

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mg-СОДЕРЖАЩИХ
ОКСИМОЛИБДАТОВ La_2MoO_6 © 2020 г. Е. И. Орлова¹, Е. П. Харитоновна¹, Н. И. Сорокина², Т. А. Сорокин²,
А. М. Антипин², В. И. Воронкова^{1,*}¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: voronk@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 22.04.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

Оксимolibдаты La_2MoO_6 , чистые и легированные магнием, получены кристаллизацией из раствора в расплаве и методом твердофазного синтеза в виде монокристаллов и поликристаллических образцов соответственно. Соединения охарактеризованы методами рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, исследованы их проводящие свойства. Получена модель структуры монокристаллов La_2MoO_6 , легированных магнием. Внедрение атомов двухвалентного магния в позиции атомов шестивалентного молибдена в структуре La_2MoO_6 приводит к образованию кислородных вакансий и незначительному увеличению проводимости легированных образцов по сравнению с беспримесными кристаллами. Исследованные соединения обладают гигроскопическими свойствами.

DOI: 10.31857/S0023476120050161

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные системы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в области 25–50 мол. % Ln_2O_3 перспективны для исследований, поскольку в них образуется ряд соединений с интересными свойствами. Соединения с составом 1 : 3 (соотношение молярных концентраций оксидов) обладают прекрасными люминесцентными свойствами, большими показателями преломления, среди них были впервые обнаружены несобственные сегнетоэлектрики [1]. Обширное семейство LAMOX на основе молибдата $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, открытое в 2000 г. [2], отличается высокой кислородной проводимостью 10^{-2} См/см при 800°C, которая носит вакансионный характер. Столь высокой проводимостью обладают и соединения с составом 5 : 6, хотя характер проводимости у них иной, интерстиционный (межузельный) [3]. Наконец, соединения Ln_2MoO_6 состава 1 : 1, так называемые оксимolibдаты, обладают сложным полиморфизмом, зависящим от размера ионного радиуса редкоземельного катиона и от температуры синтеза [4–6].

Рентгеновское исследование беспримесных оксимolibдатов выявило два типа полиморфов в зависимости от величины ионного радиуса [4–7]. В случае крупных катионов La–Nd при температуре синтеза 1200°C соединения кристаллизова-

лись в тетрагональной фазе. Исключение составляло только соединение Nd_2MoO_6 , которое до 1000°C существовало в моноклинной фазе, в этой же фазе при низких и высоких температурах существовали все соединения Ln_2MoO_6 с редкоземельными катионами с меньшими ионными радиусами. Выше температуры 1010°C соединение Nd_2MoO_6 необратимо переходило в тетрагональную фазу [4–8].

Структуру оксимolibдатов с крупными катионами La, Pr, Nd исследовали в ряде работ [9–12]. Впервые структура монокристаллов La_2MoO_6 , полученных при температуре 800°C, изучена в [9], для них была установлена полярная пр. гр. $\bar{I}42m$. Структура каждого монокристалла Nd_2MoO_6 и La_2MoO_6 , полученного кристаллизацией из раствора в расплаве при 1250°C, была решена в неполярной пр. гр. $I4_1/acd$ и в ее нецентросимметричной подгруппе $\bar{I}4c2$ [10]. Расположение атомов Mo в обеих моделях структуры одинаково, тогда как позиции атомов Nd(La) и кислорода незначительно различаются. Следует отметить, что для монокристалла La_2MoO_6 было проведено уточнение четырех ацентричных моделей – $\bar{I}4c2$, $\bar{I}42d$, $I4_1cd$ и $I4_122$. При сопоставлении полученных результатов авторы [10] выбрали пр. гр. $\bar{I}4c2$. Струк-

тура Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Nd$) оказалась слоистой, в которой два слоя редкоземельных полиэдров $Nd(La)O_8$ чередуются с одним слоем тетраэдров MoO_4 , не связанных между собой. Проводимость беспримесных образцов оксимолибдатов Ln_2MoO_6 ($Ln = La, Pr, Nd$) невелика и составляет 10^{-4} См/см [13].

Имеются работы, в которых оксимолибдаты были легированы двухвалентными катионами, такими как Pb [8, 14] и Mg [15]. Допирование Nd_2MoO_6 и La_2MoO_6 свинцом привело к весьма неожиданным результатам. В области 800°C наблюдался обратимый фазовый переход. Выше этой температуры проводимость возрастала скачком на два порядка величины. Переход был обнаружен с помощью калориметрии и исследования электрофизических свойств. Интересно отметить, что при фазовом переходе обнаружены те фазы, которые были определены в [9, 10]: высокотемпературная фаза $I4_1/acd$ и низкотемпературная фаза $I\bar{4}2m$.

Что касается магния, то его введение не повышало проводимость Nd_2MoO_6 , и заметного изменения свойств этого соединения не наблюдалось. Однако в [15] выявлены гигроскопические свойства образцов Nd_2MoO_6 с примесями двухвалентного магния, что свидетельствует о возможности существования определенной доли протонной проводимости в таких соединениях.

Таким образом, легирование редкоземельных оксимолибдатов приводит к существенному изменению их физических свойств, что имеет как фундаментальное, так и практическое значение. В настоящей работе получены моно- и поликристаллические образцы в разрезе La_2MoO_6 – MgO тройной системы La_2O_3 – MoO_3 – MgO , изучены их атомная структура и связь структуры с особенностями свойств соединений, в частности гигроскопических и электрофизических.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы в системе $(MgO)_x(La_2MoO_6)_{(1-x)/2}$ (x – мольная доля оксида магния, $x = 0, 0.03, 0.05, 0.10, 0.125, 0.15$) получены методом твердофазного синтеза на воздухе из оксидов чистоты 99.99%. Оксид лантана La_2O_3 предварительно обжигали при температуре 1000°C в течение 1 ч с целью удаления воды и углекислого газа. Таблетку нужного состава прессовали с помощью гидравлического пресса с нагрузкой до 0.01 ГПа. Далее использовали двухстадийный обжиг образцов при температурах 800 и 1250°C в течение суток с промежуточным их растиранием и прессованием таблеток. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 град/мин.

Беспримесные монокристаллы La_2MoO_6 выращивали методом кристаллизации из раствора в расплаве в системе Li_2O – MoO_3 – La_2O_3 . Оксид лития был добавлен в систему для снижения температуры кристаллизации. Оптимальный состав расплава для выращивания беспримесных кристаллов найден методом высокотемпературной микроскопии и составляет: $La_2O_3 = 12.5$, $Li_2O = 30$, $MoO_3 = 57.5$ мол. %. Для получения легированных магнием кристаллов в указанный состав добавляли 40 мол. % MgO . Состав нагревали до температуры 1350°C . Кристаллы были бесцветными, имели пластинчатую форму размером порядка 3×5 мм. Плотность синтезированных поликристаллических образцов оценена гидростатическим взвешиванием в толуоле.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре с помощью дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (CuK_α -излучение) в интервале углов $2\theta = 20^\circ$ – 60° с шагом 0.02° . Параметры элементарных ячеек рассчитаны методом наименьших квадратов.

Интенсивности дифракционных отражений от монокристаллов La_2MoO_6 , беспримесного и с примесью магния, размером не более 0.5 мм, измеряли при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Xcalibur Eos S2 (Rigaku Oxford Diffraction). Экспериментальные данные обработаны с помощью программы CrysAlisPro [16]. Поглощение в кристаллах учитывали аналитически по огранке [17]. Программа Jana2006 [18] использована для поиска и уточнения параметров структурной модели. Координаты атомов найдены методом charge flipping по программе Superflip [19]. Основные кристаллографические параметры, данные экспериментов и результаты уточнения структур кристаллов La_2MoO_6 , беспримесного и с примесью магния, приведены в табл. 1, значения координат, заселенностей позиций и эквивалентных тепловых параметров – в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) проводили на оборудовании NETZSCH STA 449C в интервале температур 20 – 1250°C на воздухе при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин.

Для электрофизических измерений на поликристаллические образцы были нанесены платиновые электроды путем вжигания платиновой пасты при 800°C . Проводимость измеряли двухконтактным методом при помощи моста TESLA VM 431 E на частоте 1 МГц в интервале температур от комнатной до 900°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы поликристаллических образцов

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структурных параметров

Химическая формула	La ₂ MoO ₆	La ₂ Mo _{0.957} Mg _{0.043} O _{5.83}
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тетрагональная, $I\bar{4}c2$, 8	
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	5.7982(1), 32.0425(6)	5.7969(1), 32.0371(4)
<i>V</i> , Å ³	1077.24(3)	1076.58(3)
<i>D_x</i> , г/см ³	5.793	5.748
Излучение; λ, Å	0.71073	
μ, мм ⁻¹	17.78	16.79
<i>T</i> , К	293	
Размер образца, мм	0.37 × 0.199 × 0.14	0.415 × 0.361 × 0.051
Дифрактометр	Xcalibur Eos S2	
Тип сканирования	Ω	
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.065, 0.326	0.031, 0.508
θ _{max} , град	74.45	74.39
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, −15 ≤ <i>k</i> ≤ 14, −84 ≤ <i>l</i> ≤ 82	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, −12 ≤ <i>k</i> ≤ 13, −86 ≤ <i>l</i> ≤ 86
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/ <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	40331/4604/1200	40384/4464/1183
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²	
Число уточняемых параметров	43	58
<i>R</i> (<i> F </i>)/ <i>wR</i> 2(<i> F </i>) по <i>N</i> ₁	5.93/3.75	6.03/3.80
<i>R</i> (<i> F </i>)/ <i>wR</i> 2(<i> F </i>) по <i>N</i> ₂	1.67/1.77	1.81/1.89
<i>S</i>	2.11	2.08
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−1.14/1.04	−1.18/1.42
Программы	CrysAlis [16], Jana2006 [18]	

(MgO)_{*x*}(La₂MoO₆)_{(1−*x*)/2} (*x* = 0, 0.03, 0.05, 0.10, 0.125, 0.15). Образец с *x* = 0.03 изоструктурен беспримесному La₂MoO₆, при *x* ≥ 0.05 появляется пик второй фазы, MgO (θ = 43°). Интенсивность этого пика невысока, процентное соотношение второй фазы и основной фазы оксимолибдата не превышает 1.5% в соответствии с количественным рентгенофазовым анализом, данные которого представлены в табл. 4. Там же приведены параметры элементарной ячейки беспримесного и легированных магнием образцов. Параметр *c* заметно уменьшается с увеличением *x* вплоть до *x* = 0.10, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа беспримесного и легированных магнием монокристаллов La₂MoO₆. Плотность поликристаллических образцов, измеренная гидростатическим взвешиванием в толуоле, состави-

ла в среднем 95% от рентгенографической плотности (табл. 1).

Беспримесные и легированные магнием монокристаллы La₂MoO₆ имели пластинчатую форму роста и размеры порядка 3–5 мм. На порошковых дифрактограммах (рис. 2), полученных от растертых монокристаллических образцов, значительное увеличение интенсивности рефлекса 0012 (рис. 2) указывает на слоистое строение кристаллов, поскольку наиболее развита в кристаллах грань (001), перпендикулярная оси *c*. Исследование образцов с помощью метода ДСК не выявило каких-либо аномалий во всей исследуемой области температур.

Уточнение структурных параметров беспримесного монокристалла La₂MoO₆ и с примесью магния проведено в анизотропном приближении тепловых смещений атомов в рамках пр. гр. $I\bar{4}c2$,

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений ($U_{\text{экв}}$) в структурах монокристаллов La_2MoO_6 , беспримесного и с примесью магния

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
La1	0	0	0.163(1)	1	0.00502(2)
	0	0	0.164(1)	0.948(1)	0.00421(3)
La2	0.5	0	0.086(1)	1	0.00528(2)
	0.5	0	0.087(1)	0.975(1)	0.00468(3)
Mo1	0.5	0	0.25	1	0.00842(3)
	0.5	0	0.25	0.927(7)	0.00707(6)
Mo2	0	0	0	1	0.00853(3)
	0	0	0	0.987(4)	0.00883(4)
O1	0.744(1)	0.241(1)	0.125(1)	1	0.0062(1)
	0.745(2)	0.259(2)	0.125(1)	0.936(1)	0.00512(13)
O2	0.334(1)	0.168(1)	0.215(1)	1	0.0147(3)
	0.333(1)	0.168(1)	0.215(1)	1	0.0128(2)
O3	0.668(1)	0.331(1)	0.535(1)	1	0.0127(2)
	0.666(1)	0.331(1)	0.535(1)	1	0.0130(2)
Mg1	0.543(1)	-0.025(7)	0.255(1)	0.073	0.00707
Mg2	0	0	0.012(5)	0.013	0.00883
La1_1	-0.001(1)	0.029(1)	0.160(1)	0.052	0.00421
La2_1	0.448(2)	0.0009(9)	0.0848(3)	0.025	0.00468

Примечание. Первая строка для атомов La1, La2, Mo1, Mo2, O1, O2 и O3 соответствует La_2MoO_6 , вторая – $\text{La}_2\text{Mo}_{0.957}\text{Mg}_{0.043}\text{O}_{5.83}$.

установленной ранее авторами [10]. Результаты уточнения структурной модели представлены в табл. 2 и 3. В структуре монокристаллов La_2MoO_6 установлена 100%-ная заселенность атомами La и Mo своих кристаллографических позиций. При изучении строения монокристаллов La_2MoO_6 с примесью магния выявлены вакансии в позициях атомов La и Mo. На разностных картах Фурье вблизи этих позиций на расстоянии ~ 0.5 и ~ 0.3 Å соответственно обнаружены остаточные пики электронной плотности. При уточнении параметров атомов Mg1 и Mg2, замещающих атомы Mo1 и Mo2 и смещенных относительно их положений вдоль оси четвертого порядка на расстояние ~ 0.3 Å, были наложены условия равенства параметров тепловых смещений атомов Mg и Mo, а также суммарной заселенности позиции 100% (табл. 2). При внедрении магния в структуру исходной матрицы La_2MoO_6 решетки атомы лантана подстраиваются под расположение атомов примеси, что приводит к их разупорядочению. При уточнении параметров дополнительных атомов La1_1 и La2_1 были наложены аналогичные условия (табл. 2). На данном этапе уточнения

структурной модели построены разностные синтезы электронной плотности вблизи всех позиций атомов кислорода. Однако локализовать и уточнить параметры позиций атомов кислорода, которые окружают атомы Mg, La1_1 и La2_1, не удалось. Невозможность локализации расщепленных позиций атомов кислорода в структуре связана с маленькой концентрацией атомов магния в кристалле ($\sim 4\%$) и, возможно, недостаточным высоким качеством экспериментального материала. Уточненная химическая формула исследованного монокристалла $\text{La}_2\text{Mo}_{0.957}\text{Mg}_{0.043}\text{O}_{5.83}$.

Структура исследуемой тетрагональной модификации беспримесного монокристалла La_2MoO_6 составлена из LaO_8 - и MoO_4 -полиэдров (рис. 3, табл. 3). Атомы La расположены в восьмивершиннике, представляющем собой слегка скрученный по оси четвертого порядка куб. Атомы Mo находятся в вытянутых вдоль оси c и не взаимодействующих друг с другом кислородных тетраэдрах. Структура слоистая. Перпендикулярно оси [001] расположены два слоя LaO_8 -полиэдров, проложенных одним слоем MoO_4 -тетраэдров. Позиции атомов La и Mo в ячейке беспримесного

кристалла La_2MoO_6 представлены на рис. 4а. Воображаемая ячейка с атомами магния, замещающими атомы молибдена, показана на рис. 4б. Позиции Mg, как и позиции La, расщеплены. Так как концентрация магния в кристалле невелика (~4%), таких замещений мало, и трудно судить о распределении магния в кристалле. Ясно лишь, что внедрение в структуру La_2MoO_6 атомов Mg приводит к разупорядочению решеток атомов La и кислорода.

Следует отметить, что процесс вхождения атомов магния в структуру La_2MoO_6 аналогичен процессу вхождения атомов магния в структуру Nd_2MoO_6 [15]. Внедрение атомов Mg в структуру монокристалла Nd_2MoO_6 привело к расщеплению позиций атомов Mo, Nd и O. Атомы Mg, частично замещающие в структуре атомы Mo, располагаются на расстоянии ~0.3 Å от атома Mo.

Для проверки гигроскопических свойств нелегированных и легированных магнием соединений $(\text{MgO})_x(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.10, 0.125, 0.15$) образцы были выдержаны около недели в дистиллированной воде при комнатной температуре. Затем было проведено два последовательных цикла нагрева—охлаждения в интервале температур от комнатной до 1250°C на воздухе.

Потери массы вплоть до 1250°C после первого цикла нагрева и охлаждения указаны в табл. 4. На рис. 5 приведены кривые потери массы для образцов с $x = 0, 0.05$ и 0.10. Потеря воды при высоких температурах порядка 1000°C указывает на наличие воды не только в порах керамики, но и в кри-

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структурах монокристаллов La_2MoO_6 , беспримесного и с примесью магния

Химическая связь	Расстояние, Å	
	La_2MoO_6	$\text{La}_2\text{Mo}_{0.957}\text{Mg}_{0.043}\text{O}_{5.83}$
La1–O1 × 2	2.403(1)	2.445(1)
La1–O1 × 2	2.381(1)	2.346(1)
La1–O2 × 2	2.722(2)	2.712(1)
La1–O2 × 2	2.708(2)	2.701(1)
Среднее	2.558	2.213
La2–O1 × 2	2.343(1)	2.407(1)
La2–O1 × 2	2.446(1)	2.376(1)
La2–O3 × 2	2.705(1)	2.724(1)
La2–O3 × 2	2.708(1)	2.703(1)
Среднее	2.550	2.553
Mo1–O2 × 4	1.776(2)	1.780(1)
Среднее	1.776	1.780
Mo2–O3 × 4	1.787(1)	1.779(1)
Среднее	1.787	1.779

Примечание. Расстояния между расщепленными позициями: La1–La1_1 = 0.208(5), La2–La2_1 = 0.304(13), Mo1–Mg1 = 0.330(1), Mo2–Mg2 = 0.400(2) Å.

сталлической структуре образца [20]. При повторном нагреве потери массы образцами близки к нулю (табл. 4). Отметим, что существенные по-

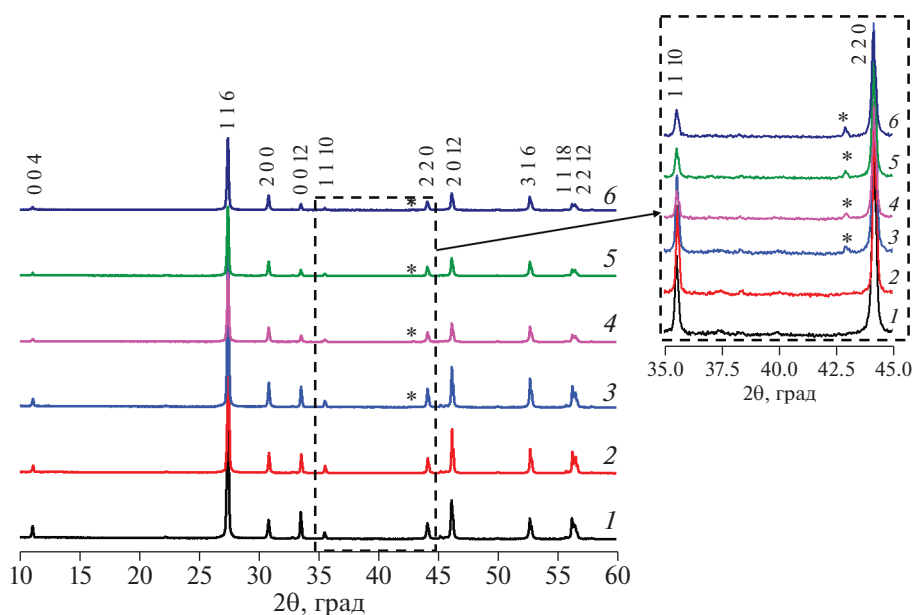


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы измельченных поликристаллических образцов $(\text{MgO})_x(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$, $x: 0$ (1), 0.03 (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.125 (5), 0.15 (6). Звездочками отмечены рефлексы примесной фазы MgO.

Таблица 4. Состав, соотношение кристаллических фаз $\text{La}_2\text{MoO}_6/\text{MgO}$, параметры элементарной ячейки, потери массы после двух циклов нагрева–охлаждения для оксимолибдатов $(\text{MgO})_x(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$, полученных при температуре синтеза 1250°C

x	$\text{La}_2\text{MoO}_6/\text{MgO}$, %	a , Å	c , Å	Потери массы в циклах 1/2, %
0	100/0	5.795(7)	32.054(4)	0.20/0.04
0.030	100/0	5.791(2)	32.03(1)	0.17/0.04
0.050	99.6(5)/0.43(5)	5.796(1)	32.030(7)	0.25/0.03
0.100	94.4(6)/0.64(7)	5.800(3)	32.01(2)	0.26/0.04
0.125	99.1(5)/0.86(6)	5.798(1)	32.047(9)	0.38/0.07
0.150	98.4(4)/1.58(8)	5.799(1)	32.030(8)	0.43/0.03

тери массы при первом нагреве наблюдались как в случае беспримесного образца, так и в случае легированных магнием. Вклад в гигроскопические свойства изучаемых соединений дала также примесь сильно поглощающей воду второй фазы MgO , в незначительных количествах присутствующей в исследуемых образцах (табл. 4).

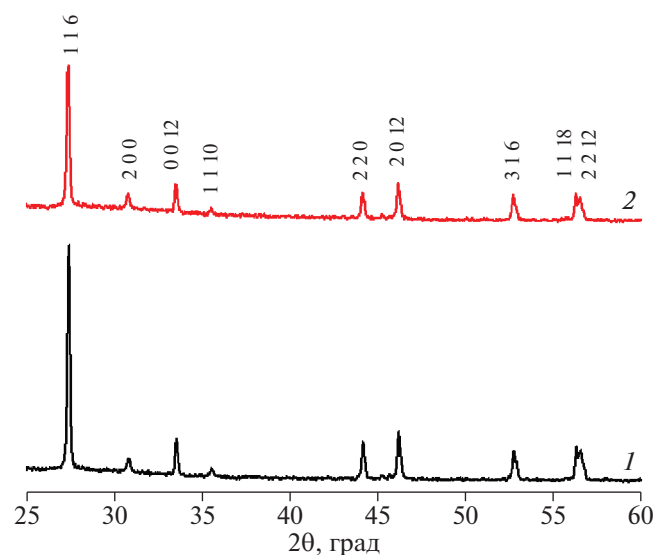


Рис. 2. Порошковые рентгеновские дифрактограммы измельченных монокристаллических образцов La_2MoO_6 : беспримесных (1) и с примесью магния (2).

Температурные зависимости электропроводности беспримесного La_2MoO_6 и легированного образца $(\text{MgO})_{0.03}(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{0.485}$, измеренные при нагреве на частоте 1 МГц, приведены на рис. 6. На кривых проводимости нет ярко выраженных аномалий. Она монотонно возрастает с температурой и при 900°C близка к 10^{-4} См/см для нелегированного образца и примерно на четверть порядка выше в случае образца, содержащего магний. Температурные зависимости электропроводности соединений La_2MoO_6 и $(\text{MgO})_{0.03}(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{0.485}$ нелинейны. Участки, соответствующие области высоких ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) температур, могут быть аппроксимированы законом Аррениуса. Энергия активации для нелегированного и Mg-содержащего образцов составила 0.87 и 0.97 эВ соответственно, что типично для многих известных материалов с кислородной проводимостью. Незначительное по сравнению с содержащими свинец оксимолибдатами [8, 14] увеличение электропроводности легированного магнием образца можно объяснить образованием кислородных вакансий при вхождении двухвалентного магния в позиции шестивалентного молибдена в структуре оксимолибдата лантана.

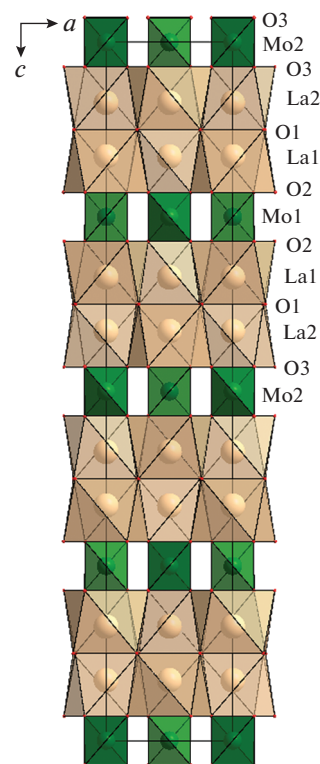


Рис. 3. Структурная модель беспримесного монокристалла La_2MoO_6 .

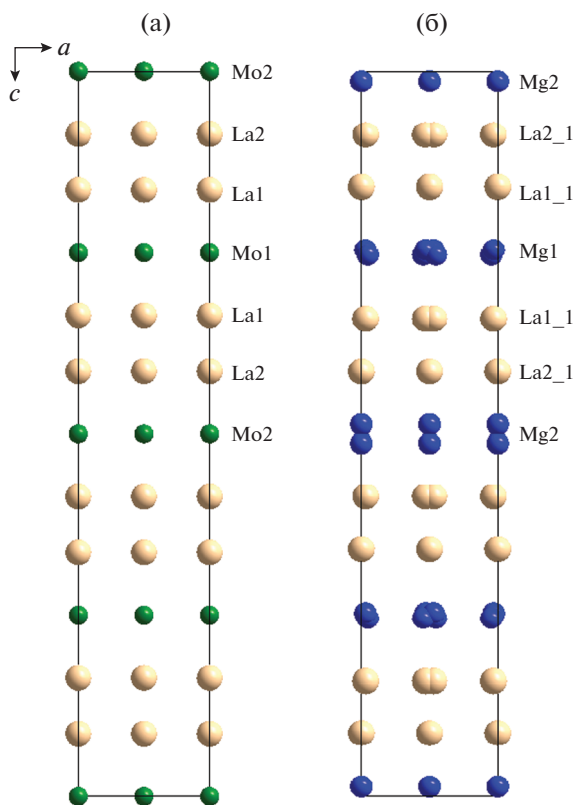


Рис. 4. Катионная модель структуры монокристалла La_2MoO_6 с примесью магния: ячейка основной матрицы La_2MoO_6 (а) и ячейка, в которой атомы молибдена замещены атомами магния (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами кристаллизации из раствора в расплаве и твердофазного синтеза на воздухе получены моно- и поликристаллические образцы окси-молибдатов La_2MoO_6 , легированные магнием. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов La_2MoO_6 , беспримесных и с примесью магния, показали, что атомы магния замещают в структуре атомы молибдена, смещаясь относительно их положений на расстояние $\sim 0.3 \text{ \AA}$ вдоль оси четвертого порядка. Обнаружено разупорядочение решетки атомов лантана и кислорода. Вхождение атомов двухвалентного магния в позиции атомов шестивалентного молибдена в структуре La_2MoO_6 приводит к незначительному увеличению проводимости легированных образцов. Обнаружены гигроскопические свойства исследованных соединений как беспримесных, так и допированных магнием.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект RFMEFI62119X0035) в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кри-

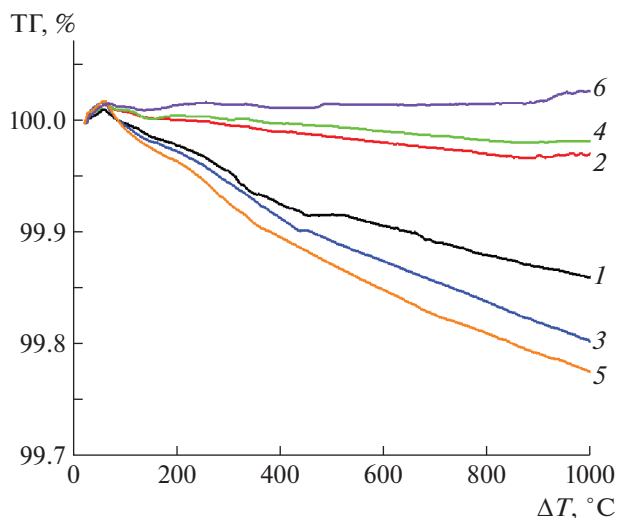


Рис. 5. Кривые термогравиметрии поликристаллических образцов $(\text{MgO})_x(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$: $x = 0$ после экспозиции в дистиллированной воде в течение семи дней (1); $x = 0$, повторный нагрев (2); $x = 0.05$ после экспозиции в дистиллированной воде в течение семи дней (3); $x = 0.05$ повторный нагрев образца (4); $x = 0.10$ после экспозиции в дистиллированной воде в течение семи дней (5); $x = 0.10$, повторный нагрев образца (6).

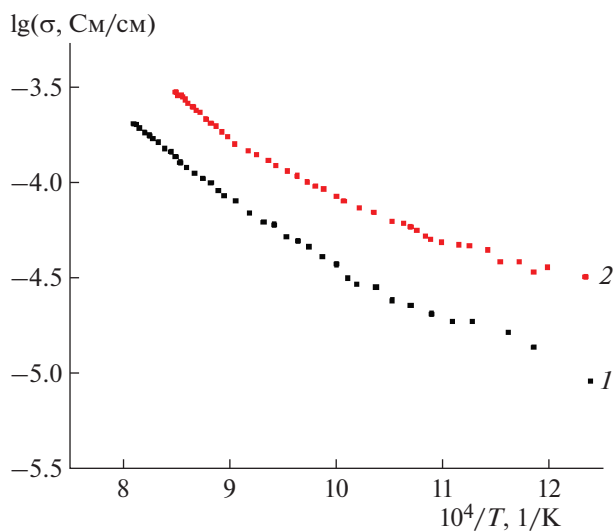


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности поликристаллических образцов $(\text{MgO})_x(\text{La}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$, измеренной на частоте 1 МГц, x : 0 (1), 0.03 (2).

сталлография и фотоника” РАН в части изучения особенностей строения и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12005) в части выращивания кристаллов и исследования их свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 1805.
2. *Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al.* // Nature. 2000. V. 404. P. 856.
3. *Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H.* // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 253.
4. *Blasse G.* // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1488.
5. *Brixner L.H., Sleight A.W., Licis M.S.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 5. P. 186.
6. *Покровский А.Н., Рыбаков В.К., Трунов В.К.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 4. С. 2344.
7. *Клевцов П.В., Харченко Л.Ю., Клевцова Р.Ф.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 3. С. 571.
8. *Voronkova V., Orlova E., Kazakov S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 1022.
9. *Sillen L.G., Lundburg K.* // Z. Anorg. Chem. 1943. B. 252. S. 2.
10. *Ефремов В.А., Тулин А.В., Трунов В.К.* // Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 1276.
11. *Xue J.S., Antonio M.R., Soderholm L.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 333.
12. *Антипин А.М., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 551.
13. *Yanovskii V.K., Voronkova V.I.* // Solid State Phys. 1977. V. 19. P. 3318.
14. *Voronkova V., Kharitonova E., Orlova E. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 5582.
15. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 1045.
16. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46. 2018. Rigaku Corporation, Oxford, UK.
17. *Clark R.C., Reid J.S.* // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 887.
18. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
19. *Palatinus L.* // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604.
20. *Colomban Ph.* // Fuel Cells. 2013. V. 13. № 1. P. 6.