

УДК 546.776:657:548.735.4:62-987

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 0–5.9 ГПа

© 2023 г. К. А. Чебышев^а, *, В. А. Турченко^б, **, С. Е. Кичанов^б, ***

^аДонецкий национальный университет, Донецк, 283001 Россия

^бОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: chebyshev.konst@mail.ru

**e-mail: turchenko@jinr.ru

***e-mail: ekich@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Молибдат неодима с кубической флюоритоподобной структурой получен твердофазным синтезом из оксидов металлов. Формирование конечного продукта происходит через образование при 700°C моноклинной структуры типа Ln_2MoO_6 (пр. гр. $C2/c$), вероятно, содержащей вакансии в решетках неодима и кислорода. Полученный при 900°C молибдат неодима кристаллизуется в пр. гр. $Pn\bar{3}n$ с параметром ячейки $a \approx 11.03 \text{ \AA}$. Проведены исследования кристаллической структуры молибдата неодима, полученного при 700°C и 900°C, методами нейтронной дифракции и атомистического моделирования с использованием программы GULP в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа, которые продемонстрировали устойчивость кубической структуры при повышенном давлении.

Ключевые слова: молибдат неодима, структура флюорита, твердофазный синтез, дифракция нейтронов, метод Ритвельда, атомистическое моделирование, GULP.

DOI: 10.31857/S1028096023040039, **EDN:** JXNHLA

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ ($Ln = La-Tb$) с флюоритоподобной структурой и твердые растворы на их основе исследуют в последнее время благодаря наличию каталитических [1, 2] и люминесцентных [3, 4] свойств. Также молибдаты неодима и празеодима обладают высокой ионной проводимостью при средних температурах [5–7], что делает их интересными объектами изучения ввиду возможности применения в качестве материалов твердооксидных топливных элементов.

Данные соединения образуются в восстановительных условиях для РЗЭ от лантана до тербия [5, 8, 9], а в атмосфере воздуха – только для празеодима и неодима [10, 11], что демонстрирует влияние кислородной стехиометрии на устойчивость кристаллической структуры. Согласно [5] содержание кислорода в соединениях состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ может изменяться от $\delta = 0$ в восстановительных условиях и до $\delta = 0.5$ в окислительных, причем при окислении восстановленных составов наблюдается разложение (для молибдата

лантана) или изменение кристаллической структуры (для РЗЭ от самария до тербия).

Кристаллическая структура молибдата неодима описана пр. гр. $Pn\bar{3}n$ с параметром элементарной ячейки, равным удвоенному параметру решетки флюорита [12]. Кратное увеличение элементарной ячейки обусловлено сверхструктурным упорядочением катионов неодима и молибдена в кристаллической решетке. Неодим занимает два положения с кратностью 12 и 8 и имеет искаженное кубическое окружение, а молибден формирует тетраэдры MoO_4 , располагаясь в позиции $12d$.

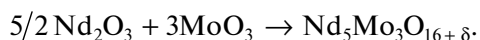
Ранее было показано, что в системах $Nd_{5-x}Ln_x \cdot Mo_3O_{16+\delta}$ [13–15], где $Ln = Sm, Y, Er$, введение РЗЭ с меньшим ионным радиусом по сравнению с неодимом приводит к уменьшению параметра кубической элементарной ячейки в структуре молибдата неодима. При достижении предела замещения реализуется морфотропный переход кубической фазы в моноклинную (пр. гр. $C2/c$). Молибдаты $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ имеют моноклинную структуру в случае лантаноидов с меньшим, чем у неодима, ионным радиусом и, вероятно, входят в область гомогенности молибдатов Ln_2MoO_6 .

Возможно, что аналогичное изменение кристаллической структуры молибдата неодима будет происходить и при уменьшении параметра элементарной ячейки, вызванном высоким давлением. Для установления влияния давления на кристаллическую структуру молибдата $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ были проведены нейтронографические эксперименты на приборе ДН-6 на импульсном реакторе ИБР-2 (г. Дубна) в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Синтез

Молибдат неодима получали твердофазным методом из стехиометрических смесей предварительно прокаленных оксидов неодима и молибдена с использованием реакции:



Гомогенизацию проводили с добавлением этанола в течение 30 мин, после чего смесь исходных компонентов прокаливали при 500, 700 и 900°C в течение 5 ч с промежуточной гомогенизацией и контролем прохождения реакции методом рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ

Прохождение реакции контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в диапазоне углов 2θ 10°–140° с шагом 0.05° и экспозицией 3 с.

Дифракция нейтронов

Эксперименты по дифракции нейтронов проводили на спектрометре ДН-6 импульсного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна, Россия) с использованием камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа при комнатной температуре. Дифрактограммы измеряли при углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$ с разрешением $\Delta d/d = 0.025$ на длине волны $\lambda = 2 \text{ \AA}$ [16].

Дифрактограммы с разрешением $\Delta d/d \approx 0.001$, которое практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} , получены с использованием фурье-дифрактометра высокого разрешения на импульсном реакторе ИБР-2М (г. Дубна) [17]. Нейтронограммы записывали с помощью детекторов, расположенных под средними углами рассеяния $\pm 152^\circ$ в диапазоне межплоскостных расстояний от 0.6 до 3.6 Å.

Для исследований на фурье-дифрактометре высокого разрешения образцы готовили в виде цилиндров диаметром 7 мм, высотой примерно 20 мм. Масса образца каждого состава составляла около 10 г. Образец помещали в ванадиевый контейнер, время съемки составляло около 2 ч.

Уточнение кристаллической структуры по данным дифракции нейтронов и рентгеновских лучей проводили с использованием программы FULLPROF с графическим интерфейсом WinPLOTR [18, 19]. В качестве исходной модели для уточнения использовали данные кристаллической структуры молибдата неодима состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [12].

Атомистическое моделирование

Путем минимизации энергии межатомных взаимодействий оптимизирована кристаллическая структура молибдата неодима в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа с помощью программы GULP 4.0 (General Utility Lattice Program) [20]. Парные межатомные взаимодействия описывали потенциалом Букингема, поляризуемость анионов – с помощью модели “остов–оболочка”. Используемые параметры межатомных потенциалов приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа, твердофазным синтезом из оксидов металлов при 700°C получен молибдат неодима с моноклинной структурой (рис. 1, кривая 1).

Таблица 1. Параметры потенциалов парных взаимодействий, а также заряды остовов (c) и оболочек (s) атомов

Взаимодействие	Потенциал	Параметры потенциалов			Атом	Заряд
		A, эВ	λ , Å	c, эВ/Å		
$\text{Nd}_c\text{--O}_s$	Buck	6352.172	0.26856	0.0	Nd_c	2.55
$\text{Mo}_c\text{--O}_s$	Buck	945.947	0.366617	0.0	Mo_c	4.81667
$\text{O}_s\text{--O}_s$	Buck	598.837	0.314838	26.8965	O_c	0.7465
$\text{O}_c\text{--O}_s$	Spring	$\chi = 56.5628 \text{ эВ/\AA}^2$			O_s	–2.4997

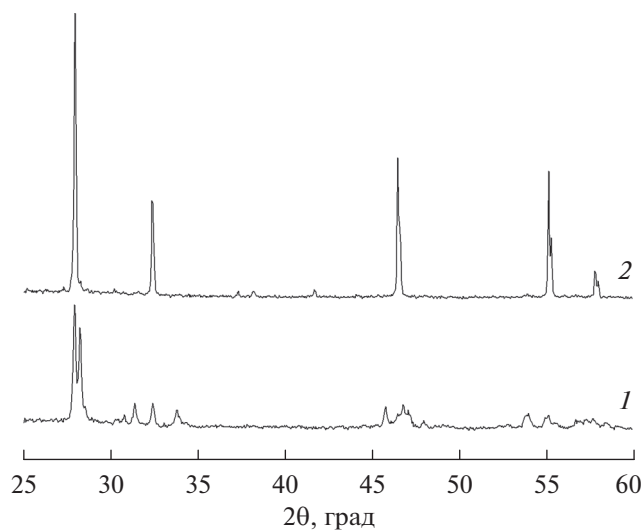


Рис. 1. Дифрактограммы образца молибдата неодима после прокаливания при 700 (1) и 900°C (2).

Методом дифракции нейтронов высокого разрешения показано (рис. 2а), что моноклинная структура молибдата неодима аналогична структуре оксимольбдатов Ln_2MoO_6 , $Ln = Sm-Lu$, пр. гр. $C2/c$ [21, 22]. На экспериментальной нейтронограмме не обнаружено рефлексов примесей, однако следует отметить плохую кристалличность молибдата неодима, полученного при данной температуре, что может мешать идентификации плохо окристаллизованных примесных фаз.

В табл. 2 приведены координаты атомов и заселенности кристаллографических позиций в структуре молибдата неодима, полученного при 700°C, после уточнения структуры методом Ритвельда. Наблюдается частичное заселение положений Nd2 и O6 соответствующими атомами, что согласуется с несоответствием состава молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ (для $\delta = 0.5n(Nd) : n(Mo) : n(O) = 1.667 : 1 : 5.5$) количеству позиций в элементарной ячейке, которые соотносятся как $n(Nd) : n(Mo) : n(O) = 2 : 1 : 6$. Факторы достоверности уточнения составили $R_B = 10.4\%$, $R_f = 3.94\%$, $R_p = 4.40\%$, $R_{wp} = 2.21\%$, $R_{exp} = 2.36\%$, $\chi^2 = 0.877$.

После увеличения температуры прокаливания до 900°C получен однофазный молибдат неодима с кубической структурой, что подтверждается данными дифракции рентгеновских лучей (рис. 1б) и нейтронов (рис. 2б). Узкие рефлексы с высокой интенсивностью свидетельствуют о хорошей кристалличности продукта.

В ходе уточнения структуры по данным дифракции нейтронов высокого разрешения получен параметр элементарной ячейки кубической модификации молибдата неодима $a = 11.03919(16) \text{ \AA}$,

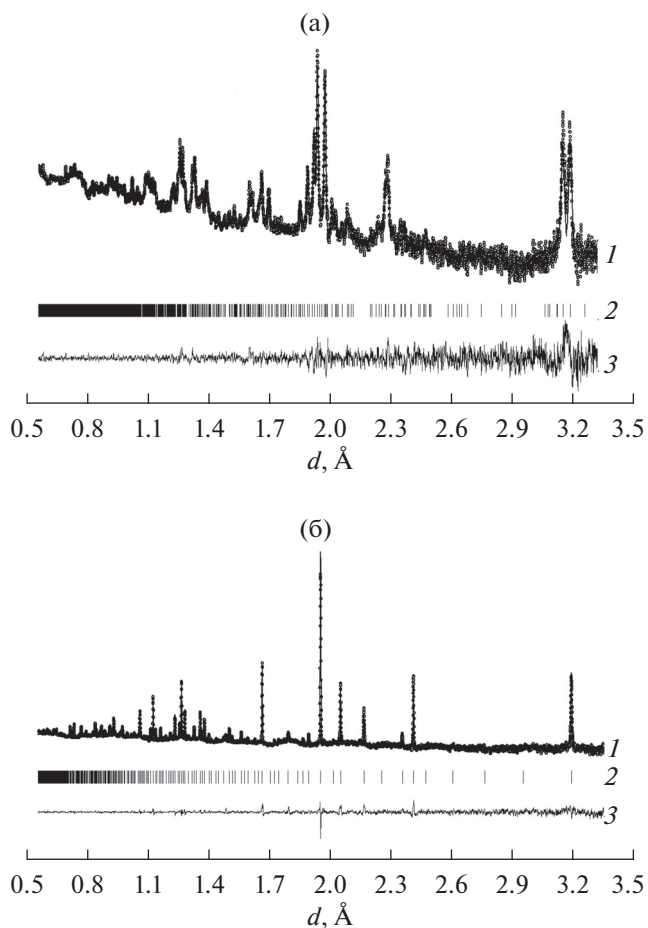


Рис. 2. Экспериментальные (точки), расчетные (линия) дифрактограммы (1), их разности (3) и положения рефлексов (2) образца $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ после прокаливания: а – при 700°C, пр. гр. $C2/c$; б – при 900°C, пр. гр. $Pn\bar{3}n$.

который хорошо согласуется с литературными данными для образцов, синтезированных в воздушной атмосфере [10, 23, 24]. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры, полученные в результате уточнения, приведены в табл. 3. Следует отметить большие значения изотропных тепловых параметров атомов Nd2 в позиции 8c, для которой предполагалось расщепление в [23] и атомов O2 (48i) которые, вероятно, участвуют в ионном транспорте [24]. В работе использование моделей с расщеплением позиций не привело к получению значимых результатов.

Сравнение объемов, приходящихся на формульную единицу флюорита (MeO_2 , где Me – катионы неодима и молибдена), полученных как частное от деления объема элементарной ячейки на ее кратность (количество всех катионов в ячейке) ($V(MeO_2) = V/Z(MeO_2)$), показывает, что в моноклинной фазе на единицу MeO_2 приходится

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры (B_{iso}) и заселенности кристаллографических позиций (q) после уточнения структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 700°C

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	q
Nd1 (4e)	0	0.3903(4)	0.25	1.43(8)	4
Nd2 (4e)	0	0.8659(5)	0.25	0.80(10)	3.35(10)
Nd3 (8f)	0.3292(3)	0.1212(4)	0.1082(9)	2.44(7)	8
Mo (8f)	0.1562(3)	0.1412(4)	0.4565(9)	2.25(7)	8
O1 (8f)	0.2284(3)	0.0531(4)	0.3592(10)	2.37(8)	8
O2 (8f)	0.0796(3)	0.0372(3)	0.4808(7)	1.57(7)	8
O3 (8f)	0.2297(4)	0.2033(5)	0.7470(13)	3.05(10)	8
O4 (8f)	0.1087(3)	0.2228(4)	0.1459(9)	1.78(8)	8
O5 (8f)	0.0732(3)	0.2614(3)	0.5756(9)	1.58(6)	8
O6 (8f)	0.5915(5)	0.0198(5)	0.5803(13)	0.85(13)	5.06(17)

Параметры ячейки: $a = 16.7457(17) \text{\AA}$, $b = 11.3881(14) \text{\AA}$, $c = 5.5201(6) \text{\AA}$, $\beta = 108.259(7)^\circ$.

Таблица 3. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры для $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при 900°C

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Nd1 (12e)	0.0087(3)	0.25	0.25	0.92(4)
Nd2 (8c)	0	0	0	1.58(10)
Mo1 (12d)	0	0.75	0.25	1.69(6)
O1 (16f)	0.1194(2)	0.1194(2)	0.1194(2)	1.19(4)
O2 (48i)	0.5834(2)	0.36477(15)	0.82431(18)	2.10(3)

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек моноклинной и кубической модификаций молибдата неодима

Модификация	Моноклинная	Кубическая
Пр. гр.	$C2/c$	$Pn\bar{3}n$
$a, b, c, \text{\AA}$	16.7457(17), 11.3881(14), 5.5201(6)	11.03919(16)
β , град	108.259(7)	
$V, \text{\AA}^3$	999.7(3)	1345.28(4)
$Z(\text{MeO}_2)$	24	32
$V/Z(\text{MeO}_2), \text{\AA}^3$	41.65(1)	42.04(1)

меньший объем (табл. 4). Это согласуется с общей закономерностью формирования менее плотных и более разупорядоченных модификаций различных соединений при увеличении температуры. Данный факт позволяет предположить, что увеличение давления может привести к обратному переходу из кубической в моноклинную фазу.

Нейтронogramмы молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3 \cdot \text{O}_{16+\delta}$, полученные при комнатной температуре в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа, приведены на рис. 3. На них кроме отражений, принадлежащих кубической сингонии (пр. гр. $Pn\bar{3}n$), также наблюдаются рефлексы, относящиеся к инструмен-

тальному окружению образца. Таким образом, в исследованном диапазоне давлений фазовый переход в моноклинную фазу не был зафиксирован.

На рис. 4 приведена зависимость параметра элементарной ячейки молибдата неодима, полученного в ходе уточнения структуры методом Ритвельда, от приложенного давления. Следует отметить несколько меньшее значение параметра элементарной ячейки, полученное по данным дифракции низкого разрешения, по сравнению с результатами уточнения нейтронogramмы высокого разрешения. Увеличение давления приводит к монотонному уменьшению параметра элементарной ячейки молибдата неодима. Эксперимен-

тальная зависимость параметра коррелирует с зависимостью, полученной в результате расчета с использованием межатомных потенциалов.

Межатомные расстояния рассчитаны для оптимизированной методом межатомных потенциалов структуры молибдата неодима. При увеличении давления наблюдается линейное уменьшение расстояний в полиэдрах Nd1 и Nd2, а расстояния в тетраэдре MoO₄ практически не изменяются. Более длинные расстояния в искаженных кубах NdO₈ (Ln₂-O₂ и Ln₁-O₂) сильнее уменьшаются под действием давления (рис. 5). Подобные закономерности наблюдаются в молибдатах РЗЭ состава Ln₂MoO₆, Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y [22], в которых сжатие элементарной ячейки при переходе от диспрозия к иттербию сопровождается уменьшением связей Ln-O, но не приводит к изменению средней длины связи Mo-O. Авторы объясняют данный факт уменьшением перекрытия электронных орбиталей молибдена и кислорода за счет увеличения взаимодействия лантанид-кислород при сжатии ячейки. И наоборот, увеличение расстояний Ln-O приводит к увеличению ковалентной составляющей связи Mo-O, что препятствует ее увеличению.

При увеличении давления элементарная ячейка молибдата неодима уменьшается без фазовых переходов. Данный факт можно объяснить тем, что моноклинная структура предполагает наличие вакансий в решетках неодима и кислорода ввиду несоответствия состава Nd₅Mo₃O_{16+δ} (в пересчете на один атом молибдена Nd_{5/3}MoO_{(16+δ)/3}) стехиометрии неискаженных моноклинных молибдатов состава Ln₂MoO₆. Образование вакансий энергетически не выгодно при низких температурах и высоких давлениях, что, вероятно, и является причиной устойчивости кубической структуры, которая вакансий не содержит.

Для оптимизированных структур рассчитана энтальпия кристаллической решетки кубической и моноклинной модификаций молибдата неодима. На рис. 6 приведены зависимости энтальпии решетки от давления, пересчитанные на формульную единицу флюорита MeO₂ путем деления на кратность элементарной ячейки по отношению к флюориту ($Z_{\text{куб}} = 32$, $Z_{\text{мон}} = 24$). Увеличение давления приводит к повышению значений энтальпии решетки обеих модификаций, тем не менее кубическая структура энергетически более выгодна во всем диапазоне изученных давлений, что подтверждают данные дифракции нейтронов.

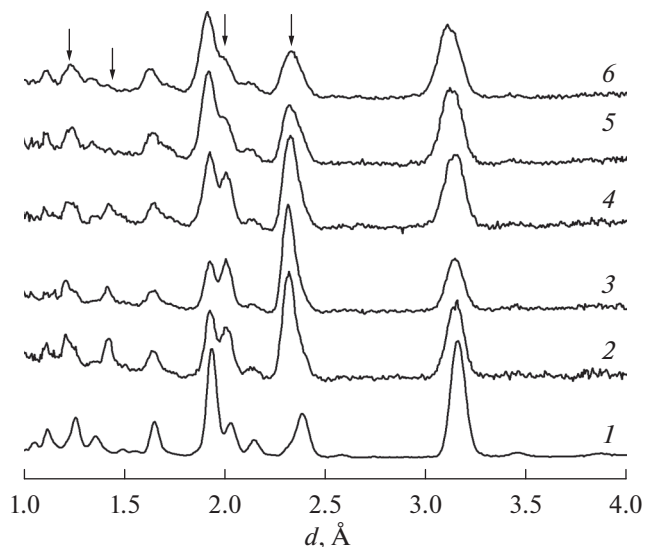


Рис. 3. Нейтронограммы молибдата неодима при давлении: 0 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4); 4.5 (5); 5.9 ГПа (6). Стрелками отмечены рефлексы, относящиеся к инструментальному окружению образца.

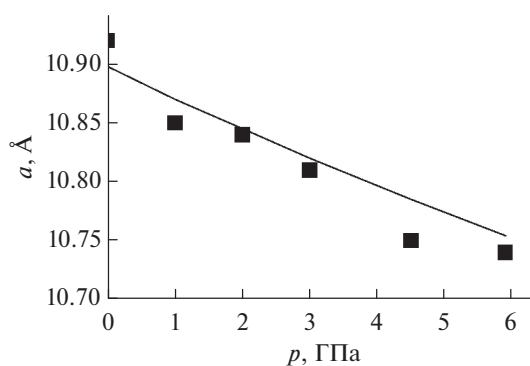


Рис. 4. Зависимость параметра элементарной ячейки Nd₅Mo₃O_{16+δ} от давления: точки – эксперимент; линия – расчет GULP.

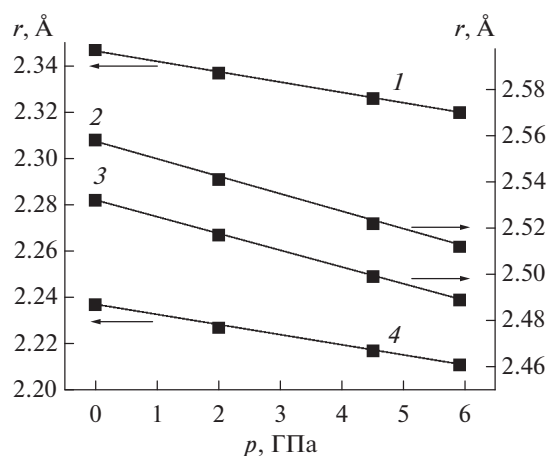


Рис. 5. Зависимость некоторых межатомных расстояний в структуре Nd₅Mo₃O_{16+δ} от давления: 1 – Nd₁-O₂; 2 – Nd₂-O₁; 3 – Nd₁-O₁; 4 – Nd₂-O₂.

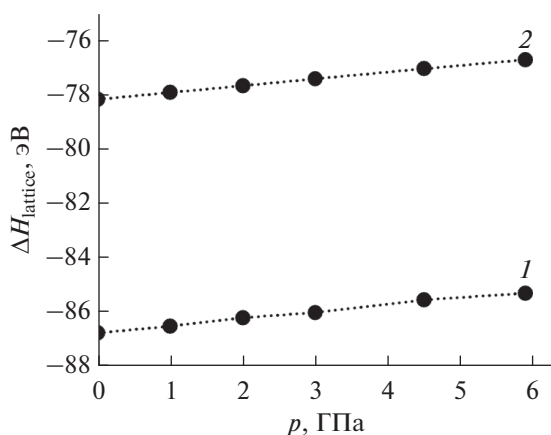


Рис. 6. Зависимость энтальпии кубической (1) и моноклинной (2) решеток от давления.

ВЫВОДЫ

Методом дифракции нейтронов показано, что молибдат неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в диапазоне давлений 0–5.9 ГПа не претерпевает фазовых переходов. Параметр элементарной ячейки кубической структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ уменьшается с увеличением давления. Межатомные расстояния в тетраэдре MoO_4 практически не изменяются, а расстояния Nd–O уменьшаются, причем наибольшее уменьшение наблюдается для больших расстояний $\text{Ln}_2\text{—O}_2$ и $\text{Ln}_1\text{—O}_2$. Согласно данным атомистического моделирования, устойчивость кубической структуры по сравнению с моноклинной подтверждается меньшими значениями энтальпии решетки.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smet F.D., Devillers M., Poleunis C., Bertrand P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 941. <https://doi.org/10.1039/A707883H>
2. Lopez Nieto J.M., Bielsa R., Kremenec G., Fierro J.L.G. // Studies Sur. Sc. Catalysis. 1990. V. 55. P. 295. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60160-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60160-3)
3. Yu R., Fan A., Yuan M., Li T., Tu Q., Wang J., Rotello V. // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 7. P. 3469. <https://doi.org/10.1364/OME.6.002397>
4. Qi S., Xie H., Huang Y., Kim S.I., Seo H. // Opt. Mater. Express. 2014. V. 4. № 2. P. 190. <https://doi.org/10.1364/OME.4.000190>
5. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W. // Chem. Mater. 1989. V. 1. № 2. P. 253. <https://doi.org/10.1021/CM00002A017>
6. Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Belov D.A. // Solid State Ionics. 2012. V. 225. № 4. P. 654. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2012.03.002>
7. Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P., Belov D.A., Patrakeev M.V., Leonidova O.N., Kozhevnikov V.L. // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. № 5. P. 395. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.019>
8. Hubert P.-H. // Chemie Minerale. C. 1970. V. 271. P. 1179.
9. Cortese A.J., Abeysinghe D., Wilkins B., Smith M.D., Rassolov V., Loye H. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 8. P. 4225. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.6B00201>
10. Biendicho J.J., Playford H.Y., Rahman S.M.H., Norberg S.T., Eriksson S.G., Hull S. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 12. P. 7025. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>
11. Martínez-Lope M.J., Alonso J.A., Sheptyakov D., Pomjakushin V. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2974. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2010.10.015>
12. Hubert P.-H., Michel P., Thozet A. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1973. V. 276. P. 1779.
13. Chebyshev K.A., Get'man E.I., Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Korotina D.V. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 10. P. 1033. <https://doi.org/10.1134/S0020168515100040>
14. Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. // Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер. А. 2017. № 4. С. 114.
15. Чебышев К.А., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2021. № 4. С. 25.
16. Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Savenko B. // Crystals. 2018. V. 8. № 8. P. 331. <https://doi.org/10.3390/cryst8080331>
17. Balagurov A.M. // Neutron News. 2005. V. 16. P. 8. <https://doi.org/10.1080/10446830500454346>
18. Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
19. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. Seventh Eur. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona, 2000. P. 118.
20. Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simul. 2003. V. 29. P. 291. <https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
21. Brixner L.H., Sleight A.W., Licis M.S. // J. Solid State Chem. 1972. V. 5. P. 186. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90027-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(72)90027-8)
22. Alonso J., Rivillas F., Martínez-Lope M.J., Pomjakushin V. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 7. P. 2470. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.03.046>
23. Alekseeva O., Gagor A., Pietraszko A., Sorokina N., Bolotina N., Artemov V., Kharitonova E., Voronkova V. // Z. Kristallogr. 2012. V. 227. № 12. P. 869. <https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1563>
24. Ishikawa Y., Danilkin S.A., Avdeev M., Voronkova V.I., Sakuma T. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.005>

Investigation of the Crystal Structure of $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ in the Pressure Range 0–5.9 GPa**К. А. Чебышев^{1, *}, В. А. Турченко^{2, **}, С. Е. Кичанов^{2, ***}**¹*Donetsk National University, Donetsk, 283001 Russia*²*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia***e-mail: chebyshev.konst@mail.ru****e-mail: turchenko@jinr.ru*****e-mail: ekich@nf.jinr.ru*

Neodymium molybdate with a cubic fluorite-like structure was obtained by solid state reactions from metal oxides. The formation of the final product occurs through the formation of a monoclinic structure of Ln_2MoO_6 type (space group $C2/c$) at 700°C, which probably contains vacancies in neodymium and oxygen lattices. Neodymium molybdate obtained at 900°C crystallizes in the space group $Pn\bar{3}n$ with the cell parameter $a \approx 11.039 \text{ \AA}$. The crystal structure of neodymium molybdate obtained at 700 and 900°C was studied by neutron diffraction and atomistic modeling using the GULP program in the pressure range 0–5.9 GPa, which demonstrated the stability of the cubic structure at elevated pressure.

Keywords: neodymium molybdate, fluorite structure, solid state reactions, neutron diffraction, Rietveld method, atomistic modeling, GULP.