

*На правах рукописи*



ГОНГОРОВА ЛАРИСА ИВАНОВНА

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА  
НОВЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМАХ  
 $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (Ln=La–Lu)**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иркутск – 2012

Работа выполнена в федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки  
Байкальском институте природопользования  
Сибирского отделения РАН (БИП СО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор  
**Базарова Жибзема Гармаевна**  
(ФГБУН БИП СО РАН)

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
**Потапов Алексей Алексеевич**  
(ФГБУН ИДСТУ СО РАН)

кандидат химических наук, доцент  
**Баторова Галина Николаевна**  
(ФГБОУ ВПО «БГУ»)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Мордовский  
государственный университет им.  
Н.П. Огарева»

Защита диссертации состоится «29» февраля 2012 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.074.03. при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд.430.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «23» января 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д.212.074.03, д.х.н., проф.

Л. Б. Белых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В современном техногенном мире прогресс в области техники и технологий в значительной степени определяется созданием новых материалов. Важнейшим научным направлением современного материаловедения является теоретическая и экспериментальная разработка материалов с заданными свойствами. Поэтому установление взаимосвязи между составом, условиями синтеза и, как следствие, структурой, а затем и свойствами неорганических соединений, является одной из основных задач.

Среди многообразия систем заметное место занимают оксидные системы с участием редкоземельных элементов и молибдена. Так, к настоящему времени, уже достаточно хорошо изучены и подробно охарактеризованы простые и двойные молибдаты. Таким образом, традиционный подход при разработке новых материалов – создание более сложных по составу соединений, реализуется в исследовании тройных молибдатных систем. К моменту выполнения работы имелись сведения по исследованию тройных молибдатных систем с участием одновалентных, редкоземельных элементов и гафния. Однако данные по исследованию аналогичных систем с участием циркония отсутствовали.

**Целью** настоящей работы явилось установление характера фазовых равновесий, исследование кристаллических структур и некоторых физико-химических свойств новых молибдатов в системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La--Lu}$ ).

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- изучить фазовые равновесия в тройных молибдатных системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La--Lu}$ );
- вырастить монокристаллы представителей ряда тройных молибдатных соединений и изучить их кристаллические структуры;
- определить кристаллографические, термические, спектроскопические и электрические характеристики новых синтезированных соединений.

**Научная новизна работы.** В результате проведенных исследований тройных солевых систем  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La--Lu}$ ) впервые выявлено и выделено в индивидуальном состоянии 26 новых тройных молибдатов составов:  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  (молярное соотношение исходных компонентов 5:1:2), где  $\text{Ln} = \text{Ce--Lu}$ ;  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (2:1:4), где  $\text{Ln} = \text{Sm--Lu}$  и  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1), где  $\text{Ln} = \text{Ce--Nd}$  и построены субсолидусные фазовые диаграммы.

Методом раствор-расплавной кристаллизации при спонтанном зародышеобразовании получены монокристаллы тройных молибдатов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Nd}$ ) и расшифрованы их кристаллические структуры (тригональная сингония, пр. гр.  $R\ 3c, Z = 6$ ).

Разработаны оптимальные условия твердофазного синтеза новых выявленных тройных молибдатов.

Прослежено влияние природы одно-, четырехвалентных катионов на свойства тройных молибдатов, образующихся в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La--Lu}$ ).

**Практическая значимость работы.** Полученные данные (структурные, кристаллографические, термические, спектроскопические, электрофизические) по тройным молибдатам будут полезны при исследовании сложнооксидных систем и выявлении закономерностей в структуре и свойствах соединений. Впервые полученные тройные молибдаты перспективны в качестве твердых электролитов. Полные кристаллоструктурные данные  $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$  депонированы в банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 422149). Установлено, что двойной молибдат  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  обладает отрицательным коэффициентом объемного термического расширения.

**Апробация работы и публикации.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2010); Региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2010); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010); Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2011); XI Международной научно-практической конференции «Кулагинские чтения» (Чита, 2011).

**Публикации.** Материалы диссертационной работы нашли отражение в 7-ми публикациях, из них 2 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных в перечне ВАК.

**Личный вклад автора:** автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- Фазовые равновесия систем  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln}=\text{La--Lu}$ ) в субсолидусной области ( $550\text{--}600^\circ\text{C}$ ) зависят от природы редкоземельного элемента. Выявлены новые тройные молибдаты составов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  (5:1:2), где  $\text{Ln}=\text{Ce--Lu}$ ;  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (2:1:4), где  $\text{Ln}=\text{Sm--Lu}$ ;  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1), где  $\text{Ln}=\text{Ce--Nd}$ .

- Кристаллографические, термические, спектроскопические и электрические характеристики новых соединений  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  (5:1:2), где  $\text{Ln}=\text{Ce--Lu}$ ;  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (2:1:4), где  $\text{Ln}=\text{Sm--Lu}$ ;  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1), где  $\text{Ln}=\text{Ce--Nd}$  и условия их синтеза.

Диссертационная работа являлась частью систематических исследований, проводимых в БИП СО РАН в рамках Проекта П.7.5.6. по теме: «Направленный синтез активных диэлектриков и люминофоров на основе сложнооксидных соединений Mo (VI), W (VI) и В» (№ ГР 01201052498).

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 08-08-00958а и № 11-08-00681а) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН проект №7.15.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 122 страницах, включает 42 рисунка и 38 таблиц, список цитируемой литературы из 122 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** содержит обзор литературных данных по синтезу, полиморфизму, типам структур и свойствам двойных молибдатов, а также особенностям фазовых равновесий в двойных системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La--Lu}$ ), ограняющих концентрационный треугольник  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La--Lu}$ ). Сделан обзор по тройным молибдатным системам  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{K, Rb, Tl; Ln} = \text{La--Lu}$ ). На основании проведенного анализа и обобщения литературных данных сформулированы цель и основные задачи настоящей работы.

**Во второй главе** дана характеристика исходных соединений и рассмотрены методы исследований, использованные в данной работе.

В качестве исходных соединений в работе использовали молибдаты рубидия, редкоземельных элементов и циркония. Молибдат рубидия получен отжигом стехиометрических смесей карбоната рубидия (“ос.ч.”) и триоксида молибдена (“ч.д.а.”) в интервале температур 400–750°C (80–100 ч), молибдат циркония синтезировали отжигом  $\text{ZrO}_2$  (“х. ч.”) и  $\text{MoO}_3$  (450–800°C, 80 ч),  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  получали в результате многостадийного отжига оксидов (содержание основного компонента не менее 99.9%), карбонатов или нитратов РЗЭ (“х. ч.”) с  $\text{MoO}_3$ , температурный режим определялся исходными веществами.

Фазовые равновесия в системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  изучены методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области (550–600°C). Образцы для исследования готовили твердофазным синтезом по обычной керамической технологии. Прокаливание реакционных смесей проводили в фарфоровых или алундовых тиглях на воздухе в муфельной печи. Степень достижения равновесия контролировали рентгенографически. Для идентификации полученных соединений проводился *рентгенофазовый анализ (РФА)* на порошковом автоматическом дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC).

Монокристаллы для рентгеноструктурного исследования выращены кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. *Рентгеноструктурное исследование (РСМА)* монокристаллов проведено на автодифрактометре X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$  – излучение, графитовый монохроматор, максимальный  $2\theta=70^\circ$ ) при комнатной температуре. Расшифровка и уточнение структуры выполнены с использованием комплекса

программ SHELX-97 (в ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, Клевцовой Р.Ф. и Глинской Л.А.).

Колебательные (ИК- и КР-) спектры сняты в ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева. ИК-спектры регистрировали на Фурье ИК спектрометре «BOMEM-MB-102» в области  $2000\text{--}200\text{ см}^{-1}$  (таблетирование с CsI). Спектры КР регистрировали на КР-Фурье спектрометре RFS 100/S Bruker (возбуждение лазером Nd-YAG,  $\lambda=1064\text{ нм}$ ).

Термические и электрические свойства тройных молибдатов исследовали на физическом факультете МГУ им. Ломоносова. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter). Величина навески составляла 4-12 мг, скорость подъема температуры 20 К/мин. Образцом сравнения служил прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Электрофизические свойства синтезированных фаз изучены на поликристаллических образцах сформованных в таблетки площадью  $\sim 50\text{ мм}^2$  и толщиной  $\sim 4\text{ мм}$ , приготовленных прессованием при давлении 10 МПа. Далее таблетки отжигали при максимально возможной температуре ( $2/3$  от  $T_{\text{пл}}$ ). Электрофизика изучена с помощью моста TESLA BM 431 E на частоте 1МГц в интервале температур  $25\text{--}600^\circ\text{C}$  с использованием платиновых электродов. Для определения характера проводимости образцы были протестированы по методике Веста и Таллана [1], значения удельного сопротивления измерены на переменном токе с помощью моста переменного тока Е8-4, постоянный ток измерен тераомметром Е6-13А при фиксированных значениях напряжений 30-60 мВ.

Получение дифрактограмм для расшифровки структуры (методами Ритвельда и минимизации производной разности) и изучение коэффициента термического расширения двойного молибдата осуществлялось на дифрактометре PANalytical's X'Pert Powder на  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении с использованием высокотемпературной камеры (ИХХТ СО РАН г. Красноярск Соловьевым Л.А.).

**В третьей главе** изложены результаты исследований фазовых равновесий в системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La--Lu}$ ).

С использованием литературных данных по двойным ограничивающим системам, методом «пересекающихся разрезов» установлено субсолидусное строение тройных систем, в результате чего выявлено 26 новых соединений составов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  (5:1:2), где  $\text{Ln} = \text{Ce--Lu}$ ;  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (2:1:4), где  $\text{Ln} = \text{Sm--Lu}$  и  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1), где  $\text{Ln} = \text{Ce--Nd}$ .

По характеру фазовых равновесий тройные солевые системы  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  можно разделить на 6 групп (I – La; II – Ce–Nd; III – Sm–Gd; IV – Tb; V – Dy, Ho; VI – Er–Lu), представленных на рис.1.

Характер фазовых равновесий в тройной системе определяется как количеством двойных молибдатов, образующихся в ограничивающей системе  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , так и наличием или отсутствием тройных молибдатов.

Поликристаллические образцы  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  и  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  получены методом твердофазного синтеза: прокаливанием стехиометрических смесей средних молибдатов в температурном интервале  $400\text{--}550, 600, 620^\circ\text{C}$  соответственно, в течение 80–120 часов. Изоструктурность синтезированных одноформульных фаз подтверждена методами РФА и ИК-спектроскопии.

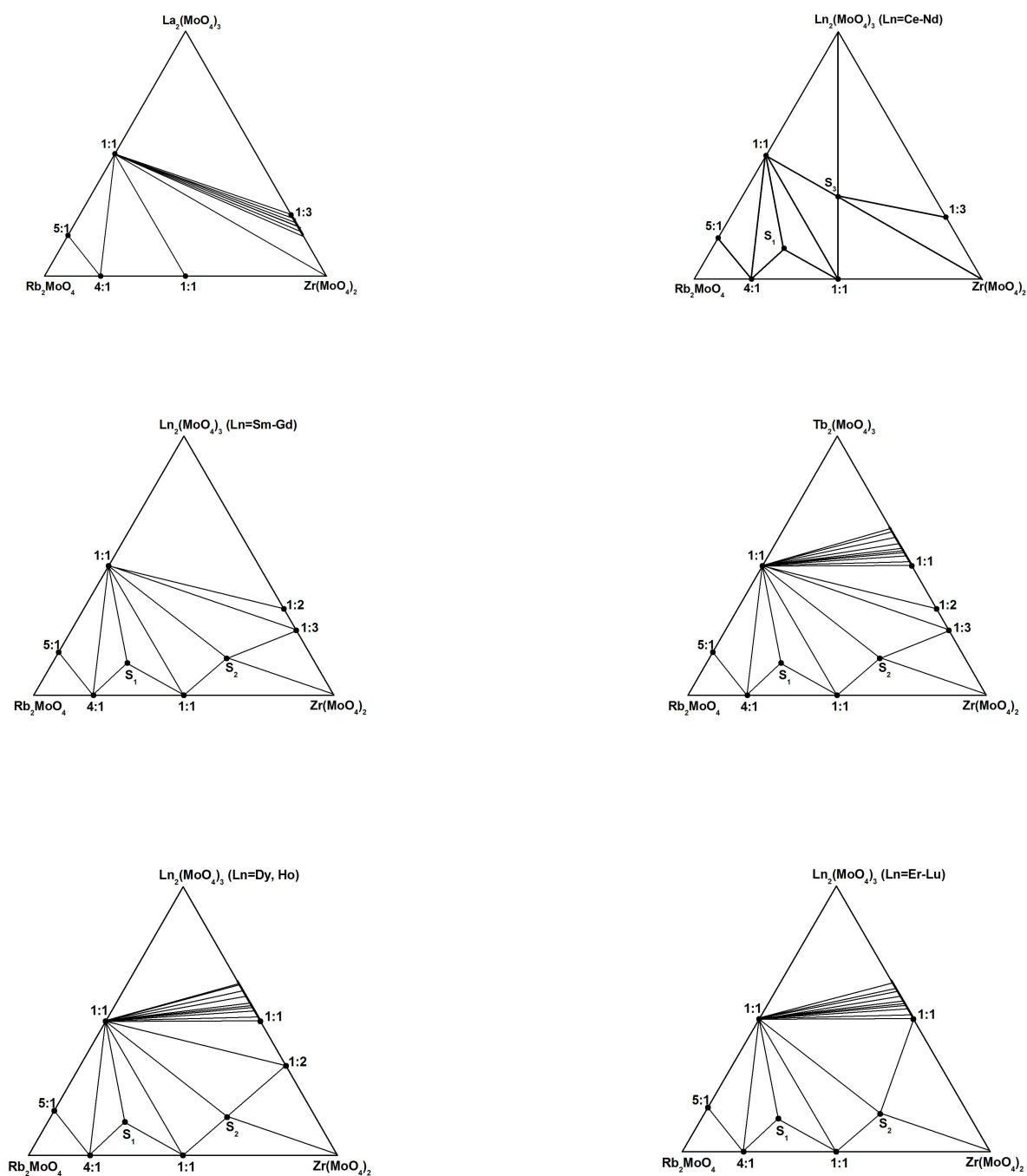


Рис. 1. Фазовые равновесия в тройных молибдатных системах  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , где  $\text{Ln}=\text{La-Lu}$ .  
 $S_1 - \text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $S_2 - \text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ;  $S_3 - \text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$

Индицирование тройных молибдатов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  проводили по монокристалльным данным изоструктурного соединения  $\text{Rb}_5\text{ErHf}(\text{MoO}_4)_6$  [2], с помощью программы «TOPAS 2-1». Кристаллографические характеристики соединений  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики соединений  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$   
(тригональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ )

Соединение	Параметры элементарной ячейки		
	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$Rb_5CeZr(MoO_4)_6$	10.767(1)	39.032(1)	3919
$Rb_5PrZr(MoO_4)_6$	10.772(1)	38.750(1)	3894
$Rb_5NdZr(MoO_4)_6$	10.758(1)	38.714(1)	3880
$Rb_5SmZr(MoO_4)_6$	10.755(1)	38.742(1)	3881
$Rb_5EuZr(MoO_4)_6$	10.774(1)	38.756(1)	3896
$Rb_5TbZr(MoO_4)_6$	10.772(1)	38.742(1)	3893
$Rb_5TmZr(MoO_4)_6$	10.752(1)	38.653(1)	3870

Необходимо отметить, что изменение кристаллографических параметров тройных молибдатов по ряду лантаноидов, вероятно обусловлено статистическим распределением катионов  $Ln^{3+}$  и  $Zr^{4+}$  по двум октаэдрическим позициям, а также различием в размерах трех- и четырехвалентных катионов.

Исходя из приведенных кристаллографических характеристик соединений  $M_5TmR(MoO_4)_6$  ( $M = K, Tl, Rb$ ;  $R = Zr, Hf$ ) при неизменном лантаноиде (табл.2.) можно говорить о том, что с увеличением размера одновалентного катиона, увеличиваются и параметры элементарной ячейки, замена же гафния на цирконий дает незначительное увеличение объема элементарной ячейки.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики соединений  $M_5TmR(MoO_4)_6$   
( $M = K, Tl, Rb$ ;  $R = Zr, Hf$ )

Соединение	Параметры элементарной ячейки			Литература
	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	
$K_5TmHf(MoO_4)_6$	10.660(1)	37.881(1)	3727.9	[3]
$Tl_5TmHf(MoO_4)_6$	10.711(1)	38.371(2)	3812	[5]
$Rb_5TmHf(MoO_4)_6$	10.742(1)	38.651(3)	3862	[4]
$Rb_5TmZr(MoO_4)_6$	10.752(1)	38.653(1)	3870	

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании были выращены монокристаллы тройных молибдатов  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$ ,  $Ln = Ce, Nd$ .

Кристаллы данного изоструктурного ряда соединений  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$  отнесены к тригональной сингонии с пр.гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ . Кристаллическая структура представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся  $MoO_4$ -тетраэдров и октаэдров  $(Ln,Zr)O_6$ , соединяющихся друг с другом через общие O-вершины, катионы  $Zr^{4+}$  и  $Ln^{3+}$  статистически распределены по двум кристаллографическим позициям M1 и M2. Для  $Rb_5CeZr(MoO_4)_6$  статистика заселения позиций следующая: M1=



$0.834(3)\text{Ce}+0.166(3)\text{Zr}$ ;  $M2 = 0.166(3)\text{Ce}+0.834(3)\text{Zr}$ . Для  $\text{Rb}_5\text{NdZr}(\text{MoO}_4)_6$  статистика заселения позиций:  $M1 = 0.6\text{Nd}+0.4\text{Zr}$ ;  $M2 = 0.1\text{Nd}+0.9\text{Zr}$ . Установлено, что позицию M1 предпочтительнее занимают более крупные катионы редкоземельного элемента. В больших полостях каркаса размещаются два сорта катионов рубидия (рис. 2).

Рубидиевые-полиэдры заполняют в структуре различным образом ориентированные каналы большого сечения. Сопоставляя данные по электрофизике соединений [3-5], в которых меняется только щелочной катион, можно сделать вывод, что при заселенности каналов в каркасных структурах такого типа соответствующими катионами могут реализовываться условия для очень быстрого ионного транспорта.

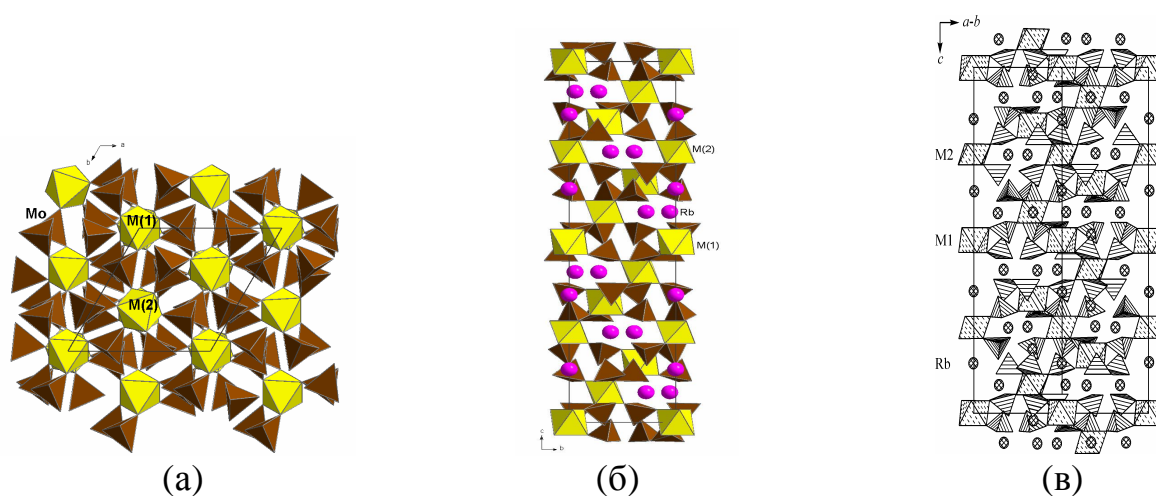


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  на плоскости: а) (100)  $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ ; б) (001)  $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$ ; в) (110)  $\text{Rb}_5\text{NdZr}(\text{MoO}_4)_6$ . Атомы рубидия изображены кружками

Получены и проанализированы колебательные спектры тройных молибдатов. В табл.3- 4 приведены частоты колебаний ИК- и КР-спектров тройных молибдатов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ , а также сделано их отнесение. В спектрах тройных молибдатов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  наблюдаются полосы, отвечающие внутренним колебаниям  $\text{MoO}_4$ -групп и внешним колебаниям (катионных подрешеток и тетраэдров  $\text{MoO}_4$  как целого). К внутренним колебаниям  $\text{MoO}_4$ -групп отнесены полосы с частотами  $980-700\text{ см}^{-1}$  (валентные) и  $410-300\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания). В КР – спектре влияние трехвалентного катиона отражается на колебаниях, близких по энергии к собственным колебаниям катионной подрешетки, а именно на деформационных колебаниях. Помимо указанных, в спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются линии, соответствующие трансляционным и либрационным колебаниям тетраэдра  $\text{MoO}_4$ . Колебания подрешетки рубидия неактивны в спектре КР.

Таблица 3

Частоты колебаний в ИК-спектрах тройных молибдатов  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$ ,  $cm^{-1}$

Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Tm	
955	955						$\nu_1(MoO_4)$
933	931	932	933	934	936	938	
900		911	911	912	912	913	
894	895	894	894	894	893	894	
859	858	859	856	856	853	858	$\nu_3(MoO_4)$
820	820	819	817	817	818	820	
						780	
742	742	741	740	740	738	737	
	719	719	717			723	
			697				
			401		400	401	$\nu_2(MoO_4)$
	373	372	372	373	373	373	
356	355	355	356	356	356	356	$\nu_4(MoO_4)$
			337	337	339	340	
319	317	317	317	319	319	322	
296	295	295	294	294	293	294	
253	253						Внешние колебания $MoO_4$ -тетр., колебания катионных подрешеток
234	237	237	239	240	240	243	

Таблица 4

Частоты колебаний в КР-спектрах тройных молибдатов  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$ ,  $cm^{-1}$

Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Tm	
	964						$\nu_1(MoO_4)$
954	953						
945	944	944	945	943			
926	927	927	930	929	930	927	
909	908		901	900	903	906	
896	894	886	890	885	888		
869	866	865	869		867		$\nu_3(MoO_4)$
851						853	
833	836	837	837		838	821	
751				828	782	745	
724	728	729	730	723	729		
386	382		405	404	404	398	$\nu_4(MoO_4)$
366			380	378	378		

351	349	350	352	349	351	352	
339	336		337	335	336		$\nu_2(\text{MoO}_4)$
320	318		322	320	322	319	
299	298		301	299	300	294	
282			283	279	280		Внешние колебания $\text{MoO}_4$ -тетр., колебания катионных подрешеток
257							
220	221			232	235	233	
200	201	210	208	207	210	208	
	191		192	190	190	185	
164	164		167	165	165	162	
			145				
120	120	115	122	121	121	115	
104	105		107	105	107		

Из представленных ИК и КР-спектров, можно сделать вывод о центросимметричности структуры тройных молибдатов.

Методом ДСК определены термические характеристики тройных молибдатов составов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  и  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (табл.5). Термограммы образцов характеризуются наличием эндотермических эффектов, соответствующих изменению электрофизических характеристик. Как пример на рис.3. представлена термограмма тройного молибдата  $\text{Rb}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ .

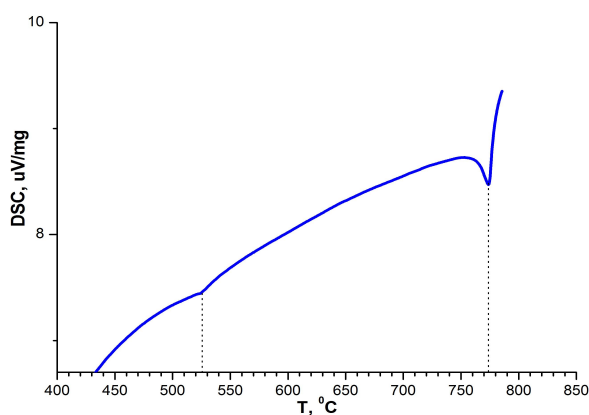


Рис. 3. Термограмма тройного молибдата  $\text{Rb}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$

Таблица 5

Термические характеристики тройных молибдатов

Соединение	$T_{\text{фаз.перех.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$	487.2	609.7
	536.0	
$\text{Rb}_5\text{NdZr}(\text{MoO}_4)_6$	468.8	654.7
	540.0	
$\text{Rb}_5\text{TbZr}(\text{MoO}_4)_6$	461.8	663.4
	544.0	

$\text{Rb}_5\text{ErZr}(\text{MoO}_4)_6$	548.4	678.5
$\text{Rb}_2\text{EuZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	527.8	752.3
	543.4	
$\text{Rb}_2\text{TbZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	523.6	774.0
$\text{RbCeZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	502.2	
	533.2	

Электрофизические свойства отдельных представителей полученных соединений, представлены в табл. 6.

Таблица 6

Проводимость тройных молибдатов в интервалах температур (25-600°C)

Соединение	t, °C	$\sigma$ , См/см
$\text{Rb}_5\text{TbZr}(\text{MoO}_4)_6$	25-200	$0.5 \cdot 10^{-5} - 1.06 \cdot 10^{-5}$
	200-400	$1.06 \cdot 10^{-5} - 0.96 \cdot 10^{-4}$
	400-470	$0.96 \cdot 10^{-4} - 0.9 \cdot 10^{-3}$
	470-600	$0.9 \cdot 10^{-3} - 0.2 \cdot 10^{-2}$
$\text{Rb}_5\text{ErZr}(\text{MoO}_4)_6$	25-300	$0.6 \cdot 10^{-5} - 0.8 \cdot 10^{-5}$
	300-450	$0.8 \cdot 10^{-5} - 1.03 \cdot 10^{-4}$
	450-515	$1.03 \cdot 10^{-4} - 0.9 \cdot 10^{-3}$
	515-600	$0.9 \cdot 10^{-3} - 0.5 \cdot 10^{-2}$
$\text{Rb}_2\text{EuZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$	25-515	$0.2 \cdot 10^{-5} - 0.9 \cdot 10^{-5}$
	515-570	$0.9 \cdot 10^{-5} - 0.8 \cdot 10^{-4}$
	570-600	$0.8 \cdot 10^{-4} - 0.2 \cdot 10^{-3}$
$\text{RbCeZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$	25-300	$0.2 \cdot 10^{-5} - 0.8 \cdot 10^{-5}$
	300-450	$0.8 \cdot 10^{-5} - 0.4 \cdot 10^{-4}$
	450-500	$0.4 \cdot 10^{-4} - 0.2 \cdot 10^{-3}$

В качестве примера на рис.4 приведены температурные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости  $\text{Rb}_2\text{EuZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ .

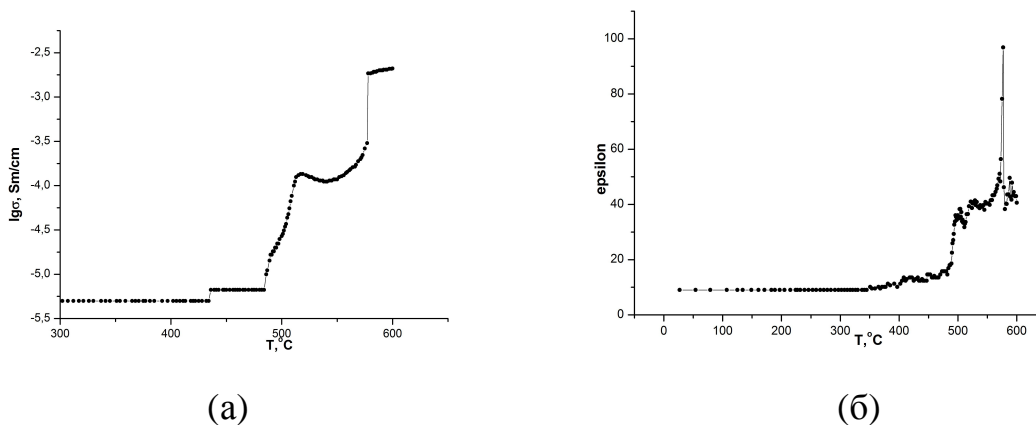


Рис. 4. Температурные зависимости: а) проводимости; б) диэлектрической проницаемости тройного молибдата  $\text{Rb}_2\text{EuZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$

Результаты исследований показывают, что с повышением температуры диэлектрическая проницаемость и проводимость тройного молибдата  $\text{Rb}_2\text{EuZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ , при определенной температуре, резко увеличиваются. Известно, что скачкообразный переход имеет место, если ему сопутствует возникновение структуры, обеспечивающей аномально быструю трехмерную диффузию катионов [6], поэтому можно утверждать о наличии фазовых переходов у этого соединения, что также было подтверждено результатами дифференциальной сканирующей калориметрией.

Другой вид имеет кривая температурной зависимости диэлектрической проницаемости образца тройного молибдата  $\text{Rb}_5\text{TbZr}(\text{MoO}_4)_6$  (рис. 5.), кривая имеет вид «лямбда», что соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу [7]. Из табл.5, приведенных значений проводимостей, видно закономерное увеличение по ряду РЗЭ (с уменьшением ионного радиуса) температур сегнетоэлектрического фазового перехода и температур плавления, но при этом температуры перехода в суперионное состояние уменьшаются.

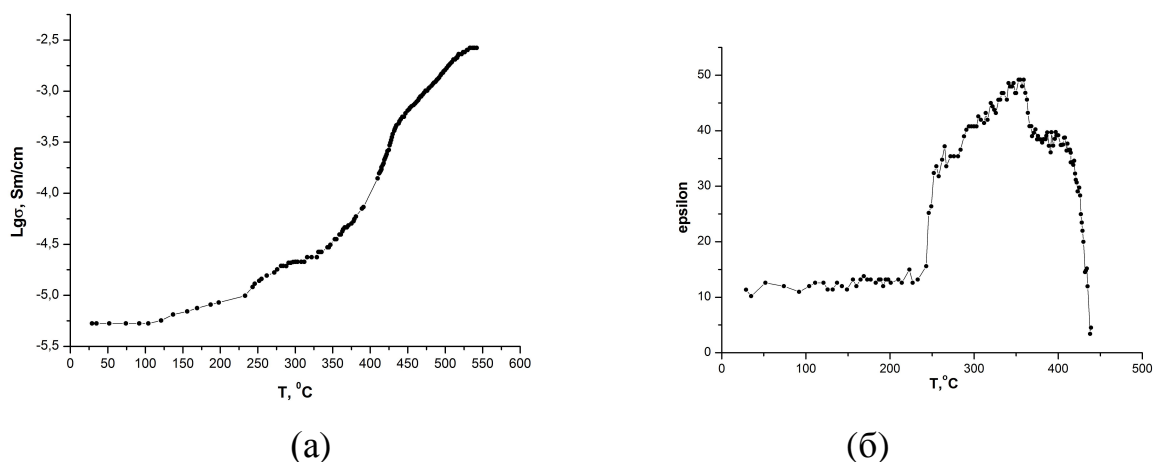


Рис. 5. Температурные зависимости: а) проводимости; б) диэлектрической проницаемости тройного молибдата  $\text{Rb}_5\text{TbZr}(\text{MoO}_4)_6$

**В четвертой главе** приведены результаты по исследованию ранее выявленного двойного молибдата  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  [8], образующегося в системе  $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , ограняющей концентрационный треугольник  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Er}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ . Расшифровку структуры двойного молибдата  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  осуществили с использованием метода Ритвельда и минимизации производной разности. Кристаллическая структура (рис.6.) представляет собой трехмерный каркас, состоящий из трех видов полиэдров:  $\text{MoO}_4$ –тетраэдров,  $\text{ZrO}_6$ –октаэдров и  $\text{ErO}_8$ –восьмивершинников, соединенных друг с другом через общие кислородные вершины.

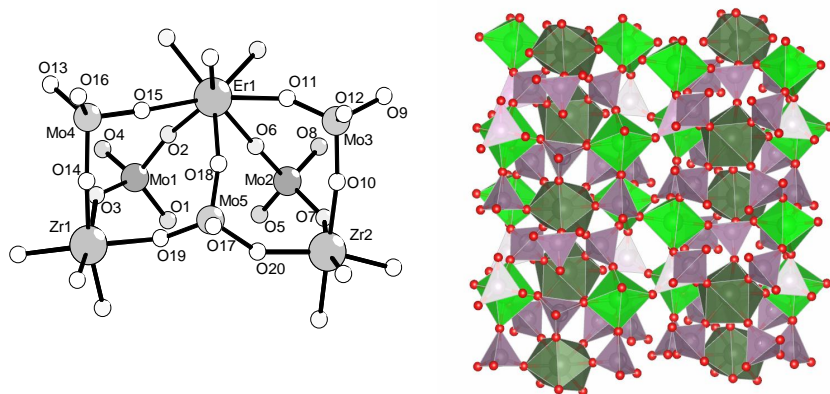


Рис. 6. Основной структурный мотив и укладка полиэдров в структуре  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

При температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$  соединение претерпевает обратимый фазовый переход с изменением симметрии. Низкотемпературная форма кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр.гр.  $P2_1$ , а высокотемпературная - в ромбической с пр.гр.  $Cmc2_1$ . Этот фазовый переход из моноклинной сингонии в ромбическую, отражается на графике изменения объема элементарной ячейки образца с увеличением температуры (рис. 7). Кристаллографические характеристики двойного молибдата  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  в высокотемпературной и низкотемпературной модификации приведены в табл. 7.

Таблица 7  
Кристаллографические характеристики  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  при различных температурах

Соединение	$\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$	$\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$	$\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$
Температура ( $^\circ\text{C}$ )	25	25	225	525
Пространственная группа	$P2_1$	$P2_1$	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$
$a, b, c$ ( $\text{Å}$ )	11.475(1) 9.740(1) 11.487(1)	11.6528(1) 9.7884(1) 11.6181(1)	21.1471(2) 9.6965(1) 9.8171(1)	21.1458(2) 9.6882(1) 9.8153(1)
$\alpha, \beta, \gamma$ ( $^\circ$ )	90, 129.956(5), 90	90, 130.8253(2), 90	90, 90, 90	90, 90, 90
$V$ ( $\text{Å}^3$ )	984.1(2)	1002.77(2)	2013.02(4)	2010.82(4)
$Z$	2	2	4	4

Исследование термического расширения образца при различных температурах показано в табл. 8. Судя по температурной зависимости параметров решетки, коэффициенты линейного расширения материала изменяются анизотропно. Таким образом, смена знака объемного коэффициента расширения обусловлена сменой

знака линейного коэффициента расширения вдоль параметра  $c$  примитивной элементарной ячейки кристалла. При этом линейный коэффициент расширения вдоль параметра  $a$  примитивной ячейки является отрицательным во всем исследованном интервале температур (25–750 °C).

Таблица 8

Коэффициенты объемного термического расширения двойного молибдата  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  в интервалах температур

$T_H - T_K, \text{ }^\circ\text{C}$	Коэффициент объемного расширения, $\text{K}^{-1}$
30–100	$4.986 \cdot 10^{-5}$
100–200	$9.937 \cdot 10^{-7}$
200–700	$-3.577 \cdot 10^{-6}$

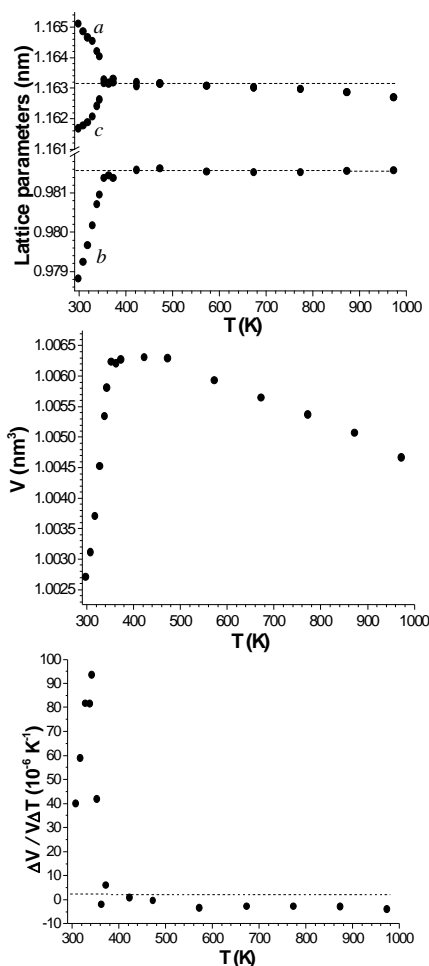


Рис. 7. Зависимость параметров, объема примитивной элементарной ячейки и объемного коэффициента расширения  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  от температуры

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом литературных данных по двойным ограничивающим системам методом «пересекающихся разрезов» была исследована субсолидусная область тройных

солевых систем  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ). В результате проведенных исследований, по характеру фазовых равновесий тройные солевые системы можно разделить на 6 групп I – La; II – Ce–Nd; III – Sm–Gd; IV – Tb; V – Dy, Ho; VI – Er–Lu, что является результатом наличия или отсутствия тройного молибдата и изменения характера фазообразования в двойных ограняющих системах с участием молибдатов лантаноидов и циркония. К первой группе относится система  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , образование тройных молибдатов не наблюдается. Во всех остальных системах (II-VI группы) установлено существование новых тройных молибдатов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  (5:1:2). Состав  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1) характерен для II-ой группы и  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (2:1:4) для групп III-VI. Соединения  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  (5:1:2) и  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (2:1:4) изоструктурны изоформульным тройным молибдатам  $\text{M}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{M}_2\text{LnHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  ( $\text{M} = \text{Rb, Tl; Ln} = \text{Ce-Lu}$ ) соответственно.

В табл.9. приведены литературные и полученные в настоящей работе данные по фазообразованию в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-R}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{K, Rb, Tl; Ln} = \text{Ce-Lu; R} = \text{Hf, Zr}$ ).

Таблица 9

Области существования тройных молибдатов в системах  $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-R}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Me}=\text{K, Rb, Tl; Ln}=\text{La-Lu; R}=\text{Hf, Zr}$ )

$\text{Ln}^{3+}$ $\text{M}^+$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
K [3]					5:1:2	5:1:2	5:1:2	5:1:2	5:1:2	5:1:2	5:1:2	5:1:2	5:1:2	5:1:2
Tl [5]		5:1:2 2:1:4 1:1:1	5:1:2 2:1:4 1:1:1	5:1:2 2:1:4 1:1:1	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4
Rb- Hf [4]		5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4
Rb- Zr		5:1:2 1:1:1	5:1:2 1:1:1	5:1:2 1:1:1	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4	5:1:2 2:1:4

В таллиевых и рубидиевых системах тройные молибдаты  $\text{M}_5\text{LnR}(\text{MoO}_4)_6$  образуются со всеми лантаноидами, кроме лантана, а в калиевой образовании тройных молибдатов характерно для систем с лантаноидами от самария до лютеция. Далее, по ряду увеличения ионного радиуса одновалентного элемента, происходит усложнение фазовых равновесий в субсолидусной области тройных систем  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-R}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{K, Rb, Tl; Ln} = \text{La-Lu; R} = \text{Hf, Zr}$ ). В таллий- и рубидийсодержащих системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  наряду с фазой 5:1:2 на всем протяжении ряда лантаноидов (кроме систем с лантаном) выявлено образование тройного молибдата состава 2:1:4. В циркониевой же системе наблюдается образование двух составов 2:1:4 ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ) и 1:1:1 ( $\text{Ln} = \text{Ce-Nd}$ ) по ряду лантаноидов. Подобная закономерность свидетельствует о влиянии размерного фактора на формирование тройных молибдатов составов 2:1:4 и 1:1:1.



Рентгеноструктурное исследование монокристаллов молибдатов состава  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$  ( $Ln = Ce, Nd$ ) показало, что кристаллическая структура представляет собой трехмерный каркас. Для атомов молибдена характерна типичная тетраэдрическая координация. Атомы же циркония и редкоземельных элементов имеют октаэдрическую координацию. Особенностью данной группы соединений является статистическое распределение катионов  $Ln^{3+}$  и  $Zr^{4+}$  по двум кристаллографическим позициям, причем по ряду лантаноидов статистика распределения различна. В образующихся каналах каркаса размещаются катионы рубидия. Исходя из полученных нами монокристалльных данных, можно объяснить отсутствие тройных молибдатов в системе с участием молибдата лантана. Установлено, что в соединениях  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$  ( $Ln = Ce-Lu$ ) координационное число редкоземельного элемента равно 6. Однако такое значение К.Ч. не характерно для La (К.Ч. = 9, 10), вероятно, поэтому образование соединений не происходит.

Проведены исследования температурной зависимости проводимости тройных молибдатов в интервале температур 25–600°C.

Согласно полученным данным при температурах 25–450°C в образцах тройных молибдатов наблюдается смешанная электронно-ионная проводимость, а при повышении температуры электропроводность в основном обусловлена ионами. Из приведенных значений (табл.6) видно, что величина ионной проводимости тройных молибдатов не зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента. По-видимому, это можно объяснить тем, что ионные радиусы в ряду РЗЭ изменяются незначительно.

Сравнив данные по электропроводности соединений (табл.10) в тройных молибдатных системах  $M_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-R(MoO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Tl; Ln = Ce-Lu; R = Hf, Zr$ ) при 450°C, можно сделать вывод о том, что при аналогичном поведении электропроводности и изоструктурности соединений, проводимость имеет одинаковую природу, то есть она обусловлена подвижностью катионов одновалентных металлов. А на подвижность одновалентных катионов, во-первых, влияет размерный фактор – это размер самого одновалентного катиона и размер пустот, пронизывающих каркасную структуру, необходимых для ионного транспорта, во-вторых, наличие фазовых переходов у тройных молибдатов.

Таблица 10

Проводимость соединений  $M_5ErR(MoO_4)_6$   
( $M = K, Tl, Rb; R = Hf, Zr$ ) при 450°C

$M^+$	Радиус $M^+$ , Å	$\sigma$ , См/см
$K^+$	1.55	$2.8 \cdot 10^{-4}$
$Tl^+$	1.59	$2.3 \cdot 10^{-5}$
$Rb^+$ (Hf)	1.63	$2.8 \cdot 10^{-5}$
$Rb^+$ (Zr)	1.63	$1.03 \cdot 10^{-4}$

Разницу в ионной проводимости  $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$  по сравнению с  $Rb_2LnZr_2(MoO_4)_{6.5}$  можно объяснить тем, что относительное содержание рубидия в

молибдатах состава 5:1:2 заметно выше, чем в молибдатах состава 2:1:4. Поскольку в данной каркасной структуре основным ионом, участвующим в электропереносе, является катион  $\text{Rb}^+$ , то, согласно соотношению  $\sigma = en\mu$ , концентрация носителей тока  $n$  (ионов рубидия) в  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  должна быть выше, чем в  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ . Следовательно, при незначительной разнице подвижностей носителей тока  $\text{Rb}^+$  в разных кристаллических решетках соответствующих молибдатов ионная проводимость  $\sigma_{\text{и}}$  соединений состава 5:1:2 превышает проводимость  $\sigma_{\text{и}}$  молибдатов состава 2:1:4.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено фазообразование в тройных молибдатных систем  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La--Lu}$ ) в субсолидусной области 550–600°C. Выявлены и получены 26 новых тройных молибдатов составов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  (5:1:2), где  $\text{Ln} = \text{Ce--Lu}$ ;  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (2:1:4), где  $\text{Ln} = \text{Sm--Lu}$  и  $\text{RbLnZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (1:1:1), где  $\text{Ln} = \text{Ce--Nd}$  и разработаны оптимальные условия твердофазного синтеза для тройных молибдатов. Построены субсолидусные фазовые диаграммы. По характеру фазовых равновесий тройные системы разделены на 6 групп.
2. Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы тройных молибдатов  $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Rb}_5\text{NdZr}(\text{MoO}_4)_6$ , проведено их рентгеноструктурное исследование. Установлено, что соединения  $\text{Rb}_5\text{CeZr}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Rb}_5\text{NdZr}(\text{MoO}_4)_6$  кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}c$ , определены кристаллографические характеристики полученных тройных молибдатов. Особенностью данной группы соединений является статистическое распределение катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  по двум кристаллографическим позициям, причем по ряду лантаноидов статистика распределения различна. Анализ колебательных спектров подтвердил изоструктурность полученных соединений и центросимметричность структур тройных молибдатов.
3. Методом ДСК исследованы термические характеристики тройных молибдатов. Установлено, что тройные молибдаты претерпевают фазовые переходы в интервалах температур 450–550°C.
4. Определены электрические свойства отдельных представителей тройных молибдатов  $\text{Rb}_5\text{LnZr}(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Er}$ ),  $\text{Rb}_2\text{LnZr}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ). Соединения состава 5:1:2 обладают высокими значениями проводимости ( $0.9 \cdot 10^{-3}$ – $0.5 \cdot 10^{-2}$  См/см) сравнимыми с электропроводностью суперионных проводников, тройные молибдаты состава 2:1:4 также обладают довольно высокой проводимостью порядка  $10^{-3}$  См/см. Наряду с этим тройные молибдаты являются сегнетоэлектриками.
5. Методом Ритвельда и минимизации производной разности расшифрована структура и определены кристаллографические характеристики двойного молибдата  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  на поликристаллическом образце.
6. Определены коэффициенты объемного термического расширения  $\text{Er}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$  при различных температурах, соединение обладает

отрицательным коэффициентом объемного термического расширения при температурах выше 200°C.

### Список цитируемой литературы:

1. Vest R.W. High-Temperature Number Determination by Polarization Measurements / R.W. Vest, N.M. Tallan // Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 36, № 2. – P. 543-548.
2. Базаров Б.Г. Фазообразование в системе  $Rb_2MoO_4-Er_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $Rb_5ErHf(MoO_4)_6$  / Б.Г. Базаров, Р.Ф. Клевцова, О.Д. Чимитова, К.Н. Федоров, Л.А. Глинская, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 866-870.
3. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах  $Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  и  $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu, Y$ ): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2007. – 22 с.
4. Чимитова О.Д. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых тройных молибдатов в системах  $Rb_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu$ ): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2008. – 23 с.
5. Гроссман В.Г. Фазовые равновесия, кристаллические структуры и электрические свойства новых молибдатов в системах  $Tl_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$  ( $Ln=La-Lu$ ): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2009. – 20 с.
6. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В.И. Пугляев // –М.: Наука, 2006. – 400 с.
7. Струков Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Левантук // – М.: Наука, 1983. – 240 с.
8. Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах  $Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3$  ( $Ln=La-Lu, Y, Sc$ ) / Ж.Г. Базарова, Ю.Л. Тушинова, Б.Г. Базаров, Р.Ф. Клевцова, С.Ф. Солодовников, Н.А. Пыльнева, А.М. Юркин, К.Н. Федоров // Журн. неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 146-149.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Чимитова О. Д. Кристаллическая структура тройного молибдата в системе  $Rb_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  / О. Д. Чимитова, Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, А. Г. Аншиц, К. Н. Федоров, А. В. Дубенцов, Т. А. Верещагина, Ю. Л. Тушинова, Л. А. Глинская, Ж. Г. Базарова, Л. И. Гонгорова // Журн. структур. химии. – 2010. – Т.51, №1. – С.178-181.
2. Гонгорова Л. И. Фазовые равновесия в системе  $Rb_2MoO_4 - (Ce_2O_3 \cdot 3MoO_3) - Zr(MoO_4)_2$  / Л. И. Гонгорова, Б. Г. Базаров, О. Д. Чимитова, Ж. Г. Базарова // Вестник ВСГТУ. – 2011. – №3(34). – С.42-48.
3. Гонгорова Л. И. Фазообразование в системах  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ , где R-Sm, Tb, Ho, Tm / Л. И. Гонгорова, Б. Г. Базаров, О. Д.

- Чимитова, Ж. Г. Базарова // Школа-конф. молодых учен. «Неорганические соединения и функциональные материалы». – Новосибирск, 2010. – С.98.
4. Гонгорова Л. И. Синтез и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $Rb_5NdZr(MoO_4)_6$  / Л. И. Гонгорова, О. Д. Чимитова, Б. Г. Базаров // Материалы региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». – Улан-Удэ, 2010. – С.13-14.
  5. Гонгорова Л. И. Фазообразование в системах  $Rb_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ , где R-Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Tm / Л. И. Гонгорова, О. Д. Чимитова, Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, К. Н. Федоров, Л. А. Глинская, Ж. Г. Базарова // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. – Пермь, 2010.
  6. Гонгорова Л. И. Фазообразование в системах  $Rb_2MoO_4 - Ln_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ , где Ln=La-Lu / Л. И. Гонгорова, О. Д. Чимитова, Ж. Г. Базарова // Материалы Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». – Улан-Удэ, 2011. – С. 13.
  7. Базаров Б. Г. Синтез, строение и свойства двойных молибдатов РЗЭ и циркония / Б. Г. Базаров, Ю. Л. Тушинова, Л. А. Соловьев, Л. И. Гонгорова // XI Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения». – Чита, 2011. – С. 151-153.

Подписано в печать 23.01.2012. Формат 60×84 1/16  
Бумага офсетная. Объем 1.6 печ. л. Тираж 100. Заказ №6

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН  
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6