

УДК 544.22

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВИСМУТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

© 2020 г. З. А. Михайловская^{a,b}, Е. С. Буянова^{a,*}, Е. В. Соколенко^c, Г. В. Слюсарев^c,
С. А. Петрова^{a,d}, А. Ф. Зацепин^a

^a Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^b Российская академия наук, Уральское отделение, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, 620016, Екатеринбург, Россия

^c Северокавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, Россия

^d Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, 620016, Екатеринбург, Россия

*e-mail: elena.buyanova@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Рассмотрен ряд висмут замещенных соединений на основе SrMoO_4 , отвечающих общей формуле $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$. На основе данных рентгеновской порошковой дифракции предложена модель структуры для образцов с высоким содержанием висмута ($x \geq 0.20$). Из первых принципов выполнены расчеты плотности состояний в окрестности запрещенной зоны. Проведено сравнение результатов вычислений ширины запрещенной зоны кристаллов с данными, полученными из спектров отражения.

Ключевые слова: шеелит, молибдат стронция-висмута, плотность состояний

DOI: 10.31857/S0044453720120201

Шеелитоподобные соединения с общей формулой ABO_4 и, в частности, молибдаты щелочно-земельных металлов, обладают широким спектром физико-химических свойств и структурных особенностей. Такие соединения привлекательны как материалы сцинтилляторов и лазеров [1–3], криогенных детекторов частиц [3], гетерогенных катализаторов [4, 5], люминесцентных систем [6, 7], электрохимических устройств [8], СВЧ-диэлектриков [9] и т.д. Молибдат стронция SrMoO_4 кристаллизуется в структурном типе шеелита (пр. гр. $I4_1/a$), и построен из молибден-кислородных тетраэдров, между которыми располагаются восьмикординированные атомы стронция [10]. Он проявляет свойства фото- и электрофотокатализатора [11, 12], люминофора [11, 12] и диэлектрика в широком частотном диапазоне [13]. Замещение позиций стронция в SrMoO_4 висмутом возможно как по схеме формирования кислородно-избыточных фаз типа $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MoO}_{4+x/2}$ (для малых концентраций висмута, $x < 0.1$ [14]), так и путем формирования катион-дефицитных фаз $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ (для больших концентраций висмута, вплоть до $x < 0.25$ [15, 16]). Замещение висмутом приводит к улучшению фотокаталитических характеристик [14, 15], снижению ширины запре-

щенной зоны и значительному снижению температуры плавления и температуры спекания образцов. В работе [15] было показано, что при допировании висмутом наблюдается значительное искажение структуры и сжатие элементарной ячейки молибдата стронция, отмечено наличие сверхструктурного упорядочения для составов с высоким содержанием висмута ($0.15 < x < 0.25$ $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$).

Теоретические статьи, касающиеся исследования электронной структуры SrMoO_4 включают работу Ви с соавт. [17] (рассчитано электронное строение и аттестованы фотокаталитические свойства сложного оксида) и работу Vali [18] (рассмотрены электронные свойства и фононный спектр SrMoO_4). В обоих случаях моделирование проводилось методом ab initio по схеме DFT. О каких-либо расчетах электронных структур замещенного висмутом молибдата стронция SrMoO_4 информация отсутствует.

Также несомненный интерес представляет расчет электронной структуры нанокластеров на основе шеелитоподобных соединений [19], включающих собственные и примесные дефекты. Подобные расчеты могут быть использованы как для уточнения моделей приведенных в лите-

Таблица 1. Координаты атомов и кристаллографическая информация для состава $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Вeq.	Occ
Bi1	0.3978	−0.0553	0.3792	1.291	0.24
Sr1	0.3978	−0.0553	0.3792	1.291	0.49
Mo1	0.5	0.25	0.375	0.5156	1
Bi2	0.0	0.25	0.625	1.291	1
Mo2	0.2876	0.1614	0.6132	1.291	0.99
O1	0.1758	0.1408	0.6506	1.2	1
O2	0.3126	0.0455	0.5568	1.2	1
O3	0.0989	0.1744	0.4571	1.2	1
O4	0.3124	0.2597	0.4752	1.2	1
O5	0.4495	0.1409	0.4663	1.2	1

Примечание. $x = 0.2$, пр. гр. – $I4_1/a$, параметры: $a = 11.936(2) \text{ \AA}$, $b = 11.936(2) \text{ \AA}$, $c = 11.935(4) \text{ \AA}$, $V = 1700.474 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, R -факторы: $R_{\text{exp}} = 6.08$, $R_{\text{wp}} = 9.08$, $R_p = 7.15$, $\text{GOF} = 1.49$, R -Bragg = 3.254.

ратуре активных центров, полученных на основе экспериментальных результатов, так и для общего объяснения, описания и прогнозирования свойств наноструктур, например, фотокаталитических систем на основе шеелитоподобных соединений.

Настоящая работа посвящена описанию структуры и электронного строения фаз $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, и выявлению природы сверхструктурного упорядочения в них. Расчеты ряда наноразмерных кластеров, включающих собственные и примесные дефекты SrMoO_4 , также представлены в данной статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложных оксидов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ проведен по стандартной керамической технологии из гомогенных стехиометрических смесей Bi_2O_3 (“ос.ч.”), MoO_3 (“ч.д.а.”), SrCO_3 (“ос.ч.”), последовательно отожженных в интервале температур 773–973 К. Аттестация образцов осуществлялась с помощью РФА (с использованием дифрактометра Bruker Advance D8, детектор VANTEC, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, θ/θ -геометрия). Уточнение структуры фаз со сверхструктурным упорядочением проводили методом Ритвелда, на

примере образца с $x = 0.2$ в программном пакете Fullprof suite [20], стартовую модель получили на основе кристаллографических преобразований исходной модели шеелита [16].

Спектры отражения порошков измеряли с помощью спектрофотометра Lambda 35 в интервале длин волн 350–1100 нм (источник света – дейтериевая лампа/галогенная лампа накаливания), ширину запрещенной зоны вычисляли с использованием модели Кубелки–Мунка [21], в соответствии с выражением Тауца были определены величины энергетических зазоров для прямых и непрямых переходов.

Расчеты электронной структуры наноразмерных кристаллов проводились в рамках метода функционала плотности с использованием базисных функций вида LanL2DZ в программном пакете Q-chem [22] для следующих типов кластеров:

1) “ SrMoO_4 ”: кластеры на основе SrMoO_4 , структура описана в [10, 16], ячейки $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ из 134–216 атомов,

2) “ $\text{Bi}_2\text{SrMoO}_4$ ”: кластеры на основе SrMoO_4 , ячейка $3 \times 3 \times 1$, с заменой 2 атомов стронция на висмут и образованием вакансии стронция;

3) “ $\text{Bi}_4\text{SrMoO}_4$ ”: кластеры на основе SrMoO_4 , ячейка $3 \times 3 \times 1$, с заменой 4 атомов стронция на висмут и внедрением двух вакансий стронция;

4) “ $\text{SrMoO}_4\text{-V}_{\text{Sr}}$ ”: кластеры на основе SrMoO_4 , ячейка $3 \times 3 \times 1$, с одной вакансией стронция;

5) “ BiSrMoO_4 ”: кластеры на основе сверхупорядоченной шеелитоподобной структуры с расширенной элементарной ячейкой.

Оборванные связи соседних атомов были соединены, в ряде случаев строение кластеров было оптимизировано, а поверхность насыщена водородом [23]. В процессе оптимизации структура кластера приближается к структуре свободного кластера, при этом изменяются все спектрально-энергетические параметры. Поэтому представляет интерес сравнение этих параметров (оптимизированного и нет). Вычисления выполнялись программой Q-chem в режиме удаленного доступа на сервере СКФУ [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было отмечено в [15], при синтезе серий сложных оксидов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ формирование тетрагональной фазы, изоструктурной $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$ [16], происходит до $x < 0.15$. В интервале $0.15 < x < 0.25$ в области малых углов появляются дополнительные рефлексы, которые можно описать в рамках сверхструктурного упорядочения путем выделения элементарной ячейки большего размера ($a' = a$, $b' = b$, $V' = 5V$) в рам-

ках той же пространственной группы $I4_1/a$. В работе [15] было осуществлено бесструктурное моделирование дополнительных рефлексов на дифрактограмме $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, что в достаточной мере позволило описать экспериментальные данные, но не дало возможности понять природу упорядочения. Однако образование вакансий и упорядочение дефектов является отдельным параметром для контроля свойств подобных шеелитоподобных фаз, и подобная информация может быть довольно ценной с точки зрения установления закономерностей состав–структура–свойства. В данной работе предложена структурная модель, описывающая расширенную элементарную ячейку, и, после уточнения структуры методом Ритвелда, получена информация о координатах кристаллографических позиций и их заселенности. Координаты атомов и кристаллографическая информация для состава $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ приведены в табл. 1, расчетная и экспериментальная дифрактограмма $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ – на рис. 1. Видно, что при высоких концентрациях висмута наблюдается полное замещение висмутом кристаллографической позиции стронция Sr2, позиция Sr1 является смешанной и содержит как атомы висмута и стронция, так и катионные вакансии.

Из спектров отражения $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ были рассчитаны значения функции Тауца, путем аппроксимации линейных участков получены значения ширины запрещенной зоны для прямых переходов. Расчет значений E_g для непрямых переходов затруднен в силу наложения на спектр отражения $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ линий его люминесценции в данной области спектра [11, 12], что затрудняет однозначное нахождение линейных участков. Значения E_g прямых переходов приведены в табл. 2. Величина запрещенной щели для SrMoO_4 согласуется с имеющимися экспериментальными работами [18, 24], общее уменьшение

Таблица 2. Экспериментально определенные значения ширины запрещенной зоны прямых переходов (п.п.) $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$

Состав	E_g п.п., эВ	Литературные данные
SrMoO_4	4.25	4.18–4.35 эВ [18], 4.4 эВ [23]
$\text{Sr}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{MoO}_4$	3.26	3.70 эВ для $\text{SrMoO}_4 : 2.5\% \text{Bi}^{3+}$
$\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{MoO}_4$	3.27	3.52 эВ для $\text{SrMoO}_4 : 5.0\% \text{Bi}^{3+}$
$\text{Sr}_{0.70}\text{Bi}_{0.20}\text{MoO}_4$	3.26	3.42 эВ для $\text{SrMoO}_4 : 7.5\% \text{Bi}^{3+}$
$\text{Sr}_{0.55}\text{Bi}_{0.30}\text{MoO}_4$	3.17	[14]
$\text{Sr}_{0.40}\text{Bi}_{0.40}\text{MoO}_4$	3.01	

E_g при введении висмута в структуру молибдата стронция согласуется с тенденцией, показанной для серии $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MoO}_{4+x/2}$ в работе [14].

Таким образом, замещение висмутом стронция в молибдате SrMoO_4 , сопровождающееся генерацией катионных вакансий, влияет на энергетические параметры поликристаллических образцов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$. Для относительно малых концентраций висмута $0.025 < x < 0.15$ наблюдается спад, и, затем, плато изменения величины E_g прямого перехода в зависимости от состава, и далее, после перестройки структуры ($x > 0.15$) вновь заметно существенное уменьшение ширины запрещенной зоны. Для аналогичных систем с кальцием было показано, что эффект влияния висмута более выражен для непрямых переходов [25], и, вероятно, следует ожидать аналогичных эффектов и для SrMoO_4 . Для расчета энергии E_g непрямых переходов следует в дальнейшем изменить условия получения спектров диффузного отражения $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$. Кроме того, также,

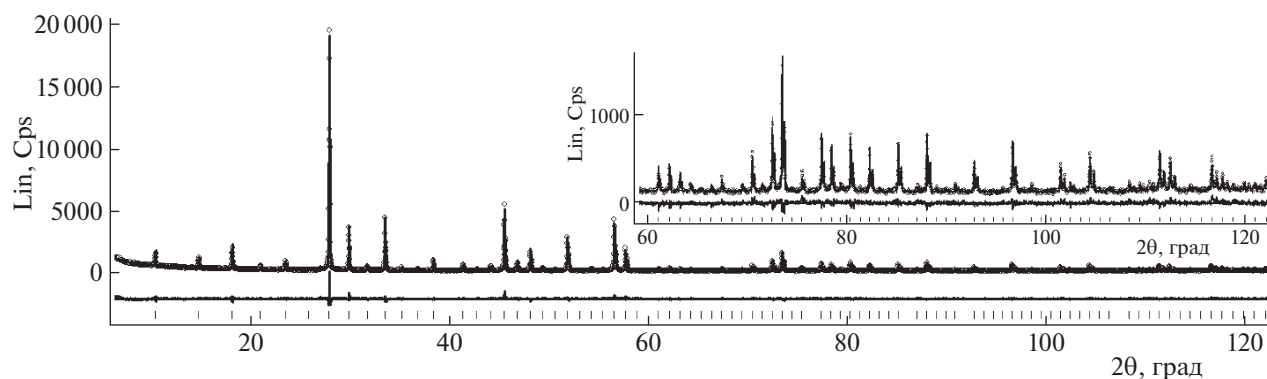


Рис. 1. Расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (точки) рентгеновская дифрактограмма для образца $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ и их разностная кривая (внизу). Положение рефлексов показано штрих-диаграммой.

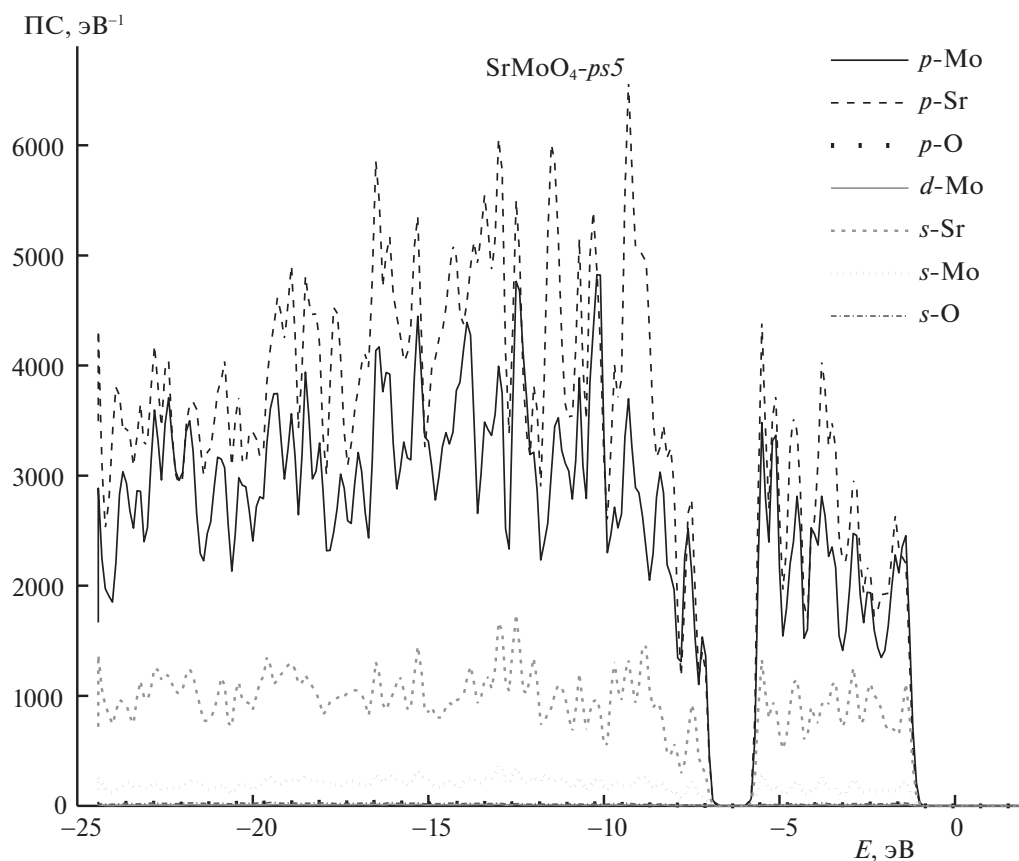


Рис. 2. Парциальные плотности состояний (ПС) кластера молибдата стронция $\text{SrMoO}_4\text{-ps5}$.

как и для висмут-замещенного CaMoO_4 , для замещенного молибдата стронция наблюдается гашение люминесценции с ростом концентрации висмута, хоть и не столь заметное [25].

По результатам структурного анализа (табл. 1) создана модель расширенной элементарной ячейки $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, на основании которой для проведения расчетов электронной структуры построено

Таблица 3. Структурные особенности кластеров и E_{homo} , E_{lumo} и ширина запрещенной зоны

Кластер	Особенности кластера	E_{homo} , эВ	E_{lumo} , эВ	ΔE_g , эВ
$\text{BiSrMoO}_4\text{-ps}$	не насыщенный водородом	8.74	10.56	1.82
$\text{BiSrMoO}_4\text{-ps4}$	насыщенный водородом, зафиксированный	7.29	9.01	1.72
$\text{SrMoO}_4\text{-ps4}$	204 атома	-6.88	-5.47	1.42
$\text{SrMoO}_4\text{-ps5}$	204 атома, оптимизирован	-7.16	-5.55	1.61
$\text{SrMoO}_4\text{-ps6}$	204 атома насыщенный водородом	-4.54	-3.12	1.42
$\text{SrMoO}_4\text{-ps8}$	204 атома, насыщенный водородом, оптимизирован	-3.37	-1.80	1.58
$\text{Bi}_2\text{SrMoO}_4\text{-ps2}$	134 атома, насыщенный водородом,	-11.29	-9.77	1.52
$\text{Bi}_2\text{SrMoO}_4\text{-ps3}$	134 атома, насыщенный водородом, оптимизирован	-13.77	-11.92	1.85
$\text{Bi}_2\text{SrMoO}_4\text{-ps}$	135 атомов, насыщенный водородом,	-10.80	-8.93	1.88
$\text{Bi}_2\text{SrMoO}_4\text{-ps5}$	203 атома, насыщенный водородом,	-6.07	-4.68	1.38
$\text{Bi}_4\text{SrMoO}_4\text{-ps}$	201 атом, насыщенный водородом, оптимизирован	-6.53	-5.17	1.36
$\text{Bi}_4\text{SrMoO}_4\text{-ps2}$	201 атом, насыщенный водородом	-8.35	-6.91	1.44
$\text{SrMo-V}_{\text{Sr}}\text{-ps4}$	135 атомов, насыщенный водородом, оптимизирован	-12.84	-10.97	1.88

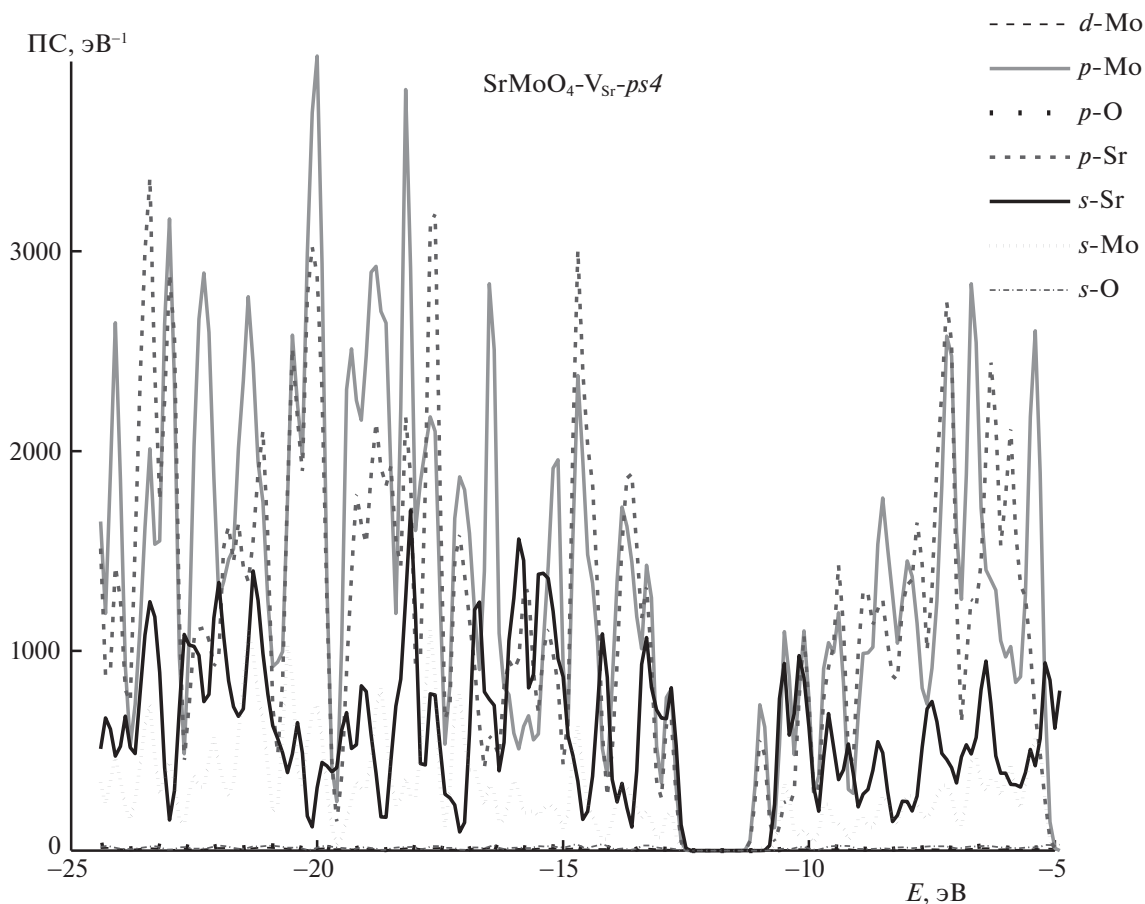


Рис. 3. Парциальные плотности состояний (ПС) кластеров молибдата стронция с вакансией стронция $SrMoO_4-V_{Sr-ps4}$.

Таблица 4. Вклад электронных орбиталей в формирование краев запрещенной зоны

Кластер	Зона	<i>p</i> -Sr, %	<i>p</i> -Mo, %	<i>s</i> -Sr, %	<i>s</i> -Mo, %	<i>p</i> -O, %	<i>d</i> -Mo, %	<i>p</i> -Bi, %	<i>s</i> -O, %	<i>s</i> -Bi, %
$BiSrMoO_4-ps$	E_{homo}	57.27	40.00	2.27	1.36	0.18	0.09	0.09	0.09	0.09
	E_{lumo}	60.00	30.00	8.00	1.90	0.60	0.20	0.10	0.10	0.10
$BiSrMoO_4-ps4$	E_{homo}	62.22	26.67	6.67	2.22	1.11	0.18	0.02	0.00	0.00
	E_{lumo}	43.64	23.64	23.64	1.82	1.09	0.18	0.02	0.00	0.00
$SrMoO_4-ps4$	E_{homo}	47.76	23.88	19.40	8.06	0.36	0.06	0.00	0.48	0.00
	E_{lumo}	54.51	31.02	11.28	2.63	0.23	0.09	0.00	0.30	0.00
$SrMoO_4-ps5$	E_{homo}	41.18	44.12	27.35	2.35	0.09	0.09	0.00	0.09	0.00
	E_{lumo}	45.83	36.46	13.54	2.81	0.15	0.06	0.00	0.15	0.00
$SrMoO_4-ps6$	E_{homo}	65.22	19.57	8.70	6.52	0.52	0.09	0.00	0.65	0.00
	E_{lumo}	68.97	20.69	7.47	2.07	0.17	0.06	0.00	0.22	0.00
$SrMoO_4-ps8$	E_{homo}	43.58	40.00	12.67	2.50	0.17	0.06	0.00	0.17	0.00
	E_{lumo}	53.83	46.67	13.33	4.33	0.08	0.03	0.00	0.08	0.00
$SrMo-V_{Sr-ps4}$	E_{homo}	41.18	35.29	17.65	5.88	0.35	0.18	0.00	0.88	0.00
	E_{lumo}	48.51	42.86	5.58	1.40	0.23	0.09	0.00	0.93	0.00
Bi_2SrMoO_4-ps2	E_{homo}	42.65	38.24	14.71	3.68	1.03	0.29	0.01	0.88	0.07
	E_{lumo}	42.86	30.00	23.21	3.57	0.98	0.18	0.09	0.89	0.09
Bi_2SrMoO_4-ps5	E_{homo}	50.00	33.33	10.00	3.33	0.13	0.10	0.03	0.23	0.03
	E_{lumo}	53.19	29.79	13.83	3.19	0.21	0.30	0.02	0.40	0.02
Bi_4SrMoO_4-ps2	E_{homo}	40.00	40.00	12.80	4.00	0.24	0.08	0.04	0.36	0.04
	E_{lumo}	44.68	38.30	11.70	3.19	0.13	0.04	0.02	0.17	0.02

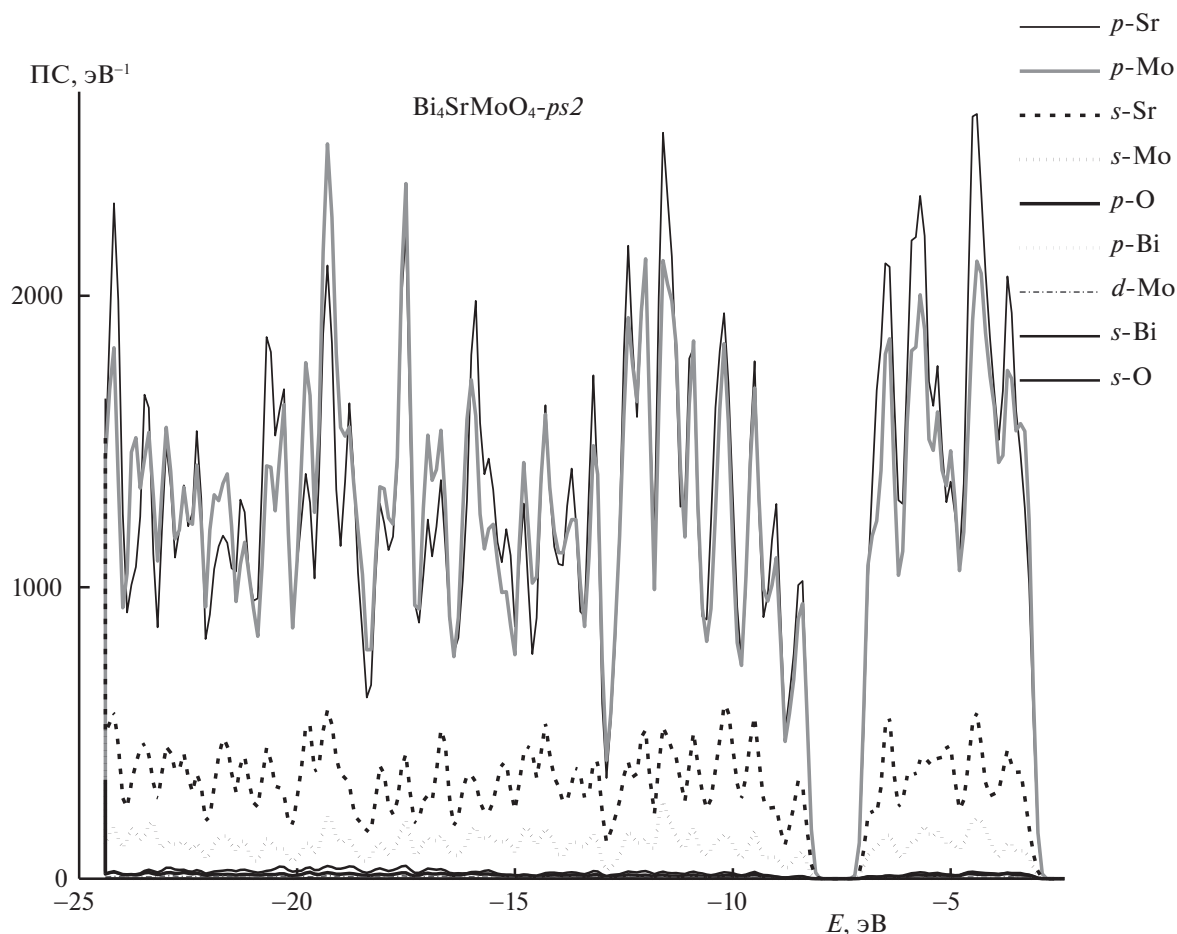


Рис. 4. Парциальные плотности состояний (ПС) кластеров замещенного висмутом молибдата стронция $\text{Bi}_4\text{SrMoO}_4\text{-ps2}$.

ны кластеры типа “ BiSrMoO_4 ”. Исходная модель является фрагментом кристаллической структуры, на поверхности которой существуют оборванные связи. В практике построения модельных кластеров принято компенсировать такие поверхностные связи, например, насыщая их водородом [23]. Таким образом, в нашей работе рассмотрены два вида кластеров типа “ BiSrMoO_4 ” – насыщенные водородом и ненасыщенные.

Для понимания процессов, происходящих в электронной структуре SrMoO_4 в процессе замещения атомов стронция висмутом, не сопровождающимся сверхструктурным упорядочением, построили модели молибдата стронция на основе структурных данных [10]: ячейки $2a \times 2b \times c$ (135 атомов) и $3a \times 3b \times c$ (204 атома). Затем путем модификации типа атомов вводили атомы висмута и вакансии (V), в итоге получили кластеры еще четырех типов: “ SrMoO_4 ”, “ $\text{Bi}_2\text{SrMoO}_4$ ”, “ $\text{Bi}_4\text{SrMoO}_4$ ” и “ $\text{SrMoO}_4\text{-}V_{\text{Sr}}$ ”. Далее рассматривали влияние компенсации поверхностных состояний и осуществляли оптимизацию структуры, необходи-

мую после внедрения в кластер примесных и собственных дефектов. Разновидности кластеров и детали структуры каждого из них приведены в табл. 3.

Установлено, что для кластеров “ SrMoO_4 ”, “ $\text{Bi}_2\text{SrMoO}_4$ ”, “ $\text{Bi}_4\text{SrMoO}_4$ ” и “ $\text{SrMoO}_4\text{-}V_{\text{Sr}}$ ” на основе базовой шеелитоподобной структуры в результате оптимизации структуры возрастает значение ΔE_g , а значение энергии уровня Ферми приближается к нулю. С ростом числа атомов в кластере растет ширина запрещенной зоны, что согласуется с большими значениями ширины запрещенной зоны для микрокристаллических порошков, для которых были получены экспериментальные значения. Потолок валентной зоны (E_{homo}) и дно зоны проводимости (E_{lumo}) также состоят преимущественно из p - и s -орбиталей молибдена и стронция (табл. 3, 4, рис. 2–4).

Для кластеров типа “ BiSrMoO_4 ” результаты расчета энергетической щели HOMO-LUMO и парциальной плотности состояний приведены в табл. 3, 4 и на рис. 5. Полученные значения энергии запрещенной зоны, вероятно, соответствуют

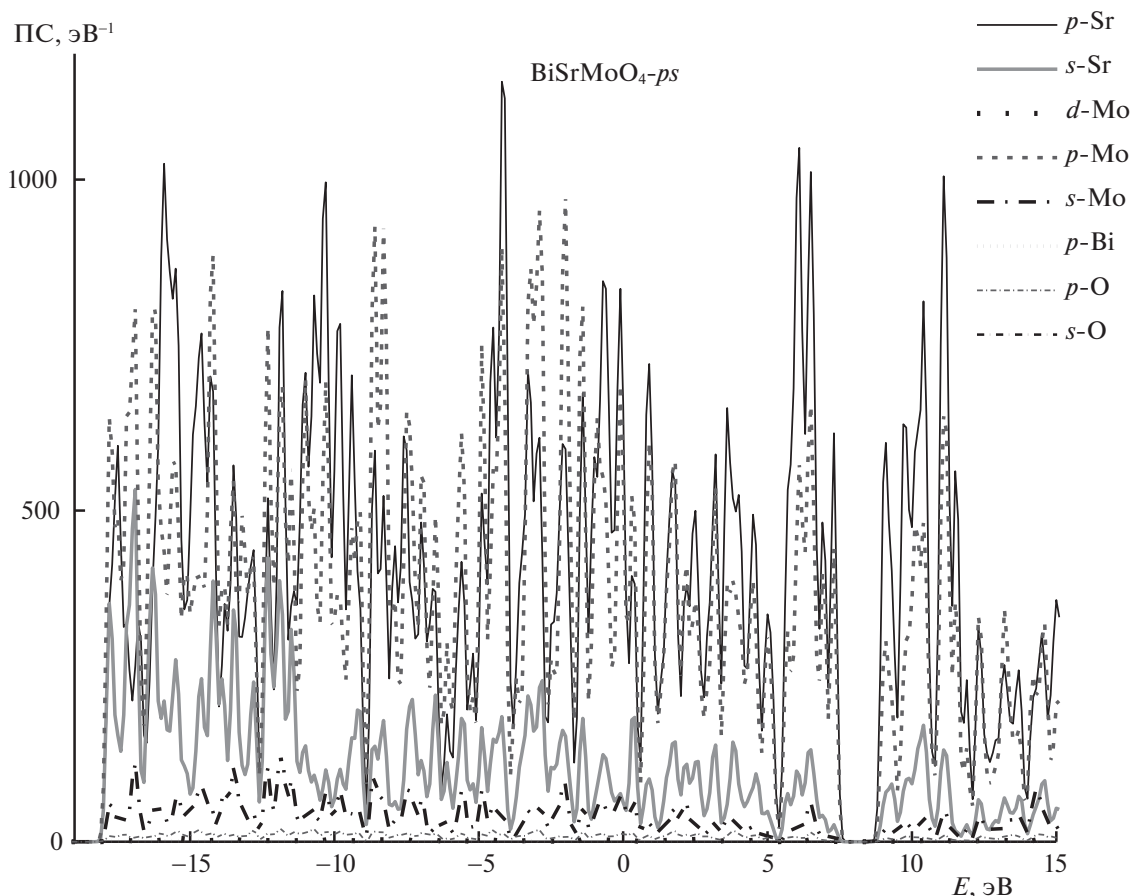


Рис. 5. Парциальные плотности состояний (ПС) кластеров молибдата стронция-висмута $\text{BiSrMoO}_4\text{-ps}$ со сверхупорядоченной шеелиитоподобной структурой.

непрямым переходам. В результате компенсации поверхностного заряда водородом для кластера $\text{BiSrMoO}_4\text{-ps}_4$, наблюдается изменение положения уровня Ферми и ширина запрещенной зоны уменьшается. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости образованы преимущественно p - и s -орбиталями молибдена и стронция. Вклад кислорода и висмута в окрестности запрещенной зоны незначительный.

Таким образом, согласно анализу расчетных данных электронной структуры созданных на основании модели структуры $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MoO}_{4+x/2}$ кластеров, внедрение собственных (вакансия кислорода и стронция) и примесных (Bi_{Sr}) дефектов в структуру молибдата стронция не приводит к существенной перестройке энергетических зон. Кроме того, локальных уровней в окрестности запрещенной зоны, связанных с висмутом, не наблюдается. Следовательно, можно предположить экспериментально выявленное сужение запрещенной зоны в кристалле в целом как следствие образования подзон у потолка валентной зоны и дна зоны проводимости в результате искажения кристаллической и электронной структуры.

Работа выполнена в рамках темы № АААА-А19-119071090011-6 госзадания ИГГ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jelinkova H., Sulc J., Basiev T.T. et al. // Laser Phys. Lett. 2005. V. 2. № 1. P. 4.
2. Fan Y.X., Liu Y., Duan Y.H. et al. // Appl. Phys. B. 2008. V.93. № 2–3. P. 327.
3. Angloher G., Bucci C., Cozzini C. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2004. V.520. № 1–3. P. 108.
4. Paski E.F., Blades M.W. // Anal. Chem. 1988. V. 60. № 21. P. 1224.
5. Daturi M., Savary L., Costentin G. et al. // Catal. Today 2000. V. 61. № 1–4. P. 231.
6. Chen L.P., Gao Y.H. // Mater. Res. Bull. 2007. V. 42. № 10. P. 1823.
7. Pontes F.M., Galhiane M.S., Santos L.S. et al. // J. Alloys. Compd. 2009. V. 477 № 1–2. P. 608.
8. Takai S., Mako Satou M., Yoshida T. et al. // Electrochem. 2011. V. 79. № 9. P. 696.
9. Najafvandzadeh N., Vali R. // Physica B Condens. Mater. 2019. V. 572. P. 266.

10. *Zhao B.C., Sun Y.P., Zhang S.B. et al.* // *J. Cryst. Growth*. 2006. V. 290. № 1. P. 292.
11. *Zhu Y., Zheng G., Dai Z. et al.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. V. 33. № 1. P. 23–29.
12. *Zhu Y., Zheng G., Dai Z. et al.* // *Ibid.* 2017. V. 8. № 5. P. 33.
13. *Choi G., Kim J., Yoon S. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 8–9. P. 3063–3067.
14. *Wang Y., Xu H., Shao C. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 392. P. 649.
15. *Михайловская З.А., Буянова Е.С., Петрова С.А. и др.* // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 10. С. 1080. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19080098>
16. *Sleight J.A.W., Aykan K.* // *Solid State Chem.* 1975. V. 13. № 3. P. 231.
17. *Bi J., Wu L., Zhang Y. et al.* // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. V. 91. № 1–2. P. 135.
18. *Vali R.* // *Comput. Mater. Sci.* 2011. V. 50. № 9. P. 2683.
19. *Соколенко Е.В., Слюсарев Г.В.* // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19010159>
20. *Rodríguez-Carvajal J.* // *IUCr Newsletter*. 2001. V. 26. P. 12.
21. *Kubelka P., Munk F.* // *J. Tech. Phys.* 1931. V. 12. P. 593.
22. *Willard W.R., Hay P.J.* // *J. Chem. Phys.* 82. 284 (1985); <https://doi.org/10.1063/1.448800>
23. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л.* *Квантовая химия твердого тела*. М.: Наука, 1984. 304 с.
24. *Ivanovskii A.L., Zhukov V.P., Slepukhin V.K. et al.* // *J. Struct. Chem.* 1981. V. 21. № 3. P. 426.
25. *Mikhaylovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A. et al.* // *Chimica Techno Acta*. 2018. V. 5. № 4. P. 189.