атомов кислорода O2 и O3 не меняется с понижением температуры до $T=33$ К, что свидетельствует о том, что данные кислородные атомы находятся в статическом беспорядке.

Далее максимумы остаточной электронной плотности ($0.60 \div 1.03 \text{ \AA}^{-3}$) были обнаружены в обеих структурах вблизи позиций атомов молибдена на оси 3-го порядка и вблизи позиций атомов лантана в общем положении. Учёт этих пиков путем размещения в соответствующих атомных позициях части атомов молибдена (на оси 3-го порядка) и лантана (вблизи основных расщепленных позиций атомов лантана) привел к выравниванию остаточной электронной плотности и снижению оценочных параметров уточнения ($R=0.0186$, $S=1.15$ для LM и $R=0.0172$, $S=1.05$ для PM). Таким образом, в

структурах монокристаллов метастабильных кубических фаз β_{ms} - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и β_{ms} - $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ атомы La(Pr) смещаются со своих положений на оси 3-го порядка, образуя вокруг неё шесть близкорасположенных позиций (две группы по три позиции с одинаковой заселенностью). В структуре РМ для одной тройки позиций празеодима вероятность их заселения атомами равна 0.28(2), для другой тройки – 0.05(2), в структуре ЛМ эти значения 0.17(1) и 0.16(1). Атомы Мо также смещаются со своих положений на оси 3-го порядка, образуя вокруг неё три близкорасположенные позиции, однако часть атомов Мо (позиция Мо2) остаётся на оси 3-го порядка ($q\text{Mo}2=0.14(1)$ для ЛМ и $q\text{Mo}2=0.20(1)$ для РМ).

На рис. 3 изображена кристаллическая структура метастабильной высокотемпературной кубической фазы β_{ms} - $\text{La}(\text{Pr})_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, образованная из оксо-центрированных анти-полиэдров, которые формируют катионы La(Pr) и Мо вокруг атома O1. Эти анти-тетраэдры – наиболее стабильная часть структуры. В то же время недозаселенные позиции атомов кислорода O2 и O3 окружены лишь тремя катионами каждый. Каждый из O1-анти-тетраэдров соединен по трем лантановым вершинам с другими анти-тетраэдрами. Все вершины, в которых находится Мо, остаются неподделенными. В результате образуется трехмерный каркас с каналами, в которых расположены частично заселяющие свои позиции атомы O2 и O3.

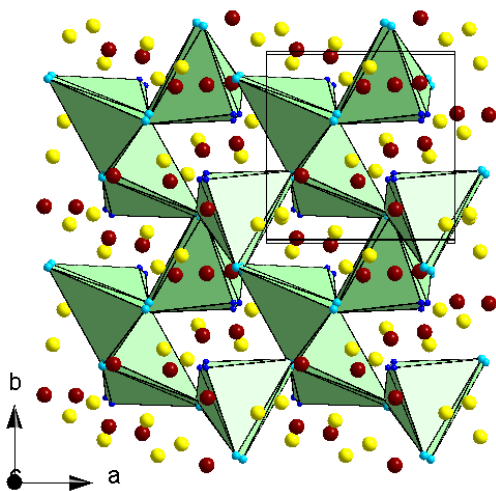


Рисунок 3. Кристаллическая структура метастабильной кубической β_{ms} -фазы $\text{La}(\text{Pr})_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. В центре анти-тетраэдров $[\text{OLa}(\text{Pr})_3\text{Mo}]$ находятся атомы O1; вершины анти-тетраэдров

образованы атомами La(Pr) (голубые шарики) и Mo (синие шарики); атомы O2 – красные шарики, атомы O3 – желтые шарики.

Влияние изо- и гетеровалентного допирования на структуру монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ изучено на примере соединений $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$), $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{9-y}$ ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{V}^{5+}$) и $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{9-y}$ ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$). Полные дифракционные эксперименты были получены для монокристаллов $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x=0.04$ (LM:2%Bi), 0.06 (LM:3%Bi), 0.18 (LM:9%Bi)), $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{9-y}$ ($x=0.22$ (LM:11%V), 0.36 (LM:18%V)), $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{9-y}$ ($x=0.04$ (LM:2%Sb)) при комнатной температуре. А также для монокристалла LM:9%Bi при $T=33$ К и для монокристаллов LM:11%V и LM:18%V при $T = 110$ К.

Установлено, что во всех структурах наблюдается смещение атомов La, Mo1 и O1 с тройной оси, однако, в отличие от структуры беспримесного $\beta_{\text{ms}}\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в допированных структурах имеется только одна тройка смещенных близкорасположенных позиций с заселенностями 1/3 для каждого из этих атомов. В допированных кубических кристаллах LM присутствуют две не полностью заселенные позиции атомов кислорода O2 и O3. Уточнение структур монокристаллов LM:9%Bi при $T=33$ К, а также монокристаллов LM:11%V и LM:18%V при $T = 110$ К подтвердило как наличие локального разупорядочения позиций атомов La, Mo1 и O1, так и отсутствие влияния температуры на размер и форму эллипсоидов атомных смещений атомов кислорода O2 и O3.

Анализ сечений синтезов разностной электронной плотности выявил максимумы электронной плотности на оси 3-го порядка вблизи разупорядоченных позиций атомов лантана (структуры LM:Bi) и молибдена (структуры LM:Sb и LM:V). Дальнейшее уточнение структурных моделей, выполненное в предположении, что соответствующие максимумам позиции заняты примесными атомами, привело к снижению R -факторов. Таким образом, установлено, что во всех исследованных структурах примесные атомы висмута, сурьмы и ванадия не вовлечены в процесс разупорядочения и располагаются на оси третьего порядка вблизи позиций атомов лантана (в структуре LM:Bi) или молибдена (в структурах LM:Sb и LM:V). В структурах LM:Bi и LM:Sb остаточная электронная плотность была также выявлена на осях 3-го порядка вблизи атомов молибдена (структуры LM:Bi). Установлено, что внедрение атомов висмута (сурьмы) в структуру LM приводит к возвращению части атомов молибдена (лантана) в позиции на оси третьего порядка, причем значения заселенностей позиций атомов Mo2 равны значениям заселенностей

позиций атомов висмута. Заключительные R-факторы уточнения допированных структур находятся в интервале $0.0167 \div 0.0211$.

В допированных структурах LM средние расстояния от основных (расщепленных) позиций лантана и молибдена до позиций атомов кислорода O1, O2, O3 остаются постоянными в пределах погрешности вычислений. Ни изменение концентрации примеси, ни изменение температуры не оказывают значимого влияния на эти величины. Величины расстояний от позиций примесных атомов висмута до позиций атомов O1 в пределах погрешности совпадают с расстояниями La-O1 для основных (расщепленных) позиций атомов лантана. В то же время, по сравнению с расстояниями La-O1 уменьшаются расстояния Bi-O2 (на величину $\approx 0.3 \text{ \AA}$) и Bi-O3 (на величину $\approx 0.15 \text{ \AA}$). В структурах LM:V и LM:Sb примесные атомы ванадия, располагающиеся вблизи позиций атомов молибдена на осях третьего порядка, сдвинуты в направлении наиболее заселенной кислородной позиции O1. В результате значение расстояния V(Sb)-O1 уменьшается на величину $\approx 0.3 \text{ \AA}$ в сравнении со средним расстоянием Mo-O1. В то же время, расстояния от примесных катионов до наименее заселенной кислородной позиции V(Sb)-O3 увеличиваются на $\approx 0.3 \text{ \AA}$ в сравнении со средним расстоянием Mo-O3. Дополнительные позиции атомов Mo2, расположенные на оси 3-го порядка в структурах LM:Bi, также смещены относительно основных позиций молибдена в сторону атома O1, изменения в расстояниях при этом аналогичны структурам LM:V и LM:Sb.

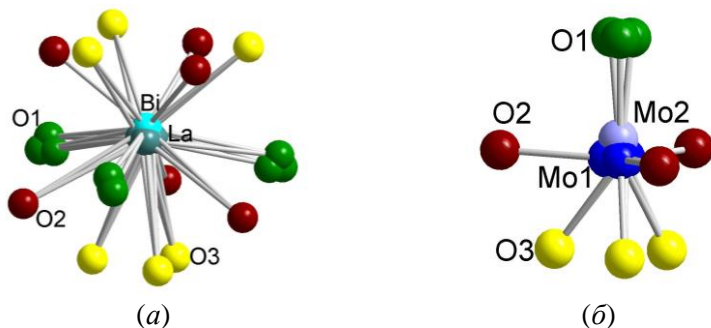


Рисунок 4. Координационные полиэдры в структурах LM:Bi: (а) – атома La; (б) – атома Mo.

Исследования многочисленного семейства LAMOX, объединяющего соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ с изо- и гетеровалентными замещениями, проводились в первую очередь с целью увеличения анионной проводимости, в том числе в области низких температур за счет стабилизации высокопроводящей высокотемпературной β -фазы. В

работе [8] показано, что соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ имеют схожие полиморфизм и физические свойства, у соединения РМ обнаружен обратимый фазовый переход I рода в области более низких, чем для LM, температур 520–540°C, а его электропроводность близка к проводимости LM. Согласно нашим исследованиям, метастабильные кубические $\beta_{\text{ms}}\text{-Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\beta_{\text{ms}}\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ изоструктурны, однако катионы в структуре LM разупорядочены в большей степени в сравнении с РМ. Полная замена атомов лантана меньшими по размеру атомами празеодима приводит к большей сконцентрированности редкоземельных атомов в одной из расщепленных позиций и увеличению заселенности позиции молибдена, расположенной на оси 3-го порядка.

В работе [9] исследование динамики изменения тепловых и проводящих свойств соединений $\text{La}_{2-x}\text{V}_x\text{Mo}_2\text{O}_y$ ($0 < x < 0.3$) в зависимости от содержания примеси показало, что кубическая фаза стабилизируется при комнатной температуре в случае $x \geq 0.05$. При частичном замещении атомов молибдена ванадием в соединениях $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{9-y}$ ($0 < x < 0.2$) [10] кубическая фаза стабилизируется при $x \geq 0.06$. Твердые растворы $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{9-y}$ образуются в узкой области концентраций $0 \leq x \leq 0.05$. Результаты калориметрических исследований показали, что введение примеси Sb способствует понижению температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ от 570 до 520 °C и его заметному подавлению [11].

В работах [12-14] было высказано предположение, что при повышении температуры атомы кислорода, находящиеся при комнатной температуре в статическом порядке (α -фаза, пр.гр. $P2_1$, 312 независимых позиций атомов), способны перейти в состояние динамического беспорядка, повысив симметрию кристалла от моноклинной до кубической (β -фаза, пр.гр. $P2_13$, 5 независимых позиций атомов). Высокая симметрия обеспечивает равные потенциалы между занятыми и вакантными позициями атомов кислорода, что приводит к увеличению проводимости по кислороду на два порядка при переходе из α -фазы в β -фазу. Авторами [14] установлено, что с ростом температуры до $T=700$ °C значения длин связей Mo-O в структуре $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ изменяются неравномерно, что приводит к симметризации кислородного окружения атомов Mo при высокой температуре и образованию низкоэнергетической тропы для движения ионов кислорода [13, 14].

В результате проведенных в рамках данной работы структурных исследований монокристаллов беспримесных и легированных соединений семейства LAMOX было установлено, что введение в

структуру $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ атомов висмута, сурьмы или ванадия приводит к появлению более симметричного кислородного окружения вокруг атомов молибдена, аналогичного тому, которое происходит при повышении температуры [13, 14]. С ростом температуры от 30°C до 700°C в структуре $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [14] происходит смещение катиона молибдена в направлении центра тетраэдра, образованного атомами O1 и O2 (рис. 5*a, б*), при этом расстояние от атома Mo до плоскости, образованной атомами O2 увеличивается от 0.04 \AA (при 30°C) до 0.16 \AA (при 700°C). В исследованных нами монокристаллах β_{ms} -фазы соединений LM и PM (полученных в результате закалки) часть атомов молибдена расположена на оси третьего порядка, однако эти атомы фактически находятся в плоскости, образованной атомами O2, отклоняясь от нее на величину не более 0.03 \AA (рис. 5*в*).

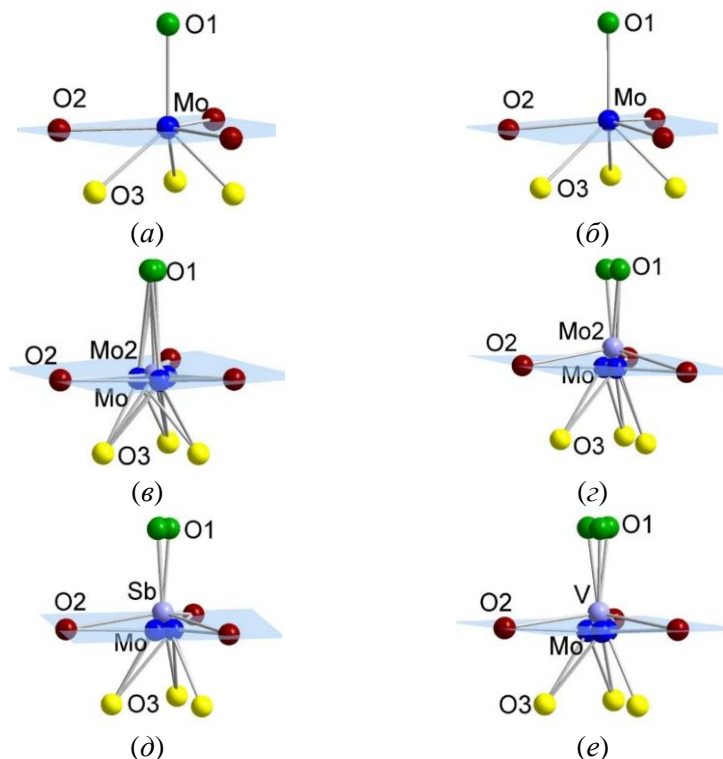


Рисунок 5. Координационное окружение атомов молибдена в структурах: (а) – $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при $T=303\text{K}$ [14]; (б) - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при

$T=973\text{K}$ [14]; (e) – $\beta_{\text{ms}}\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при $T=293\text{K}$; (z) – LM:Bi при $T=293\text{K}$; (d) LM:Sb при $T=293\text{K}$; (e) – LM:V при $T=293\text{K}$.

Иная картина наблюдается в монокристаллах, легированных висмутом, сурьмой или ванадием, когда в структуре вблизи атомов молибдена наблюдается дополнительная позиция на оси третьего порядка, занятая замещающим молибден катионом (LM:V и LM:Sb) или частью атомов молибдена (LM:Bi). Данная дополнительная позиция смещена в направлении центра квази-тетраэдра, образованного атомами O1 и O2 (рис. 5 z, d, e). Атомы O1 являются более стабильной частью структуры (их заселенность в сумме равна 1), в то время как вероятность присутствия атома O3 около 35 %. Расстояние от дополнительной позиции до плоскости, образованной атомами O2, составляет $\approx 0.30 \text{ \AA}$ для соединений LM:Bi, $\approx 0.25 \text{ \AA}$ для соединений LM:Sb и $\approx 0.22 \text{ \AA}$ для соединений LM:V, при этом фактически не зависит концентрации допирующего элемента. Неполная стабилизация кубической фазы в соединениях LM:3%Bi и LM:Sb связана с недостаточным количеством атомов, занимающих смещенные в сторону атомов O1 дополнительные позиции. Таким образом, важную роль в механизме стабилизации кубической фазы играет количество атомов, занимающих дополнительные позиции, смещенные к центру квази-тетраэдра, образованного вокруг молибденовой позиции. Следовательно, введением в структуру LM контролируемых концентраций определенных примесей, как показано на примере Bi, Sb и V можно варьировать степень порядка в расположении атомов кислорода (координационного окружения) вокруг катионов молибдена, что способствует стабилизации при комнатной температуре кубической фазы. Анализ литературных данных показывает, что к стабилизации кубической фазы соединений LAMOX приводит замещение атомов молибдена меньшими или близкими по размеру катионами S^{6+} , Cr^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , Sb^{5+} [1, 10, 15]. Данные катионы могут образовывать короткие связи с атомами кислорода, их смещение к наиболее заселенной и наименее разупорядоченной позиции кислорода O1 приводит к более симметричному расположению атомов кислорода вокруг соответствующих катионных позиций и стабилизации высокотемпературной кубической фазы. В случае частичного замещения лантана висмутом наличие у замещающего катиона стереохимически активной неподеленной пары электронов приводит к искажению координационного полиэдра висмута, что оказывает влияние на координационное окружение молибдена и вызывает его смещение к центру кислородного квази-тетраэдра. Замещение атомов

молибдена более крупными катионами Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} [16] не приводит к подавлению фазового перехода. Следует отметить, что при замещении атомов лантана наиболее эффективными с точки зрения подавления фазового перехода считаются Er^{3+} и Dy^{3+} [17], которые обладают среди изученных замещений наименьшими в сравнении с лантаном ионными радиусами.

В структуре низкотемпературной α -фазы LM, которая формируется в результате фазового перехода, встречаются три координации атома молибдена-тетраэдрическая (MoO_4), тригонально-бипирамидальная (MoO_5) и октаэдрическая (MoO_6) [12]. Возможность существования в структуре высокотемпературной β -фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ различных типов кислородного окружения атомов молибдена была показана в [18] на основе *ab initio* расчетов. Полученные в рамках настоящей работы экспериментальные структурные данные демонстрируют наличие локального разупорядочения атомов в структуре при сохранении общей кубической симметрии, т.е. существование различных возможных конфигураций локальной структуры, что обеспечивает возможность появления энергетически выгодных путей миграции ионов кислорода в структуре.

Присутствие в структуре LAMOX собственных вакансий по кислороду создает возможности для реализации высокой анионной проводимости. На основании полученных структурных данных был проведен расчет энергии активации ионов кислорода. Анализ всех возможных вариантов перескока атомов кислорода показал, что энергия активации между парами, в которых задействован атом O1 существенно выше (~ 960 мЭв), чем между кислородными парами O2 и O3 (~ 570 и 145 мЭв соответственно). Таким образом, основной вклад в ионную проводимость этих соединений вносят атомы кислорода O2 и O3, что подкрепляется данными о недозаселённости позиций этих атомов, а также полученными нами данными об их статистической разупорядоченности.

Изовалентное частичное замещение атомов La^{3+} атомами Bi^{3+} приводит к резкому росту проводимости соединений $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ до 0.15 См/см ($T= 800^\circ\text{C}$) при $x=0.05$ [9]. Гетеровалентное частичное замещение атомов Mo^{6+} атомами V^{5+} или Sb^{5+} также приводит к сопоставимому изменению проводимости. Электропроводность соединений $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{9-y}$ резко возрастает при малых концентрациях ванадия, имея максимум при $x=0.06$ (до 0.15 См/см при 800°C) [10]. Допирование сурьмой приводит к повышению электропроводности $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{9-y}$ до 0.1 См/см ($T= 800^\circ\text{C}$) при максимальном возможном для данных соединений значении $x=0.05$ [11].

Установленные в данной работе смещения катионов висмута, сурьмы и ванадия приводят к увеличению величин связей катион-кислород части недозаселенных позиций атомов O2 и O3, что облегчает их миграцию в структуре, способствуя увеличению проводимости при легировании. Влияние гетеровалентного замещения шестивалентного молибдена пятивалентными сурьмой или ванадием на рост проводимости обусловлено также возникновением дополнительных вакансий по кислороду. В то же время, снижение проводимости при увеличении концентрации ванадия может быть связано с уменьшением свободного пространства в кристалле в результате уменьшения объема ячейки, обусловленного меньшей величиной радиуса замещающего молибден катиона.

Пятая глава посвящена исследованию строения монокристаллов окисленных фаз семейства $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($\delta = 0 \div 0.5$) ($Ln = Nd, Pr$) со смешанной кислород-электронной проводимостью и состоит из трех частей: описания строения монокристаллов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (при $T=293, 110$ и 30 К) и легированных свинцом, вольфрамом или ванадием соединений на их основе; описания строения монокристаллов $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$; анализа особенностей проводящих свойств редкоземельных молибдатов семейства $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ во взаимосвязи со структурой; а также краткого заключения по результатам исследований.

Полное рентгеноструктурное исследование монокристалла $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ выполнено при $T=295; 110; 30$ К. Структурный фазовый переход в интервале температур $295 \div 30$ К не обнаружен. Влияние допирования на структуру флюоритоподобных соединений $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ изучено на примере монокристаллов $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:Pb$ ($Nd^{3+} \rightarrow Pb^{2+}$), $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$ ($Mo^{6+} \rightarrow W^{6+}$) и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:V$ ($Mo^{6+} \rightarrow V^{5+}$). Полные дифракционные эксперименты были получены при комнатной температуре для монокристаллов $Nd_{5-x}Pb_xMo_3O_{16+\delta}$ ($x=0.34$), $Nd_5Mo_{3-x}W_xO_{16+\delta}$ ($x=0.60$) и $Nd_5Mo_{3-x}V_xO_{16+\delta}$ ($x=0.10$ и $x=0.24$). По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы представляют собой монокристаллы без включений. Элементный анализ подтвердил вхождение допирующих элементов в монокристаллы и отсутствие посторонних примесей.

В качестве исходной модели при уточнении строения монокристаллов были взяты координаты атомов в структуре $Nd_5Mo_3O_{16}$ (пр.гр. $Pn\bar{3}n$), опубликованные в [19]: Nd1 (12e), Nd2 (8c), Mo (12d), O1 (16f) и O2 (48i). Уточнение базовой модели структуры при комнатной температуре выявило завышенные параметры атомных

смещений для атомов Nd2, Mo и O2, что согласуется с [20]. Базовая структура $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ состоит из искаженных кубов $Nd1O_8$ и $Nd2O_8$, связанных между собой ребрами, и MoO_4 -тетраэдров, не имеющих между собой ни общих вершин, ни общих граней, и присоединенных к полиэдрам NdO_8 только вершинами. В структуре атом Nd1 окружен четырьмя атомами O1 и четырьмя атомами O2, атом Nd2 - двумя атомами O1 и шестью атомами O2. Атомы Mo окружены четырьмя атомами кислорода O2.

Разностные синтезы электронной плотности выявили во всех изученных структурах наличие значимых пиков электронной плотности ($\Delta\rho=3\div5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) вблизи катионных позиций Nd1, Nd2 и Mo. Характер распределения остаточной электронной плотности вблизи катионов неодима и молибдена в структуре беспримесного $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ сохраняется при температурах 295, 110 и 30 К. В структурах $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}\cdot Pb$ и $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}\cdot W$, содержащих тяжелые примесные атомы, наиболее значимые пики были обнаружены вблизи позиций Nd2 и Mo соответственно. Учет выявленных пиков в качестве положений атомов свинца и вольфрама, частично замещающих атомы неодима, при дальнейшем уточнении соответствующих структур привел к снижению факторов расходимости. В структурах $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}\cdot V$ атомы ванадия частично замещают атомы молибдена и находятся непосредственно в позициях атомов Mo.

Дальнейший анализ разностных синтезов электронной плотности выявил остаточные максимумы электронной плотности ($\Delta\rho\approx 3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) на расстояниях $0.45 \div 0.80 \text{ \AA}$ от атомов Nd2 и $0.34\div 0.90 \text{ \AA}$ от атомов Mo. Известно, что во флюоритоподобных соединениях, образующихся в системе $Ln_2O_3\text{-}Mo(W)O_3$, вследствие высоких температур роста может происходить нивелирование кристаллохимической индивидуальности катионов, в результате чего происходит «перемешивание» катионов Ln и $Mo(W)$ по позициям [21]. Последующее уточнение структурных моделей проводилось с учетом расщепления и частичного замещения атомами молибдена атомов неодима вблизи позиции Nd2, а также частичного замещения атомами неодима атомов молибдена вблизи позиции Mo1. Учет взаимозамещения катионов привел к уменьшению факторов расходимости до величин $R=0.017\div 0.028$ и выравниванию электронной плотности во всех изученных структурах. Выявленные в окрестности атомов кислорода O2 максимумы остаточной электронной плотности находятся на расстояниях $\approx 1.5\div 1.9 \text{ \AA}$ от позиции Mo2 и на расстоянии $\approx 2.2\div 2.7 \text{ \AA}$ от Nd3, что указывает на частичное смещение атомов кислорода относительно своих основных кристаллографических позиций для координации взаимозамещенных

катионов. Низкая заселенность дополнительных позиций взаимозамещенных катионов влечет за собой низкую заселенность координирующих их атомов кислорода, усложняя уточнение позиций этих легких атомов.

В работах [20, 22] было высказано предположение о том, что избыточный кислород ($\delta=0\div 0.5$), присутствующий в окисленных образцах $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, может располагаться в межузельных полостях трех типов (рис. 6). В данной работе значимый по высоте остаточный максимум электронной плотности был выявлен в полостях III-го типа ($x=0.50, y=0.50, z=0.0$) (рис. 6a). Уточнение параметров структурной модели $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:Pb$ с включением низкозаселенных позиций межузельного атома кислорода O3 привело к снижению заключительных факторов расходимости. В структуре монокристалла $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}:W$ межузельный атом кислорода O3 смещается в пределах той же полости в позицию с координатами (0.43, 0.48, 0.04) и участвует в окружении атома вольфрама, увеличивая его координационное число до 6, что подтверждается данными EXAFS-спектроскопии.

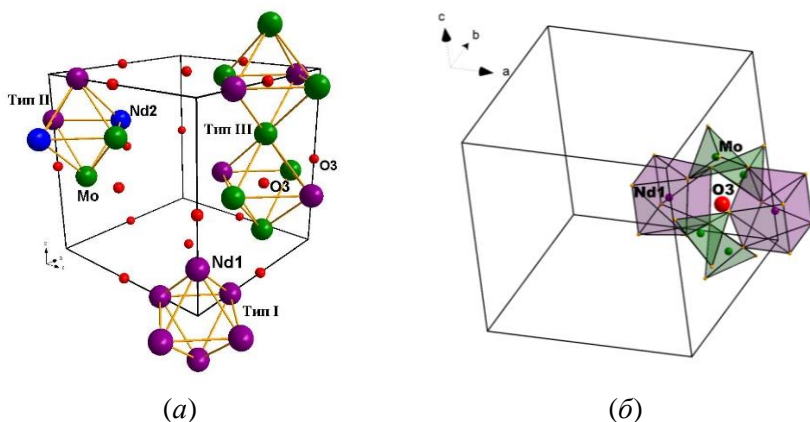


Рисунок 6. Расположение дополнительного иона кислорода O3, находящегося в пустотах флюоритоподобной структуры $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (a) и окружение дополнительного иона кислорода O3 (б).

Уточнение структуры монокристалла $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ в рамках пространственной группы $Pn\bar{3}n$ в анизотропном приближении тепловых колебаний пяти основных атомов (Pr1, Pr2, Mo, O1 и O2) также выявило значимые пики остаточной электронной плотности ($\Delta\rho_{\max} = 5.72 \text{ e}/\text{\AA}^3$) вблизи позиций катионов на расстояниях от 0.33 \AA до 0.80 \AA , аналогичные найденным в бесприемных и допированных

$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. В результате дальнейшего уточнения были локализованы две дополнительные позиции атома Mo на расстоянии 0.57(1) и 0.74(1) Å от позиции атома Pr и одна дополнительная позиция атома Pr на расстоянии 0.33(1) Å от основной кристаллографической позиции атома Mo. Следствием взаимного частичного замещения катионов Pr катионами Mo является выявленное нами расщепление позиций атомов кислорода O1 (одна дополнительная позиция на расстоянии 0.70 Å) и O2 (три позиции на расстоянии от 0.52 до 1.12 Å). Найденные низкокзаселённые кислородные позиции создают соответствующее кислородное окружение вновь найденным катионным позициям. Результаты XANES-спектроскопии указывают на наличие искажения тетраэдров молибдена и/или существование октаэдрического окружения этих атомов. По аналогии со структурами на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в полостях III типа локализован междузельный атом кислорода O3.

Таким образом, в результате проведенного структурного исследования беспримесных и допированных монокристаллов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Pr}$) установлено, что этим соединениям свойственны взаимозамещение катионов, высокая степень разупорядочения атомов, в первую очередь в позициях Nd2, Mo, O2, и присутствие дополнительного иона кислорода O3 в полостях структуры, прилегающих к тетраэдрам MoO_4 (рис. 7).

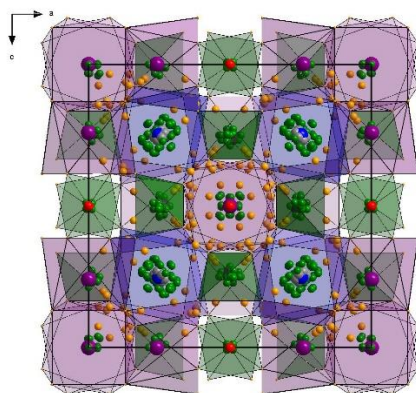


Рисунок 7. Проекция структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}:\text{Pb}$ на плоскость ac .

Редкоземельные флюоритоподобные молибдаты $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\delta=0\div 0.5$) относятся к соединениям со смешанной кислородно-электронной проводимостью [19, 23]. В восстановленных флюоритоподобных молибдатах $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ вследствие присутствия в

структуре ионов молибдена со смешанной валентностью $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ доминирует электронная проводимость, при этом ее величина на несколько порядков превосходит проводимость полностью окисленных фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$, где наблюдается проводимость по анионам кислорода (степень окисления молибдена $6+$) [23]. В области высоких температур соединения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) обладают смешанной электронно-ионной проводимостью (электронная составляющая не превышает 10% при 700°C), а при понижении температуры в области 600°C наблюдается переход от смешанной к ионной проводимости [22].

В работе [23] высказано предположение о том, что проводимость флюоритоподобных фаз, полученных в окислительных условиях, обусловлена движением ионов кислорода по полостям, частично занятым избыточными ионами кислорода. Данные термогравиметрии и измерений электропроводности окисленных фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) указывают на наличие слабосвязанных ионов кислорода в полостях структуры [22]. Согласно нашим структурным данным, в беспримесных и допированных структурах $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) существует три серии недозаселенных кислородных позиций: основные частично недозаселенные кристаллографические позиции атомов кислорода O1 и O2; слабозаселенные позиции сверхстехиометрического междузельного атома кислорода O3 и большая серия слабозаселенных расщепленных позиций атомов кислорода O1 и O2, которые формируют координационное окружение разупорядоченных и взаимозамещенных катионов Nd(Pr) и Mo. Дополнительный сверхстехиометрический атом кислорода O3 занимает октаэдрическую позицию в окружении четырех атомов Mo на расстоянии $\approx 2.77(3) \text{ \AA}$ и двух атомов Nd(Pr) на расстоянии $\approx 2.86(2) \text{ \AA}$, участвуя в координации катионов лишь в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta} \cdot \text{W}$ (расстояние W-O3 $\approx 1.74(1) \text{ \AA}$).

Отличительной чертой редкоземельных катионов является возможность варьирования их координационного окружения в широком интервале значений от 6 до 12. В соединениях редкоземельных молибдатов координационные числа атомов молибдена могут изменяться от 4 до 6, как это показано, например, для соединений семейств $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, в том числе в рамках настоящей работы. Присутствие в структурах $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) различного кислородного окружения атомов молибдена подтверждается как результатами рентгеноструктурного анализа, так и данными XANES- и EXAFS-спектроскопии. Разные варианты координационного окружения атомов Mo предполагают

существование энергетически выгодных путей миграции ионов кислорода в структуре. Однако большинство ионов кислорода координирует атомы Мо на расстоянии $\approx 1.7 \text{ \AA}$, что затрудняет подвижность носителей заряда. В то же время, взаимозамещение катионов молибдена и редкоземельных элементов создает возможность для появления в структуре более свободных анионов кислорода за счет высокой степени разупорядоченности кислородных позиций, в первую очередь вблизи позиции O2. Частичное замещение катионов Nd^{3+} катионами Pb^{2+} , а также катионов Mo^{6+} катионами V^{5+} приводит к уменьшению количества кислорода в структуре, в первую очередь это относится к сверхстехиометрическому атому кислорода.

Выявленные дополнительные позиции атома O3 находятся на укороченном расстоянии $\approx 2.37 \text{ \AA}$ от позиций атома O2, обеспечивая дополнительные возможности для перескока кислородных атомов. На основании полученных структурных данных был проведен расчет энергии активации ионов кислорода. Установлено, что максимальная величина энергии активации наблюдается для пар, в которых задействован атом O1 ($2.1 \div 2.3 \text{ эВ}$). Энергия перескока иона кислорода между позициями O2-O2 (включая расщепленные позиции вблизи аниона O2) вдвое ниже ($0.9 \div 1.4 \text{ эВ}$). Наименьшие величины энергии активации ($0.55 \div 0.60 \text{ эВ}$) установлены для пар атомов O3-O2 (включая расщепленные позиции вблизи аниона O2), что указывает на высокую вероятность перескока иона кислорода между межузельной и решеточной кислородными позициями. Таким образом, выявленный в структурах окисленных флюоритоподобных фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ значительный беспорядок в катионной и анионной подрешетках, а также существование слабозаселенных межузельных позиций дополнительного атома кислорода создает энергетически выгодные пути для миграции ионов кислорода. При этом существенное влияние на проводимость оказывают как количество межузельного дополнительного атома кислорода, так и наличие вакансий в базовой анионной подрешетке, что указывает на наличие во флюоритоподобных фазах кооперативного механизма ионной проводимости.

По данным [22, 24, 25] проводимость окисленных фаз $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в области высоких температур близка ($\approx 10^{-2} \text{ См/см}$), что согласуется с полученными нами структурными данными. Изовалентное замещение катионов Mo^{6+} катионами W^{6+} приводит к незначительному понижению проводимости [25], что обусловлено вхождением межузельного атома кислорода O3, обеспечивающего ионную проводимость, в координационную сферу атомов вольфрама.

При гетеровалентном замещении катионов Mo^{6+} атомами V^{5+} [25] или катионов Nd^{3+} атомами Pb^{2+} [26] происходит более значительное уменьшение проводимости, связанное с уменьшением количества носителей заряда - сверхстехиометрического кислорода ОЗ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Цикл работ, выполненных в данном диссертационном исследовании, развивает научное направление – прецизионный структурный анализ локальных атомных конфигураций. Методология таких исследований основывается на прецизионном рентгеноструктурном анализе. Весьма существенно информативность таких исследований повышается при сравнении структурных данных, полученных при различных температурах, что позволяет локализовать позиции примесных атомов, собственных точечных дефектов и оценить механизмы их образования. Исследования подобного рода позволяют также детально исследовать и другие параметры кристаллической структуры – локальное окружение атомов, разупорядоченность катионных и анионных позиций, взаимозамещение катионов, локализовать межузельные атомы кислорода в присутствии тяжелых редкоземельных элементов, выявить цепочки наиболее сильных взаимодействий. Эти данные имеют высокую информативную ценность для анализа целого ряда свойств кристаллов (например, ионной проводимости, магнитных свойств, параметров оптического поглощения и др.) и позволяют прогнозировать способы их оптимизации.

В настоящей работе такой подход был использован при изучении большой серии монокристаллических соединений трех классов: редкоземельных ферроборатов $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$, обладающих мультиферроидными свойствами; ионпроводящих молибдатов $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ семейства LAMOX и флюоритоподобных кристаллов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, обладающих смешанным типом проводимости. Исследования как беспримесных, так и легированных монокристаллических соединений, выполненные в широком диапазоне температур, позволили проанализировать влияние условий роста монокристаллов редкоземельных ферроборатов и молибдатов на особенности строения, структурные трансформации и динамику фазовых переходов. Комплементарные исследования, выполненные методами электронной микроскопии высокого разрешения, спектральных методов и мессбауэровской спектроскопии позволили получить подтверждающие и дополнительные сведения о химическом составе, степени кристалличности, наличии включений, локальном

окружении катионов. Совокупность этих данных позволяет анализировать зависимость свойств от состава кристаллов и условий их выращивания и прогнозировать возможные пути улучшения их функциональных характеристик.

В результате проведенных исследований:

- Экспериментально установлено присутствие в монокристаллах редкоземельных ферроборатов $LnFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) примесных атомов висмута, частично замещающих атомы редкоземельных элементов, что обусловлено использованием тримolibдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$ в качестве растворителя при росте. На основе прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ в широком интервале температур от 25 до 500 К впервые изучены механизм и динамика структурного фазового перехода. Определена существенная роль атомов кислорода в механизме структурного фазового перехода. Показано, что в процессе структурного фазового перехода происходит расщепление позиций динамически разупорядоченных в области высоких температур атомов кислорода O_2 , приводящее к изменению локального окружения РЗЭ, искажению и наклону треугольников B_2O_3 и B_3O_3 , а также искажению связанных с ними Fe_2O_6 -октаэдров.

- Установлено, что увеличение температуры Нееля в соединениях редкоземельных ферроборатов с $Ln = Gd, Ho, Y$ связано с появлением в результате структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$ укороченных Fe1-Fe1 расстояний. Это усиливает обменное взаимодействие между атомами железа.

- Выявлен аномальный рост расстояний Fe-Fe в цепочках в области магнитного упорядочения для всех изученных соединений, что приводит к увеличению прямого обменного пути. При формировании сверхобменных взаимодействий между редкоземельными атомами и атомами железа кратчайшими являются пути с участием кислородных вершин искаженного B_2O_3 -треугольника.

- Показано, что отрицательное тепловое расширение, установленное в монокристаллах $Ln_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ($Ln = Nd, Sm, Gd, Ho, Y$) в области температур от 80 до 30 К, обусловлено увеличением расстояний между атомами железа внутри геликоидальных цепочек при понижении температуры.

- На монокристаллах изучена структура высокотемпературной кубической β -фазы соединений кислородопроводящего семейства $LaMOx$, стабилизированной при комнатной температуре термически ($Ln_2Mo_2O_9$ ($Ln = La, Pr$), а также в результате изовалентного (La_2

$x\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$) или гетеровалентного допирования ($\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{9-y}$, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{9-y}$). Установлено, что при комнатной и более низких температурах во всех исследованных соединениях наблюдается смещение атомов La, Mo и O1 относительно тройной оси, на которой находятся эти атомы в высокотемпературной кубической β -фазе. Во всех изученных соединениях семейства LAMOX позиции атомов кислорода O2 и O3 заселены не полностью и находятся в статическом беспорядке.

- Показано, что при легировании соединений семейства LAMOX висмут частично замещает атомы лантана, а сурьма или ванадий частично замещают атомы молибдена. При этом атомы примеси не вовлечены в процесс разупорядочения и располагаются в структуре на оси третьего порядка. Установлено, что при введении в структуру $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ атомов висмута, сурьмы или ванадия наблюдаются изменения локальных атомных конфигураций, сходные с происходящими при повышении температуры, создается более симметричное расположение атомов кислорода вокруг атомов примеси Sb и V (или дополнительных позиций атома молибдена в случае допирования атомами Bi). Повышение степени порядка в координационном окружении дополнительных позиций, расположенных вблизи основных позиций атома молибдена, обеспечивает стабилизацию высокотемпературной проводящей кубической фазы при комнатной температуре.

- Показано, что в структурах LAMOX основной вклад в ионную проводимость вносят атомы кислорода O2 и O3. Гетеровалентное частичное замещение атомов молибдена атомами сурьмы или ванадия увеличивает в структуре количество вакансий по кислороду, что приводит к увеличению проводимости данных кристаллов.

- Установленные в структуре окисленных фаз флюоритоподобных редкоземельных молибдатов с общей формулой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) локальное изменение атомных конфигураций, а именно, частичное взаимозамещение в катионной подрешетке и статистическая разупорядоченность всех атомов структуры являются основой для появления непрерывной сетки путей миграции ионов кислорода. В полостях структур обнаружены межузельные слабозаселенные позиции сверхстехиометрического атома кислорода, являющегося свободным носителем заряда, обеспечивающим ионную составляющую проводимости окисленных фаз. Выявлен кооперативный механизм ионной проводимости, включающий одновременное участие как межузельных, так и решеточных атомов кислорода.

- В легированных шестивалентным вольфрамом соединениях $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ включение междузельных атомов кислорода в координационную сферу вольфрама приводит к уменьшению количества подвижных носителей заряда, что объясняет снижение проводимости. Гетеровалентное частичное замещение катионов ($\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ или $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{V}^{5+}$) приводит к уменьшению числа свободных носителей заряда, следствием чего становится падение проводимости в допированных свинцом или ванадием соединениях.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Алексеева О.А.**, Сорокина Н.И., Верин И.А., Воронкова В.И., Красильникова А.Е. Кристаллическая структура метастабильной кубической V_1 -фазы монокристалла $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // Кристаллография. 2009. Т.54. №1. С.26-30.
2. **Алексеева О.А.**, Верин И.А., Сорокина Н.И., Новикова Н.Е., Колесникова Д.С., Воронкова В.И. Кристаллическая структура метастабильной кубической $\beta_{\text{мс}}$ -фазы монокристалла $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при $T=33\text{K}$ // Кристаллография. 2010. Т.55. №2. С.229-235.
3. **Алексеева О.А.**, Верин И.А., Сорокина Н.И., Красильникова А.Е., Воронкова В.И. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированных висмутом // Кристаллография. 2010. Т.55. №4. С.626–633.
4. **Алексеева О.А.**, Верин И.А., Новикова Н.Е., Сорокина Н.И. Кристаллическая структура кубической $\beta_{\text{мс}}$ -фазы монокристалла $\text{La}_{1.82}\text{Bi}_{0.18}\text{Mo}_2\text{O}_9$ при $T=33\text{K}$ // Кристаллография. 2011. Т.56. №2. С.225–227.
5. **Алексеева О.А.**, Верин И.А., Сорокина Н.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. Структура и свойства молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, легированного сурьмой // Кристаллография. 2011. Т.56. №3. С.470-477.
6. **Alekseeva O.A.**, Gagor A.B., Pietraszko A.P., Sorokina N.I., Bolotina N.B., Artemov V.V., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. Crystal structure of the oxygen conducting compound $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Z. Kristallogr. 2012. V.227. P.869-875.
7. **Алексеева О.А.**, Верин И.А., Дудка А.П., Новикова Н.Е., Антипин А.М., Сорокина Н.И. Кристаллическая структура монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при $T=30\text{K}$ // Кристаллография. 2013. Т.58. №4. С.567-573.
8. **Алексеева О.А.**, Антипин А.М., Гагор А., Петрашко А., Новикова Н.Е., Сорокина Н.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, допированных ванадием // Кристаллография. 2013. Т.58. №6. С.830-835.

9. Антипин А.М., Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Верин И.А., Новикова Н.Е., Фурманова Н.Г., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, допированных ванадием // Кристаллография. 2014. Т.59. №2. С.184-189.
10. Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I., Kuskova A.N., Presniakov M.Yu., Kharitonova E.P., Voronkova V.I. X-Ray Diffraction Study of Oxygen-Conducting Compounds $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ or Pr) // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2014. V.B70. P.669-675.
11. Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A., Kuskova A.N., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Voronkova V.I. Crystal Structure of Fluorite-like Compound Based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ with Lead Partly Substituting for Neodymium // Acta Crystallographica Section B. 2015. V.B71. P.186-193.
12. Антипин А.М., Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Кускова А.Н., Артемов В.В., Мурзин В.Ю., Харитоновна Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И. Строение соединения $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, обладающего смешанной электронно-ионной проводимостью // Кристаллография. 2015. Т.60. № 5. С.704–711.
13. Frolov K.V., Lyubutin I.S., Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Verin I.A., Artemov V.V., Kharlamova S.A., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Low-temperature structural and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V.671. P.545-551.
14. Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Дудка А.П., Верин И.А., Артемов В.В., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Фролов К.В., Любутин И.С. Строение монокристаллов $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурах 293 и 90 К // Кристаллография. 2016. Т.61. №4. С.535-542.
15. Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P., Artemov V.V., Zubavichus Y.V., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N., Frolov K.V., Lyubutin I.S. Crystal structure, phase transition and structural deformations in iron borate $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 90–500 K // Acta Crystallographica Section B. 2018. V.B74. P.226–238.
16. Frolov K.V., Lyubutin I.S., Alekseeva O.A., Smirnova E.S., Verin I.A., Temerov V.L., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Artemov V.V., Dmitrieva T.V. Dynamics of structural and magnetic phase transitions in ferroborate $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V.748. P.989-994.
17. Антипин А.М., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Зубавичус Я.В., Артемов В.В., Харитоновна Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И. Кристаллическая структура монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, допированных вольфрамом // Кристаллография. 2018. Т.63. №3. С.380–385.

18. Smirnova E.S., **Alekseeva O.A.**, Dudka A.P., Khmelenin D.N., Frolov K.V., Lyubutina M.V., Gudim I.A., Lyubutin I.S. Crystal structure and structural phase transition in $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 11 - 500 K // Acta Crystallographica Section B. 2019. V.B75. P.954-968.
19. Smirnova E.S., **Alekseeva O.A.**, Dudka A.P., Verin I.A., Artemov V.V., Gudim I.A., Frolov K.V., Lyubutin I.S. Crystal structure of bismuth-containing $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 20–500 K // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2022. V.78. P.1-13.
20. Frolov K.V., Lyubutin I.S., **Alekseeva O.A.**, Smirnova E.S., Dudka A.P., Verin I.A., Temerov V.L., Gudim I.A. Magnetic properties and structural anomalies observed in multiferroic $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy // Journal Alloys and Compounds. 2022. V.909. P.164747.
21. Smirnova E.S., **Alekseeva O.A.**, Dudka A.P., Sorokin T.A., Khmelenin D.N., Yapaskurt V.O., Lyubutina M.V., Frolov K.V., Lyubutin I.S., Gudim I.A. Crystal structure, absolute configuration and characteristic temperatures of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 11-400 K // Acta Crystallographica Section B. 2022. V.78. p.546-556.
22. **Alekseeva O.A.**, Smirnova E.S., Frolov K.V., Lyubutina M.V., Lyubutin I.S., Gudim I.A. Crystal Structure Dynamics of $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Single Crystals in the Temperature Range 25–500 K // Crystals. 2022. V.12. No.9. P.1203-1233.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A. Magnetical calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, $\text{La}-\text{Nd}$, $\text{Sm}-\text{Ho}$) // J. of Solid State Chemistry. 2003. V.172. P.438–445.
2. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камиллов К.И. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов // Физика низких температур. 2010. Т.36. № 6. С.640–653.
3. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., M. van Loosdrecht P.H., Palstra T.T.M. Evidence for differentiation in the iron-helicooidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Acta Cryst. 2005. V.B61. P.481–485.
4. Popova M.N., Malkin B.Z., Boldyrev K.N., Stanislavchuk T.N., Erofeev D.A., Temerov V.L., Gudim I.A. Evidence for a collinear easy-plane magnetic structure of multiferroic $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$: Spectroscopic and theoretical studies // PHYSICAL REVIEW B. 2016. V.94. P.184418.
5. Ritter C., Balaev A., Vorotynov A., Petrakovskii G., Velikanov D., Temerov V., Gudim I. Magnetic structure, magnetic interactions and

- metamag-netism in terbium iron borate $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: a neutron diffraction and magnetization study // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. V.19. P.196227.
6. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R., Laligant Y. Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Nature*. 2000. V. 404. P. 856–858.
7. Goutenoire F., Isnard O., Suard E. et al. Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Journal of Chemistry Materials*. 2001. V.11. P.119.
8. Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Орлова Е.И., Колесникова Д.С. Кислородпроводящее соединение $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: синтез и свойства // *Кристаллография*. 2011. Т. 56. №6. С. 1135-1138.
9. Voronkova V.I, Kharitonova E.P., Krasilnikova A.E. Phase transitions and electrical conductivity of Bi-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide ion conductors // *Phys. Stat. Solidi A*. 2009. V. 206. Iss.11. P. 2564-2568.
10. Воронкова В.И., Харитоновна Е.П., Красильникова А.Е. Особенности фазовых переходов и проводимости кислородпроводящего соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, легированного ванадием // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. № 2.С. 306-312.
11. Алексеева О.А., Верин И.А., Сорокина Н.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. Структура и свойства молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, легированного сурьмой // *Кристаллография*. 2011. Т.56. №3. С.470-477.
12. Evans I.R., Howard J.A.K., Evans J.S.O. The Crystal Structure of α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and the Structural Origin of the Oxide Ion Migration Pathway // *Chem. Mater*. 2005. V.17. P.4074-4077.
13. Malavasi L., Kim H., Billingsy S.J.L. et al. Nature of the Monoclinic to Cubic Phase Transition in the Fast Oxygen Ion Conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOX) // *J. Am. Chem. Soc*. 2007. V. 129. P.6903-6907.
14. Tealdi C., Malavasi L., Ritter C. et al. Lattice effects in cubic $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: Effect of vacuum and correlation with transport properties // *J. Solid State Chem*. 2008. V. 181. С. 603.
15. Corbel G., Laligant Y., Goutenoire F. et al. Effects of Partial Substitution of Mo^{6+} by Cr^{6+} and W^{6+} on the Crystal Structure of the Fast Oxide-Ion Conductor Structural Effects of W^{6+} // *Chem. Mater*. 2005. V. 17. P. 4678-4684.
16. Хадашева З.С., Венковский Н.У., Сафроненко М.Г., Александровский В.В., Мосунов А.В., Политова Е.Д., Стефанович С.Ю. Влияние катионов-заместителей на свойства ионного проводника по кислороду $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2004. Т.68. №5. С.741-743.

17. Nayyer R.N., Anwane S., Gaikwad V. Et al. Correlation of dynamical disorder and oxy-ion diffusion mechanism in a Dy, W co-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ system: an electrolyte for IT-SOFCs // Dalton Trans. 2020. V.49. P.13406–13419.
18. Hou C.J., Li Y.D., Wang P.J. et al. Oxygen-ion arrangements and concerted motion in $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // Phys. Rev. B. 2007. V.76. 014104.
19. Hubert P.H., Michel P., Thozet A. Structure du molybdate de neodyme $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1973. V.C276. P.1779.
20. Martínez-Lope M.J., Alonso J.A., Sheptyakov D., Pomjakushin V. Preparation and structural study from neutron diffraction data of $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // J. Solid State Chem. 2010. V.183. P.2974–2979.
21. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы.-М.: Наука, 1991.-267 с.
22. Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P. et al. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V.615. P.395–400.
23. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. Oxide ion conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $x \sim 0.5$) a fluorite-related structure // Chem. Mater. 1989. V.1. P.253–259.
24. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Belov D.A. Synthesis and electrical properties of a new fluorite-like anionic conductor in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ system (43–47 mol% Nd_2O_3) // Solid State Ionics. 2012. V.225. P.654–657.
25. Воронкова В.И., Харитонов Е.П., Орлова Е.И. Синтез и электрофизические свойства флюоритоподобного соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при частичном замещении молибдена вольфрамом, ниобием или ванадием // Кристаллография. 2018. Т. 63. №1. С.139–143.
26. Орлова Е.И., Харитонов Е.П., Воронкова В.И. Синтез и электрофизические свойства некоторых редкоземельных молибдатов с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // Кристаллография. 2017. Т.62. № 3. С.475–479.