

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»
(ННГУ)

На правах рукописи



ФУКИНА ДИАНА ГЕОРГИЕВНА

**Синтез, строение и свойства новых соединений со структурой β -
пирохлора $A_8(X_4Z_{12})O_{48}$**

Специальность 02.00.01 Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедры химии твердого тела
химического факультета
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Сулейманов Евгений Владимирович

Нижний Новгород – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Обзор литературы	10
1.1 Особенности кристаллохимии элементов, образующих соединения со структурой β -пирохлора	10
1.2 Структурный тип дефектного β -пирохлора.	12
1.2.1 Общая характеристика.....	12
1.2.2 Характеристика фаз со структурой β -пирохлора $A^I M^V M^{VI} O_6$ и $A^I M_{0.5}^{IV} M_{1.5}^{VI} O_6$	21
1.2.3 Физические свойства фаз со структурой β -пирохлора	30
2. Экспериментальная часть.....	38
2.1 Реактивы.....	38
2.2 Условия выращивания монокристаллов и синтеза поликристаллических образцов.....	38
2.3 Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса	42
2.4 Метод растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа.....	43
2.5 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый методы анализа.....	43
2.6 Исследование генерации второй гармоники	44
2.7 Исследование термических свойств.....	47
2.8 Исследование спектров поглощения.....	47
3. Результаты и их обсуждение.....	50
3.1 Фазообразование в области $A^I Te_{2-x} Mo_x O_6$ ($x=0-1$), где $A^I = Na, K, Rb, Cs$	53
3.1.1 $A^I Te_{2-x} Mo_x O_6$ ($x=0-1$), где $A^I = Na, K$	53
3.1.2 $A^I Te_{2-x} Mo_x O_6$ ($x=0-1$), где $A^I = Rb, Cs$	61
3.1.3 Исследование кристаллической структуры соединений $RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.75}^{6+}Mo_{0.75})O_6$ и $CsTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.5}^{6+}Mo)O_6$	64
3.1.4 Заключение к разделу 3.1.	76

3.2 Фазообразование в области $A^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$	78
3.2.1 $A^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I=\text{Rb}, \text{Cs}$	78
3.2.2 Исследование кристаллической структуры соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$	82
3.2.3 Заключение к разделу 3.2.....	93
3.3 Фазообразование в области $A^I\text{M}^V\text{MoO}_6$ ($A^I=\text{Rb}, \text{Cs}, \text{M}^V=\text{Nb}, \text{Ta}$)	94
3.3.1 Исследование кристаллической структуры соединений CsM^VMoO_6 ($\text{M}^V=\text{Nb}, \text{Ta}$).....	94
3.3.2 Исследование кристаллической структуры соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$	110
3.3.3 Заключение к разделу 3.3.....	129
3.4 Кристаллохимические закономерности образования пироклороподобных фаз	131
3.5 Электронная структура полученных соединений.....	147
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	153
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА	155
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	156
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Одной из важных задач современной химии является синтез новых материалов с заданными свойствами. Для решения данной задачи требуется большой объем информации о структуре и свойствах различных соединений. Установление закономерностей в ряду изоморфных соединений и проведение их систематического исследования является одним из основных подходов к получению такой информации и прогнозированию их физических свойств. В этом плане сложные оксиды как класс неорганических соединений представляют большой интерес для исследования благодаря тому, что они проявляют различные практически-важные свойства: сегнетоэлектрические, каталитические, оптические, ионную и электронную проводимость, что делает их перспективными материалами для применения в качестве конденсаторов, сверхпроводников, полупроводников, в пьезоэлектрических устройствах [1-4]. Среди таких сложных оксидов выделяют несколько наиболее представительных рядов на основе устойчивых структурных типов минералов перовскита, флюорита, пироклора, корунда, рутила и др. Кристаллическая решетка этих соединений построена из полиэдрического металл-кислородного каркаса, внутри которого располагаются низкозарядные катионы. Таким образом, меняя элементный состав с сохранением общей кристаллической структуры, можно управлять различными полезными свойствами соединений.

Имеется значительное число работ о соединениях перечисленных структурных типов, и наибольшее их количество посвящено веществам со структурой перовскита и производным от неё. Вместе с тем, не меньший научный интерес представляет структурный тип минерала пироклора $(Ca, Na)_2Nb_2O_6F$. Активное исследование данных соединений началось примерно в 1970-х годах, и к настоящему моменту подробно исследованы особенности структуры α -пироклоров с общими формулами $A_2^{3+}M_2^{4+}O_7$, $A_2^{2+}M_2^{5+}O_7$ и $A_2^{+}M_2O_6$ [5], а также установлены структурные взаимосвязи между структурными типами флюорита и пироклора [6]. Установлено, что соединения как структурой α -пироклора, так и со

структурой β -пирохлора обнаруживают различные полезные физические свойства: магнитно-спиновые эффекты и фотокаталитические свойства [7, 8], а также могут быть использованы для иммобилизации актиноидов [9, 10]. В настоящее время интерес к новым функциональным неорганическим материалам увеличивается, поэтому материалы со структурой пирохлора представляют интерес.

Необходимо отметить, что систематической информации о ряде структур $A^I M_2 O_6$, относящихся к структурному типу β -пирохлора, гораздо меньше по сравнению с информацией об α -пирохлорах, и ряд вопросов об их структурообразовании не решен. Один из основных вопросов, касающихся структуры β -пирохлора, связан с их симметрией. Сложилось представление, что структура кислородосодержащего β -пирохлора преимущественно характеризуется кубической сингонией, однако в последнее время появляются работы, которые показывают возможность их кристаллизации в других сингониях. В практическом отношении вопрос об управлении симметрией кристаллической структуры таких соединений является актуальным, так как некоторые востребованные физические свойства являются симметрично-зависимыми (нелинейно-оптические, пьезоэлектрические).

Таким образом, возникает необходимость как систематического исследования областей существования и структурных особенностей β -пирохлоров, так и выявления полезных физических свойств этих соединений и способов управления ими.

Цель работы. Синтез, выполнение комплексного исследования и анализ структурных особенностей соединений, принадлежащих к структурному типу β -пирохлора $A^I M_2 O_6$ в системах $0.5A^I_2 O-(TeO_2/TeO_3)-(Mo/W)O_3$ и $0.5A^I_2 O-1/2(Nb/Ta)_2 O_5-MoO_3$ ($A^I=Na, K, Rb, Cs$), а также выявление закономерностей структурообразования индивидуальных веществ и твердых растворов на их основе. В рамках заявленной цели необходимо было решить перечисленные ниже **задачи**:

1. Разработать методики синтеза и выращивания монокристаллов соединений со структурой β -пирохлора в системах $0.5A^I_2O-(TeO_2/TeO_3)-(Mo/W)O_3$ и $0.5A^I_2O-0.5(Nb/Ta)_2O_5-MoO_3$.
2. Определить элементный состав и морфологию полученных соединений методом электронной растровой микроскопии с использованием рентгеновского микроанализа.
3. Установить кристаллические структуры полученных монокристаллов и твердых растворов методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.
4. Выявить закономерности влияния катионов в позиции А и М на структурообразование β -пирохлоров.
5. Исследовать термическую устойчивость и фазовые переходы полученных соединений методами высокотемпературной рентгенографии, дифференциального термического анализа, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.
6. Установить методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектрофотометрией в УФ и видимой области расположение электронных уровней полученных соединений: край валентной зоны и дно зоны проводимости.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза соединений $A^I M^V_x Mo_{2-x} O_{6-y}$ ($A^I = Rb, Cs$; $M^V = Nb, Ta$) и $A^I Te^{IV}_{0.5} (M^{VI}_x Te^{VI}_{1.5-x}) O_6$ ($A^I = Na, K, Rb, Cs$; $M^{VI} = Mo, W$) со структурой β -пирохлора. Разработаны методики выращивания монокристаллов соединений $Na_{1.5} Te_2 Mo_{0.5} O_{6.25}$, $K_6 (Te_9^{4+} Te^{6+}) Mo_6 O_{42}$, $Rb Te_{0.5}^{4+} (Te_{0.75}^{6+} Mo_{0.75}) O_6$, $Cs Te_{0.5}^{4+} (Te_{0.5}^{6+} Mo) O_6$, $Rb Te_{0.5}^{4+} (Te^{6+} W_{0.5}^{6+}) O_6$, $Cs Te_{0.5}^{4+} (Te_{1.125}^{6+} W_{0.375}^{6+}) O_6$, $Rb_{0.95} Nb_{1.375} Mo_{0.625} O_{5.79}$, $Cs Nb Mo O_6$, $Cs Ta Mo O_6$. Установлены кристаллические структуры всех выращенных монокристаллов. Изучена термическая устойчивость и фазовые переходы. Определено положение краев уровня валентной зоны и зоны проводимости. На основании литературных и полученных в данной работе сведений о строении и свойствах полученных соединений, проведено обобщение структурной информации соединений со структурой β -пирохлора.

Практическая ценность выполненной работы. Работа представляет собой комплексное исследование сложных неорганических систем состава $A^I M^V_x Mo_{2-x} O_{6-y}$ ($A^I = Rb, Cs$; $M^V = Nb, Ta$) и $A^I Te^{IV}_{0.5} (M^{VI}_x Te^{VI}_{1.5-x}) O_6$ ($A^I = Na, K, Rb, Cs$; $M^{VI} = Mo, W$). Получены новые химические соединения и разработаны методики выращивания монокристаллов, что расширило круг объектов современной неорганической химии. Проведено исследование кристаллической структуры полученных соединений, установлены фундаментальные кристаллографические и термические характеристики и положения края уровня валентной зоны и дна зоны проводимости, которые могут быть использованы в научном и учебном процессах. Проведен анализ закономерностей структурообразования фаз β -пирохлора на границах существования структурного типа: исследованы причины изменения стехиометрии и симметрии в структуре β -пирохлора.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных физических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также их согласием с полученными в других научных группах.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, изучении литературных данных по обозначенной проблеме, непосредственном участии и личном проведении экспериментов, анализе полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов.

Основные положения, выдвигаемые на защиту.

1. Методики синтеза поликристаллических образцов $A^I M^V_x Mo_{2-x} O_{6-y}$ ($A^I = Rb, Cs$; $M^V = Nb, Ta$) и $A^I Te^{IV}_{0.5} (M^{VI}_x Te^{VI}_{1.5-x}) O_6$ ($A^I = Na, K, Rb, Cs$; $M^{VI} = Mo, W$) и выращивания монокристаллов $Rb_{0.95} Nb_{1.375} Mo_{0.625} O_{5.79}$, $CsNbMoO_6$, $CsTaMoO_6$, $Na_{1.5} Te_2 Mo_{0.5} O_{6.25}$, $K_6 (Te_9^{4+} Te^{6+}) Mo_6 O_{42}$, $RbTe_{0.5}^{4+} (Te_{0.75}^{6+} Mo_{0.75}) O_6$, $CsTe_{0.5}^{4+} (Te_{0.5}^{6+} Mo) O_6$, $RbTe_{0.5}^{4+} (Te^{6+} W_{0.5}^{6+}) O_6$, $CsTe_{0.5}^{4+} (Te_{1.125}^{6+} W_{0.375}^{6+}) O_6$ со структурой β -пирохлора;
2. Сведения о кристаллографических и термических характеристиках структур полученных соединений $Rb_{0.95} Nb_{1.375} Mo_{0.625} O_{5.79}$, $CsNbMoO_6$, $CsTaMoO_6$, $Na_{1.5} Te_2 Mo_{0.5} O_{6.25}$, $K_6 (Te_9^{4+} Te^{6+}) Mo_6 O_{42}$, $RbTe_{0.5}^{4+} (Te_{0.75}^{6+} Mo_{0.75}) O_6$,

$\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ и изучение особенностей их структуры;

3. Структурные изменения и связанные с ними процессы изменения стехиометрии и симметрии в соединениях со структурой β -пирохлора CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 и рядах твердых растворов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$), $\text{RbTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$), $\text{CsTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$), $\text{RbTe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0.25-0.625$) и $\text{CsTe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0.125-0.5$);

4. Сведения о расположении края валентной зоны и дна зоны проводимости полученных соединений относительно окислительно-восстановительных потенциалов разложения воды методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и исследованием спектров поглощения в видимой области и УФ.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на конференциях международного и всероссийского уровня: Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016), XXVI Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ-2016) (Москва, 2016), XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Апатиты, 2019).

Всего по теме диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ («Журнал неорганической химии», Journal of Solid State Chemistry) и 3 публикации в сборниках трудов и тезисах докладов российских и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, раздела с основными результатами и их обсуждением, выводов, списка сокращений и списка использованной литературы (133 источника). Общий объем диссертации составляет 168 страниц печатного текста, включая 68 рисунка и 30 таблиц.

Благодарности. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (госзадание 0729-2020-0053) и с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и

ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Автор выражает глубокую признательность д.х.н. Е.В. Сулейманову, д.х.н. Г.К. Фукину, к.ф.-м.н. А.В. Борякову, к.ф.-м.н. А.В. Нежданову, к.ф.-м.н. Н.В. Волковой, к.ф.-м.н. А.П. Горшкову, к.х.н. С.В. Телегину и другим участникам исследований – студентам, аспирантам, сотрудникам ННГУ за содействие при выполнении работы.

1. Обзор литературы

1.1 Особенности кристаллохимии элементов, образующих соединения со структурой β -пирохлора

Соединения щелочных металлов являются удобными объектами для исследования структурных закономерностей в рядах изоструктурных соединений. Это связано с тем, что данные элементы проявляются достаточное сильное сходство свойств при изменении количественных характеристик внутри группы по сравнению с другими. В данной работе для сравнения особенностей структурообразования фаз дефектного β -пирохлора использованы элементы A^+ (Na, K, Rb, Cs). Значения ионных радиусов атомов по Шеннону для КЧ=6 (наиболее распространенное КЧ щелочных в структурах дефектного пирохлора) приведены в таблице 1. Кроме того, в данном ряду наблюдается небольшое уменьшение электроотрицательности атомов, что вызывает уменьшение степени ковалентности в этом ряду. Для оценки величины степени ковалентности связи М–О (f_c), была использована формула, представленная в своей работе авторами [11]: $1/f_c = \exp(-\Delta\chi_p^2/4)$, где χ_p – разница электроотрицательностей по Полингу между катионом и анионом. Электроотрицательность атомов по Полингу, входящих в состав кристаллической структуры исследуемых соединений представлена в таблице 1, а для атома кислорода составляет $\chi_p(O)=3.44$ [12].

Изменение степени ковалентности в ряду от Na^+ к Cs^+ незначительное и практически не вносит свой вклад в поведение этих элементов в структуре дефектного β -пирохлора. Основным фактором, оказывающим влияние на структурообразование фаз β -пирохлора, является размер катионов. Так как катионы щелочных металлов занимают пустоты октаэдрического каркаса структуры β -пирохлора, то с увеличением размера возрастает вероятность образования соединения с данным структурным типом за счет стабилизации каркаса крупным ионом.

Таблица 1. Значения ионных радиусов по Шеннону [13], электроотрицательностей по Полингу [12] и степень ковалентности химической связи М-О некоторых элементов.

	$r, \text{\AA} \text{ (КЧ=6)}$	χ	$f_c(\text{M-O})$
Na^+	1.02	0.9	0.199
K^+	1.38	0.82	0.180
Rb^+	1.52	0.82	0.180
Cs^+	1.67	0.79	0.173
V^{5+}	0.54	1.63	0.441
Nb^{5+}	0.64	1.6	0.429
Ta^{5+}	0.64	1.5	0.390
Sb^{5+}	0.6	2.05	0.617
Mo^{6+}	0.59	1.8	0.510
W^{6+}	0.60	1.7	0.469
Te^{6+}	0.56	2.1	0.638
Te^{4+}	0.97	2.1	0.638

Пятая группа периодической системы Д.И. Менделеева включает восемь элементов: N, P, As, Sb, Bi составляют главную подгруппу; V, Nb, Ta, Db - побочную подгруппу. Среди них только элементы Sb, V, Nb, Ta в высших степенях окисления способны к формированию октаэдрического окружения. Координационный полиэдр V^{5+} обычно представляет квадратную пирамиду (КЧ=5) или искаженный октаэдр (КЧ=6). Для атомов Sb^{5+} , Nb^{5+} и Ta^{5+} октаэдрическое окружение с КЧ=6 является более характерным. В ряду V-Nb-Ta наблюдается повышение устойчивости высшей степени окисления, тогда как в ряду P-As-Sb наблюдается ее снижение [14].

Шестая группа периодической системы Д.И. Менделеева представлена элементами O, S, Se, Te, Po в главной подгруппе и Cr, Mo, W, Sb в побочной подгруппе. Среди элементов главной подгруппы наибольший интерес представляет элемент Te, для которого в высшей степени окисления Te^{6+} характерно КЧ=6 и октаэдрическое окружение. Кроме того, ионы Te^{4+} традиционно характеризуются КЧ=4 или 5 и формируют тетраэдрическое или квадратно-пирамидальное окружение, но в некоторых случаях способны к сильно

искаженному октаэдрическому окружению с КЧ=6. Среди элементов побочной подгруппы формирование октаэдрического окружения наиболее характерно для W^{6+} , тогда как Cr^{6+} образует только тетраэдрические полиэдры (КЧ=4). При этом атомы Mo^{6+} способны как к октаэдрической, так и квадратно-пирамидальной тетраэдрической координации, однако октаэдрическое окружение Mo^{6+} менее устойчивое, чем аналогичное для W^{6+} . В определенной мере Mo^{6+} является кристаллохимическим аналогом ванадия и несколько меньше – ниобия [14].

Элементы V, Nb, Ta, Mo, W относятся к переходным металлам, то есть их d-электронные оболочки являются частично занятыми. Находясь в высших степенях окисления V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} они приобретают конфигурацию $nd^0(n+1)s^0$. Валентные оболочки p-элементов Sb^{5+} и Te^{4+}/Te^{6+} в высших степенях окисления имеют другую конфигурацию $5s^05p^0$, $5s^25p^0/5s^05p^0$ соответственно. Так, Te^{4+} имеет неподеленную электронную пару (НЭП) в строении электронной оболочки, поэтому иногда устойчивость октаэдрического окружения достигается за счет отсутствия в ней одного атома кислорода, что позволяет снизить степень деформации образуемого координационного полиэдра.

Элементы с электронной конфигурацией d^0 и d^{10} подвержены эффекту Яна-Теллера второго порядка [15]. Данный эффект возникает при взаимодействии полностью заполненных или полностью пустых молекулярных орбиталей, которые располагаются близко друг к другу. Такое взаимодействие вызывает смещение центрального атома из центра его координационного полиэдра и обычно проявляется в увеличении теплового параметра металла.

1.2 Структурный тип дефектного β-пирохлора.

1.2.1 Общая характеристика

Структура идеального α-пирохлора со стехиометрией $A_2M_2X_6X'$ (А – большой катион с низкой валентностью (щелочные, щелочно-земельные или редкоземельные элементы), М – маленький высокочарядный катион, способный к октаэдрической координации (p- или d-элементы), Х – ионы кислорода и ОН-, F-,

или H_2O , X' - ионы слабосвязанные с М) имеет кубическую сингонию с пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Существует несколько подходов к описанию структуры α -пирохлора:

1) Представление на основе сравнения со структурой флюорита (AX_2 , куб., $Fm\bar{3}m$) [16, 17]: катионы А и М формируют гранецентрированную кубическую упаковку, а анионы располагаются в тетраэдрических пустотах катионной подрешетки (рисунок 1).

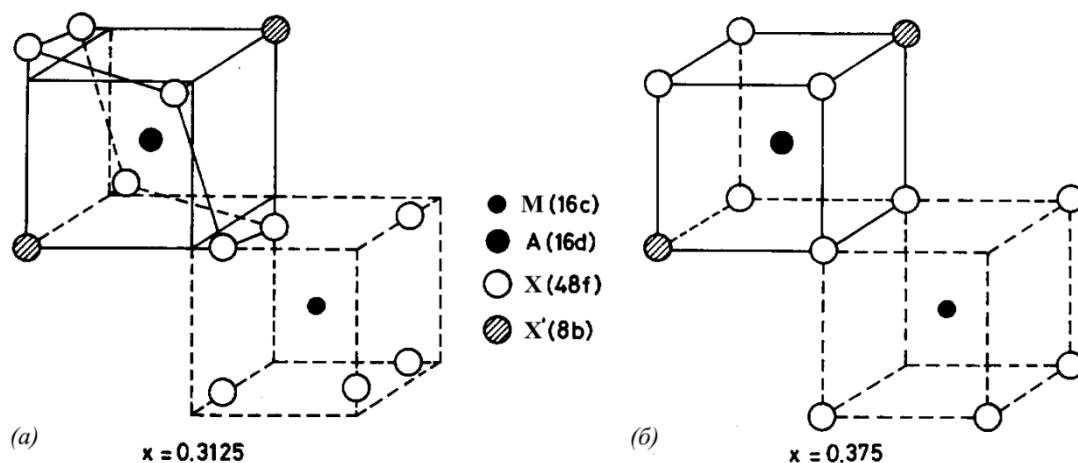


Рисунок 1. Структурная единица α -пирохлора $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_6\text{X}'$ в рамках решетки идеального α -пирохлора (а) и флюорита (б).

2) Представление в виде связанных тетраэдров $\text{M}_4\Box$ и $\text{A}_4\text{X}'$ (тип антикристобалита) [18]: структура состоит из двух взаимопроникающих сетей тетраэдров. 4 катиона М занимают углы правильного тетраэдра с пустотой в центре (рисунок 2), атомы кислорода находятся вне тетраэдра M_4 , которые образуют трехмерную последовательность, наблюдаемую в структуре кристобалита SiO_2 (пр.гр. $Fd\bar{3}m$). Образованную тетраэдрами сеть можно обозначить как $\text{M}_{4/2}\Box\text{X}_6$, ее пронизывает сеть из $\text{A}_2\text{X}'$, имеющая сходство со структурой антикристобалита Cu_2O . Атомы А образуют тетраэдр, центр которого занят атомами X' .

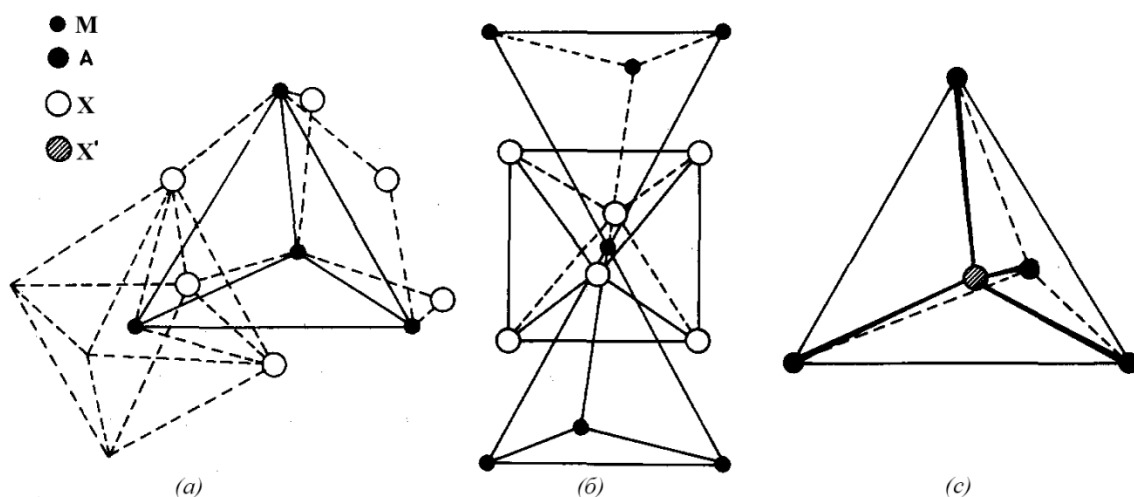


Рисунок 2. Две связанные тетраэдрические группы $M_4\Box$ и A_4X' в структуре α -пироклора $A_2M_2X_6X'$: тетраэдр M_4 с вакансией внутри и атомами кислорода в положении 48f снаружи (a), связанные через углы тетраэдры $M_4\Box$ с кислородным окружением ($M_{4/2}\Box X_6$) (b), A_4X' тетраэдр (c).

3) Представлением в виде связанных структурных единиц M_2X_6 и A_2X' (наиболее часто используемая интерпретация структуры) [19]: в структуре каждого α -пироклора атом M окружен 6 анионами X, которые формируют октаэдрическое окружение. Октаэдры MX_6 связаны друг с другом через вершины. Каждый катион A окружен 6 атомами X и 2 атомами X' , при этом длина связи A- X' обычно значительно меньше, чем A-X. Поэтому принято рассматривать структуру как трехмерный октаэдрический каркас M_2X_6 , через который проходят каналы A_2X' (Рисунок 4 a).

4) Представление по аналогии со структурой вольфрамовой бронзы (впервые было использовано авторами [20] и редко встречается для описания данного структурного типа): структура состоит из слоев, образованных шестью октаэдрами $[MX_6]$, расположенных перпендикулярно оси [111]. В случае структуры вольфрамовой бронзы слои соединены друг с другом через вершины октаэдров и не смещены друг относительно друга. В случае структуры β -пироклора между слоями находятся дополнительные октаэдры $[BX_6]$. Такие октаэдры связаны через три вершины с каждым слоем, между которыми они

находятся, что приводит к формированию структурной единицы $[M_2X_6]_n$. Слои из связанных колец из 6 октаэдров смещены друг относительно друга на вектор $\vec{V}$ (рисунок 3). Такое кристаллографическое описание кристаллической структуры β -пирохлора будет разобрано более подробно в разделе «Результаты и их обсуждение» и использовано далее для представления полученных результатов в данной диссертационной работе.

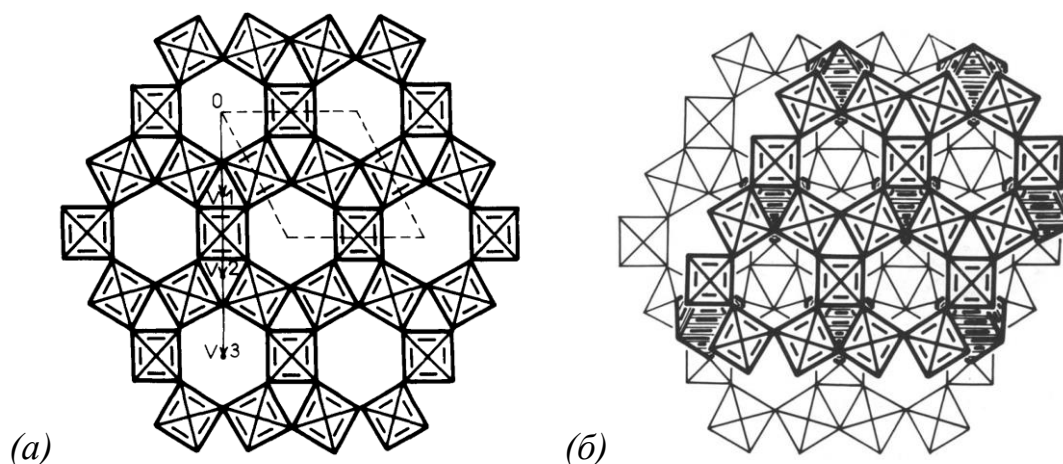


Рисунок 3. Вид на слой кристаллической структуры вольфрамовой бронзы с вектором смещения слоев в структуре β -пирохлора (а), вид на два слоя структуры β -пирохлора, соединенных между собой октаэдрами $[MX_6]$ (б).

Часто структура α -пирохлора теряет слабосвязанные анионы X' , при этом образуется серия дефектных пирохлоров с общей формулой $A_{2-x}M_2X_6X'_{1-y}$, имеющих ионные вакансии в позициях А и X' . Последний член данного ряда дефектных пирохлоров называется β -пирохлором с общей формулой AM_2X_6 . Он характеризуется потерей одновременно всех ионов X' и половины ионов А, то есть его формулу можно представить как $\square AM_2X_6 \square$ относительно структуры α -пирохлора. В случае $A^+M_2O_6$, для сохранения электронейтральности кристаллической ячейки позицию М занимают разновалентные атомы, например, $Nb^{5+}/Ta^{5+}/Sb^{5+}$ и $W^{6+}/Mo^{6+}/Te^{6+}$. Если их физические характеристики, такие как ионный радиус и электроотрицательность, близки, то β -пирохлор AM_2O_6 сохраняет кубическую centrosymmetric структуру с пр.гр. $Fd\bar{3}m$ – идеальная структура β -пирохлора. Помимо сочетания атомов в позиции М,

устойчивость структурного типа β -пирохлора определяется атомами в позиции А. Так в ряду щелочных элементов с уменьшением радиуса катиона падает способность образовывать структуру β -пирохлора. В некоторых случаях для атомов Na или Li пирохлор может быть получен только при помощи реакций ионного обмена [21].

Для более подробного рассмотрения различий между кристаллическими решетками α -пирохлора и β -пирохлора на рисунке 4 а, б изображены структуры $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (прототип α -пирохлора $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_7$, где $\text{X}=\text{O}^{2-}$) [22] и CsNbWO_6 (прототип β -пирохлора AM_2X_6 где $\text{X}=\text{O}^{2-}$) [23], характеризующиеся кубической сингонией с пр.гр. $Fd\bar{3}m$. В таблицах 2, 3 приведены координаты атомов данных соединений. На рисунке 4 в изображены элементарные ячейки $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и CsNbWO_6 , где одинаково отмечены атомы в аналогичных позициях. Для обеих структур все атомы находятся в общих позициях, кроме атома кислорода в положении 48f. Из рисунка 4 в видно, что с потерей всех атомов O(1) (в позиции 8a) и половины катионов А в структуре $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, происходит перемещение атомов по кристаллографическим позициям. Так оставшаяся половина катионов А из позиции 16с перемещается в позицию 8b, которая в структуре $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$ является незаселенной, а катионы М сдвигаются из 16d в 16с. Поэтому в структуре AM_2O_6 позиции 16d и 8a становятся вакантны. Одновременно с этим атомы кислорода O(2) в структуре $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$ и O(1) в структуре AM_2O_6 находятся в одной и той же кристаллографической позиции 48f.

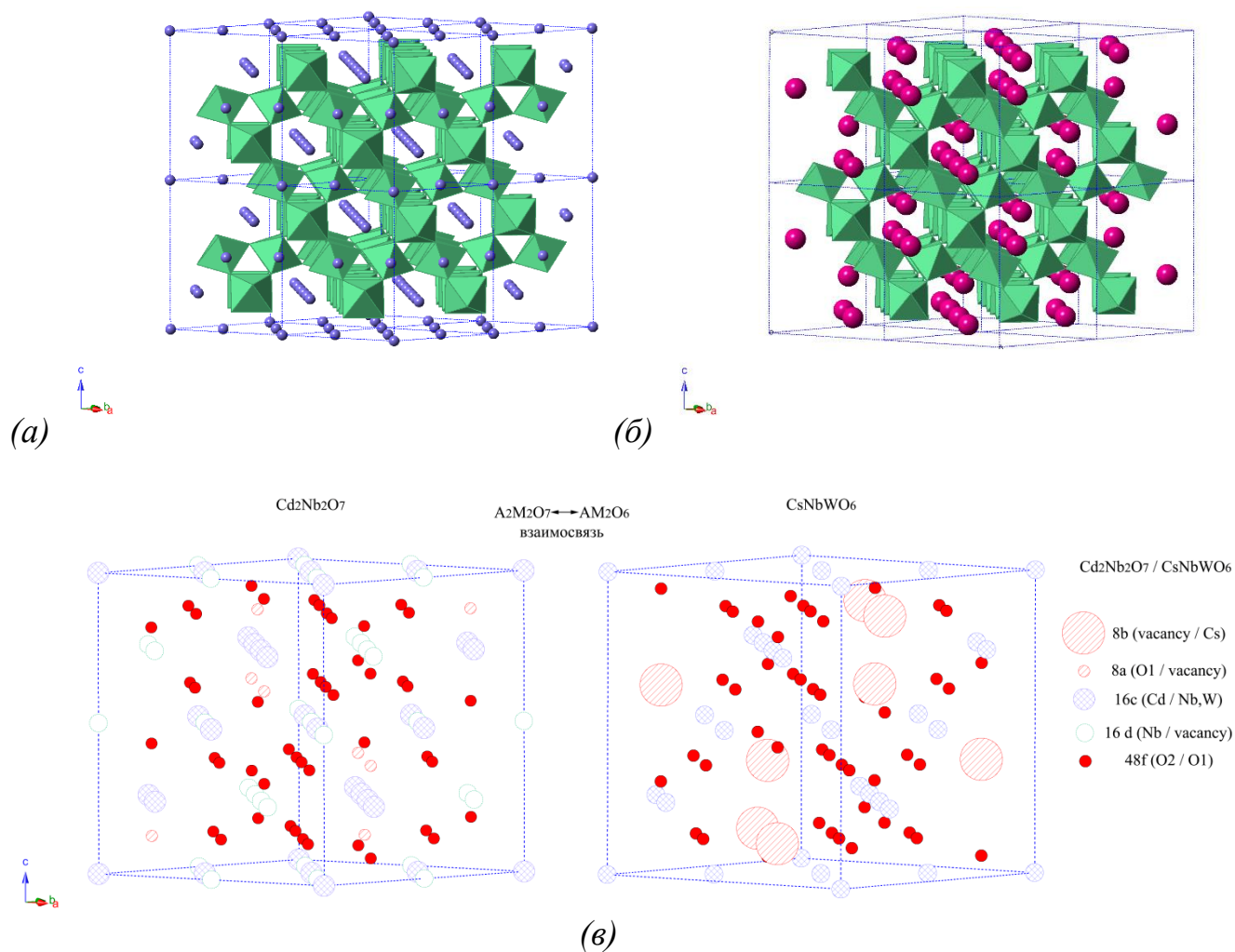


Рисунок 4. Кристаллическая структура $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (a) и CsNbWO_6 (б), взаимосвязь структур $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$ и AM_2O_6 (в).

Таблица 2. Координаты атомов соединения $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (соответствуют стандартным координатам фазы α -пирохлора $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$) [22].

Атом	Заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z
Cd	1	16c	0	0	0
Nb	1	16d	0.5	0.5	0.5
O(1)	1	8a	0.125	0.125	0.125
O(2)	1	48f	0.43208	0.125	0.125

Таблица 3. Координаты атомов соединения CsNbWO_6 (соответствуют стандартным координатам фазы β -пирохлора AM_2O_6) [23].

Атом	Заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z
Cs	1	8b	0.375	0.375	0.375
Nb	0.5	16c	0	0	0
W	0.5	16c	0	0	0
O(1)	1	48f	0.307	0.125	0.125

Координационные полиэдры атомов А и М имеют общие ребра, а форма этих полиэдров определяется преимущественно координатой x позиции атома кислорода 48f, которая меняется в зависимости от размеров катионов А и М [24]. В таблице 4 приведены возможные установки описания структуры пирохлора $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_6\text{O}'$ ($Fd\bar{3}m$) и значения x , которым соответствуют определенные искажения координационных полиэдров А и М.

Таблица 4. Сравнение занимаемых позиций для разных установок описания структуры $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_6\text{O}'$ ($Fd\bar{3}m$).

Атом/Вариант установки	1	2	3	4
	Позиция Вайкоффа			
16 А	16c	16d	16c	16d
16 М	16d	16c	16d	16c
48 О	48f	48f	48f	48f
8 О'	8a	8b	8a	8b
x (правильный октаэдр)	0.4375	0.3125	0.3125	0.1875
x (правильный куб)	0.375	0.374	0.250	0.250

Установка 1 в таблице 4 соответствует описанию структуры $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (таблица 2), приведенной выше. Для нее $x=0.43208$, что очень близко к значению $x=0.4375$, которое определяет координационный полиэдр атома М как правильный октаэдр $[\text{NbO}_6]$ (рисунок 5), и это соответствует структурной информации о соединении $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. При этом атомы Cd находятся в окружении,

искаженном до тригонального скаленоедра. В случае $x=0.3750$ координационный полиэдр атома А – правильный куб (рисунок 5), а полиэдр атома М искажен до тригонально-сплющенного октаэдра (топология структуры флюорита). В этом случае соединения обладают структурой дефектного флюорита, и заселенность каждой позиции аниона составляет 0.875.

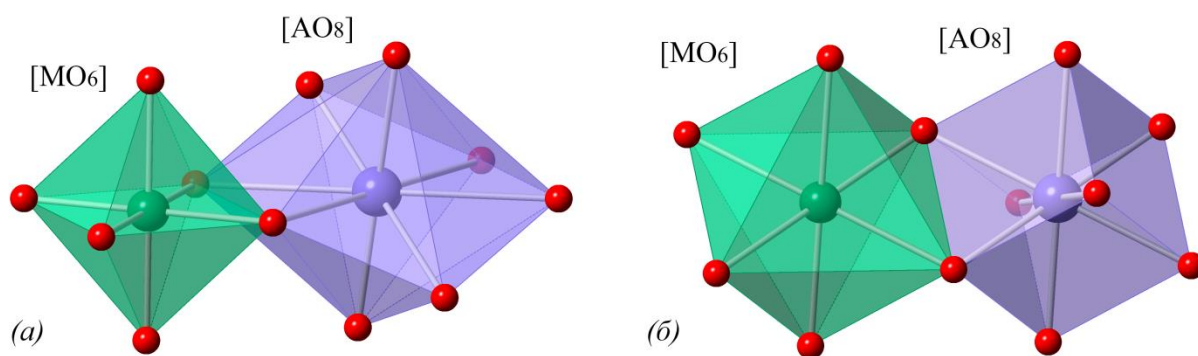


Рисунок 5. А и М позиции в структуре пирохлора при $x=0.4375$ ([MO₆] – идеальный октаэдр) (а) и $x=0.375$ ([AO₈] – идеальный куб) (б).

Зная соотношение радиусов атомов r_A/r_M , заселяющих позиции А и М, и координату x (48f) в некоторых случаях можно определить стабильность фазы пирохлора [25]. В случае α -пирохлоров с общей формулой $A_2^{III}M_2^{IV}O_7$ ионные радиусы атомов, заселяющих позиции А и М, обычно меняются в диапазоне $r_A = 0.87\text{--}1.51 \text{ \AA}$ и $r_M = 0.40\text{--}0.78 \text{ \AA}$ [26], и чем ближе к 1 отношение r_A/r_M , тем ближе структура пирохлора к трансформации в структуру флюорита с анионными вакансиями ($r_A/r_M < 1.46$, $A_{0.5}M_{0.5}O_{1.75}$), верхняя граница отношения r_A/r_M лежит между значениями 1.46 (для $Gd_2Zr_2O_7$) и 1.78 (для $Sm_2Ti_2O_7$) в нормальных условиях. Выше нее структура кубического пирохлора перестает формироваться. Этот диапазон может быть расширен до 1.29–2.30 при помощи высоких давлений или высокотемпературных синтезов [27].

Однако, когда позиция М заселена атомами, физические характеристики которых отличаются значительно, то это приводит не только к искажениям октаэдрических групп [MX₆], но и к понижению симметрии структуры. Зачастую понижение симметрии связано лишь с незначительными подвижками атомов, и

только рентгеноструктурный анализ (РСА) позволяет установить кристаллическую структуру и пространственную группу соединения. Кристаллизация пироксенов в низкосимметричных модификациях в большинстве случаев сопровождается исчезновением центра инверсии, что приводит к возникновению симметрично-зависимых физических свойств, таких как сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические. При этом потеря центра инверсии идеальным β -пироксеном происходит либо с сохранением кубической структуры (переход в одну из подгрупп группы $Fd\bar{3}m$ ($F23$, $F4_132$, $Fd3$, $F\bar{4}3m$ [28]): $Pb_2Ir_2O_{7-x}$ (куб. сингония, $F\bar{4}3m$) [29], KOs_2O_6 (куб. сингония, $F\bar{4}3m$) [30], $Cd_2Re_2O_7$ (куб. сингония, $F\bar{4}3m$) [11], NH_4NbWO_6 (куб. сингония, $F\bar{4}3m$) [31]); либо с изменением сингонии на тетрагональную: $CsCuCuF_6$ (тетр. сингония, $I4_1/amd$) [32], $Rb_{0.91}Nb_{0.96}W_{1.04}O_{5.98}$ (тетр. сингония, $I\bar{4}2d$) [33], орторомбическую: $CsNiNiF_6$ (орторомб. сингония, $Imma$) [34], NH_4CoAlF_6 (орторомб. сингония, $Pnma$) [35] или моноклинную сингонию: $KCuCrF_6$ (мон. сингония, $P2_1/c$) [36]. Кислородсодержащие β -пироксены реже характеризуются симметрией ниже тетрагональной. Однако, авторами [37] в 2011 году были синтезированы представители таких β -пироксенов $CsTe_2O_{6-x}$, которые в зависимости от значения «х» обладают различной симметрией (таблица 5).

Таблица 5. Характеристика кристаллической структуры $CsTe_2O_{6-x}$ при различных значениях «х».

Химическая формула	Количество кислородных вакансий, х	Сингония	Пространственная группа
$CsTe_2O_6$ [38]	х=0	тригональная	$R\bar{3}m$
$CsTe_2O_{5.8}$ [37]	х=0.2	кубическая	$Fd\bar{3}m$
$CsTe_2O_{5.75}$ [37]	х=0.25	орторомбическая	$Pnma$
$CsTe_2O_{4.85}$ [39]	х=1.15	орторомбическая	$Pna2_1$
$CsTe_2O_{4.5}$ [38]	х=1.5	тетрагональная	$I\bar{4}2d$

Другой β -пирохлор CsTaWO_6 претерпевает фазовый переход $Fd\bar{3}m \rightarrow Pnma$ (куб. син. $\rightarrow$ орторомб. син.) при повышении давления [40]. Так как интерес данной работы вызывает структурообразование кислородосодержащих дефектных β -пирохлоров, то далее будут рассмотрены только такие фазы.

1.2.2 Характеристика фаз со структурой β -пирохлора $A^I M^V M^{VI} O_6$ и



На данный момент получено и исследовано большое количество фаз со структурой β -пирохлора (таблица 6). Если рассчитать средний радиус $r_{\text{ср}}$ катиона в позиции М β -пирохлора AM_2O_6 учитывая стехиометрию катионов, заселяющих эту позицию, и расположить существующие фазы по убыванию $r_{\text{ср}}$, то фазы β -пирохлора можно условно разделить на несколько областей (таблица 6):

- 1) область значений $r_{\text{ср}} \sim 0.58\text{--}0.6 \text{ \AA}$, где твердофазным методом синтеза получены фазы β -пирохлоров для катионов от Cs до Na;
- 2) область $r_{\text{ср}} < 0.58 \text{ \AA}$, где твердофазным методом синтеза преимущественно получены фазы β -пирохлоров для катионов от Cs до K;
- 3) область $r_{\text{ср}} > 0.6 \text{ \AA}$, где твердофазным методом синтеза преимущественно получены фазы β -пирохлоров для катионов от Cs до K(Rb).

Наиболее исследованной областью является группа соединений с общей формулой $A^I M^V M^{VI} O_6$, относящаяся к центральной области таблицы 6 с $r_{\text{ср}} \sim 0.58\text{--}0.6 \text{ \AA}$ отмеченной голубым цветом. Известно, что размещение в позиции М структуры AM_2O_6 одновременно катионов в степенях окисления 5+ (V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}) и 6+ (Mo^{6+} , W^{6+} , Te^{6+}) со схожими ионными радиусами и электроотрицательностями является одним из самых стабильных сочетаний и приводит к формированию большого числа соединений со структурой дефектного β -пирохлора AM_2O_6 .

Таблица 6. Обобщенные сведения об исследованных фазах со структурой β -пирохлора (X - фазы, полученные впервые в данной работе, а также фазы, кристаллическая структура которых была уточнена методом РСА в данной работе, * - синтез проводился ионным обменом). Нейтр. - нейтрография

Области существования фазы β -пирохлора	$r_{\text{ср}}, \text{\AA}$	Li	Na	K	Rb	Cs	Катионы в позиции М
Область формирования β -пирохлора с различной симметрией и стехиометрией	0.674		X	X	X	X	$\text{Te}^{4+}\text{-Te}^{6+}\text{-Mo}^{6+}$
	0.67				X	X	$\text{Te}^{4+}\text{-Te}^{6+}\text{-W}^{6+}$
	0.66				РСА	РСА	$\text{Te}^{4+}:\text{Te}^{6+} \neq 1:1$
	0.63				Нейтр.	Нейтр.	$\text{Zr}^{4+}:\text{W}^{6+} \neq 1:1$
	0.628				Нейтр.	Нейтр.	$\text{Hf}^{4+}:\text{W}^{6+} \neq 1:1$
	0.615(Cs)/0.624(Rb)		РФА	РФА	X	X	$\text{Nb}^{5+}\text{-Mo}^{6+}$
	0.615		РФА	РФА	X	X	$\text{Ta}^{5+}\text{-Mo}^{6+}$
Область пирохлора с кубической сингонией и пр.гр. $Fd\bar{3}m$	0.62	РФА*	РФА*	РСА	РСА	РСА	$\text{Nb}^{5+}:\text{W}^{6+}=1:1$
	0.62	РФА*	РФА*	РСА	РСА	РСА	$\text{Ta}^{5+}:\text{W}^{6+}=1:1$
	0.601			Нейтр.	Нейтр.	Нейтр.	$\text{Ti}^{4+}:\text{W}^{6+} \neq 1:1$
	0.6			РФА	РФА	РФА	$\text{Nb}^{5+}:\text{Te}^{6+}=1:1$
	0.6	РФА*	РФА*	РФА	РФА	РФА	$\text{Sb}^{5+}:\text{W}^{6+}=1:1$
	0.6		РФА	РФА	РФА	РФА	$\text{Ta}^{5+}:\text{Te}^{6+}=1:1$
	0.595				РФА	РФА	$\text{Sb}^{5+}:\text{Mo}^{6+}=1:1$
	0.58		РФА	РФА	РФА	РФА	$\text{Sb}^{5+}:\text{Te}^{6+}=1:1$
Область формирования β -пирохлора с различной стехиометрией	0.571			Нейтр.	Нейтр.	Нейтр.	$\text{Ti}^{4+}:\text{Te}^{6+} \neq 1:1$
	0.57					РФА	$\text{V}^{5+}:\text{W}^{6+}=1:1$
	0.565	-	-	-	-	-	$\text{V}^{5+}\text{-Mo}^{6+}$
	0.55			РФА	РФА	РФА	$\text{V}^{5+}:\text{Te}^{6+} \neq 1:1$

Такие соединения как раз и занимают эту наиболее исследованную среднюю область таблицы и характеризуются кубической сингонией с пр.гр. $Fd\bar{3}m$. К ним относятся хорошо изученные соединения $A^I M^V W O_6$ ($A^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $M^V = \text{Nb, Ta, Sb}$), $A^I M^V Te O_6$ ($A^I = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $M^V = \text{Nb, Ta, Sb}$) [20, 41, 42], где шестивалентный катион представлен ионами W^{6+} ($r=0.6 \text{ \AA}$) или Te^{6+} ($r=0.56 \text{ \AA}$), которые способны к формированию устойчивого октаэдрического окружения.

Также в эту область попадает сочетание атомов Sb-Mo. Авторами [43] сообщается о получении соединений со структурой β -пирохлора $ASbMoO_6$ ($A^I = \text{Rb, Cs}$), однако согласно указанной схеме синтеза образцы нам воспроизвести не удалось. Рентгенограммы продукта прокаливания смеси оксидов сурьмы (V), молибдена (VI) и нитратов щелочных металлов содержат линии, характерные для структуры β -пирохлора, однако было выявлено присутствие примесных пиков, не индицирующихся в возможных симметричных установках пирохлора. Также максимальная интенсивность линий « β -пирохлора» достигалась при составе образца $A^I_2O \cdot 2Sb_2O_5$, то есть в отсутствии молибдена. Хотя средний радиус пары атомов Sb-Mo лежит в области $r_{cp} = 0.58\text{--}0.6 \text{ \AA}$, в таблице область формирования структуры β -пирохлора для данного сочетания отмечена только формально.

Выше и ниже области со средним радиусом r_{cp} катиона в позиции $M \sim 0.6 \text{ \AA}$ располагаются фазы, которые изучены значительно меньше. Именно среди них начинается отклонение симметрии от кубической. Кроме того, в некоторых случаях такие β -пирохлоры характеризуются стехиометрией катиона в позиции M , отличающейся от классической. Классической стехиометрией является соотношение катионов в позиции M 1:1, что также связано с наиболее исследованной областью.

Так, в областях с измененной симметрией и стехиометрией располагаются большинство молибден-содержащих β -пирохлоров. Это связано с тем, что более характерным координационным окружением для катиона Mo^{6+} ($r=0.59 \text{ \AA}$) по сравнению с W^{6+} являются квадратная пирамида $[MoO_5]$ и тетраэдр $[MoO_4]$ [14]. В настоящее время известны несколько молибденсодержащих фаз $A^I M^V MoO_6$ ($A^I =$

Rb, Cs; $M^V = \text{Sb, Nb, Ta}$) со структурой β -пирохлора [43, 44]. Их кристаллическая структура устанавливалась только рентгенофазовым методом анализа (РФА) на порошковом образце. Авторами [45] упоминается получение керамики на основе пирохлоров $A^I M^V \text{MoO}_6$ ($A^I = \text{Na, K, Cs}$; $M^V = \text{Nb, Ta}$), однако воспроизвести по указанным методикам синтеза удалось не все фазы. Кроме того, ранее в нашем научном коллективе [44] было показано, что рубидий-содержащие фазы β -пирохлора на основе октаэдрического каркаса $[(\text{Nb/Ta})\text{MoO}_6]$ обладают измененной стехиометрией: $\text{Rb}_8\text{Nb}_{11}\text{Mo}_5\text{O}_{46.5}$, $\text{Rb}_8\text{Ta}_{12}\text{Mo}_4\text{O}_{46}$. Это означает, что структуры имеют кислородные вакансии, однако для подтверждения РСА исследования не были проведены.

Среди сочетаний $A^I \text{VM}^{\text{VI}}\text{O}_6$ ($A^I = \text{K, Rb, Cs}$; $M^{\text{VI}} = \text{W, Mo, Te}$) получены и наиболее подробно исследованы только структуры соединений $A^I \text{VTeO}_{6-x}$ ($A^I = \text{K, Rb, Cs}$), где параметры кристаллической решетки CsVTeO_6 установлены методом РСА [46], а K и Rb содержащие аналоги имеют измененную стехиометрию $\text{K}_8\text{V}_6\text{Te}_{10}\text{O}_{49}$ и $\text{Rb}_8\text{V}_7\text{Te}_9\text{O}_{48.5}$ и исследованы только методом РФА [44]. Кроме того, известны соединения $(\text{Na, K})\text{VTeO}_5$ (ортормб. син., пр.гр. *Pnma*), однако они имеют строение полностью отличное от структуры β -пирохлора [47].

Большая устойчивость сочетания пары атомов $\text{V}^{5+}\text{-Te}^{6+}$ по сравнению с $\text{V}^{5+}\text{-W}^{6+}$ и $\text{V}^{5+}\text{-Mo}^{6+}$, вероятно, определяется близостью их ионных радиусов, что определяет возможность формирования октаэдрического каркаса. В случае сочетания $\text{V}^{5+}\text{-W}^{6+}$ на данный момент известен только один представитель β -пирохлора CsVWO_6 , структура которого уточнялась методом РФА [23].

Несмотря на то, что сочетание катионов $\text{V}^{5+}\text{-Mo}^{6+}$ в позиции М дает средний радиус, попадающий в обозначенные выше диапазоны, фазы β -пирохлоров не были обнаружены [48]. Вероятно, данное сочетание атомов является неустойчивым из-за большей склонности к формированию квадратно-пирамидального или тетраэдрического координационного окружения. Это приводит к дестабилизации октаэдрического каркаса структуры при заселении его атомами V^{5+} и Mo^{6+} .

Реже, но также в позиции М структуры β -пирохлора с общей формулой AM_2O_6 реализуется сочетание катионов +4 и +6, физические параметры которых различаются сильнее, чем для M^{5+} и M^{6+} , что может привести к более заметным и серьезным искажениям кристаллической решетки. В таких соединениях для сохранения электронейтральности структуры соотношение катионов в позиции М отклоняется от 1:1. Например, ранее были получены и исследованы структуры таких β -пирохлоров $AM^{IV}_{0.5}M^{VI}_{1.5}O_6$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$; $M^{IV} = Ti, Zr, Hf$; $M^{VI} = W, Te$) [49, 50]. Данные соединения имеют кубическую сингонию с пр. гр. $Fd\bar{3}m$, потому что катионы W^{6+}/Te^{6+} ($r(W^{6+})=0.6 \text{ \AA}$, $r(Te^{6+})=0.56$) и $Ti^{4+}/Zr^{4+}/Hf^{4+}$ ($r(Ti^{4+})=0.605 \text{ \AA}$, $r(Zr^{4+})=0.72 \text{ \AA}$, $r(Hf^{4+})=0.71 \text{ \AA}$) имеют близкие значения ионных радиусов и образуют устойчивое октаэдрическое окружение, благодаря которому стабилизируется структура β -пирохлора.

Частным случаем такого распределения катионов является возможность заселения позиции М одним и тем же элементом, но в разных степенях окисления (+4 и +6). Наибольший интерес для исследования устойчивости и структурных искажений β -пирохлора представляют катионы Te^{4+} и Te^{6+} , которые могут одновременно занимать позицию М в $A^+M_2O_6$. Такое соединение со структурой β -пирохлора было получено $CsTe_2O_{6-x}$ ($x=0-1.5$) и имеет достаточно сложную взаимосвязь «структура-состав» (таблица 5) [38, 39].

Структура β -пирохлора $CsTe_2O_{6-x}$ при $x=0$ характеризуется тригональной сингонией с пр.гр. $R\bar{3}m$ ($a=b=7.2692(3) \text{ \AA}$, $c=18.3029(13) \text{ \AA}$, $Z=6$) и содержит атомы теллура в обеих степенях окисления 4+ и 6+: $CsTe_{0.5}^{4+}Te_{1.5}^{6+}O_6$ [39]. В структуре атомы теллура $Te(1)$ и $Te(2)$ упорядочены по разным кристаллографическим позициям 9e и 18g. Анализ длин связей показывает, что позиция 18g заселена атомами Te^{6+} ($Te(2)-O$ 1.890(3)–1.9370(14) $\text{\AA}$), а позиция 9e – Te^{4+} ($Te(1)-O$ 2.107(4) $\text{\AA}$). При этом соотношение атомов $Te^{6+}:Te^{4+}=3:1$ соответствует соотношению слоевых и межслоевых позиций атомов теллура в элементарной ячейке. Таким образом, атомы теллура Te^{6+} в позиции 18g образуют

слои, а атомы теллура Te^{4+} в позиции 9e располагаются между слоями в виде $[\text{Te}^{4+}\text{O}_6]$ и связывают слои в трехмерный каркас (рисунок 6).

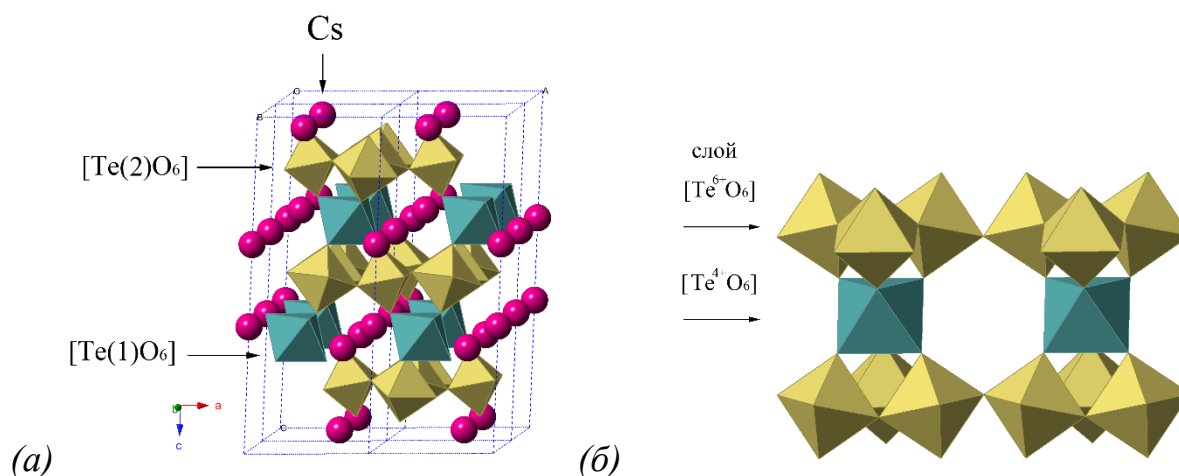


Рисунок 6. Кристаллическая структура $\text{CsTe}_{0.5}\text{Te}_{1.5}\text{O}_6$ в тригональной сингонии (а); структурные группировки, связывающие слои (б) [39].

При $x=0.2$ сингония соединения $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$ меняется на кубическую (пр.гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 10.3410(1) \text{ \AA}$, $Z=8$), сохраняя структурный тип β -пирохлора [37]. В кубической сингонии с пр.гр. $Fd\bar{3}m$ существует только одна кристаллографическая позиция для атомов Te - октаэдрическая позиция 16c (рисунок 7). Таким образом, при уменьшении заселенности позиции атома кислорода в тригональной структуре $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$ происходит разупорядочивание атомов Te^{6+} и Te^{4+} , что приводит к повышению симметрии структуры до кубической. Кроме того, для сохранения электронейтральности кристаллической ячейки из-за возникновения кислородных вакансий часть Te^{6+} начинает восстанавливаться до Te^{4+} , то есть общая формула $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$ при $x=0.2$ становится такой $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.3}^{6+}\text{Te}_{0.2}^{4+})\text{O}_{5.8}$. Возникновение кислородных вакансий стабилизирует структуру β -пирохлора, так как Te^{4+} имеет НЭП и образует более устойчивые дефектные октаэдры $[\text{Te}^{4+}\text{O}_5]$, где вместо одного из атомов кислорода находится НЭП. Вакансия по атому кислорода вероятнее всего возникает между парой связанных атомов Te^{4+} , которые, теряя один общий кислород, образуют группировки $[\text{Te}_4\text{O}_{10}]$ (рисунок 8 б).

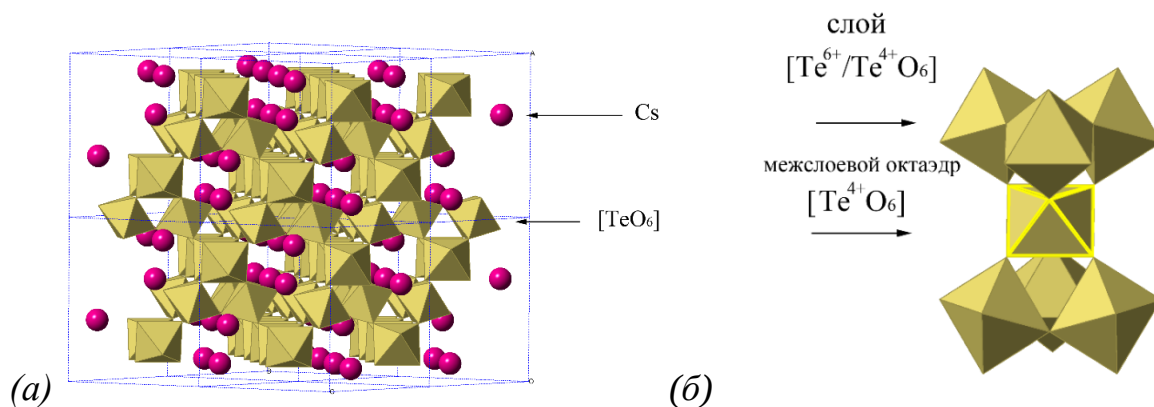


Рисунок 7. Элементарная ячейка $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$ в кубической сингонии (a) и структурная группа, связывающая слои (б) [37].

Дальнейшее понижение заселенности позиций кислорода до $x=0.25$ приводит к изменению сингонии на орторомбическую и упорядочиванию атомов $\text{Te}(1)$ и $\text{Te}(2)/\text{Te}(3)$ по позициям 4a и 4c, а также к росту количества атомов Te^{4+} : при $x=0.25$ $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.25}^{6+}\text{Te}_{0.25}^{4+})\text{O}_{5.75}$ (пр.гр. $Pnma$, $a=7.3270(3)$ Å, $b=7.3012(3)$ Å, $c=10.2689(4)$ Å, $Z=2$) [37]. Это приводит к возникновению другого типа упорядочения атомов Te^{4+} и Te^{6+} – упорядоченных цепочек из октаэдров $[\text{Te}^{4+}\text{O}_6]$ и дефектных октаэдров $[\text{Te}^{4+}\text{O}_5]$, проходящих сквозь слои (рисунок 8).

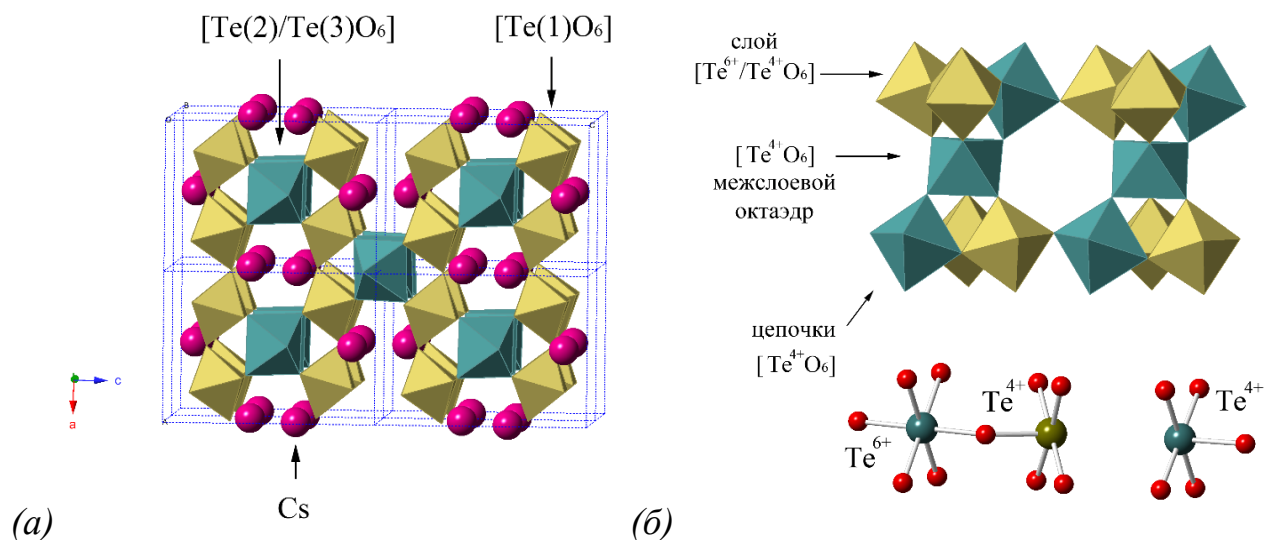


Рисунок 8. Элементарная ячейка $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.25}^{6+}\text{Te}_{0.25}^{4+})\text{O}_{5.75}$ (орторомбическая сингония) (a), структурная группа, связывающая слои и дефектное октаэдрическое окружение Te^{4+} (б) [37].

При $x=1.15$ $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.35}^{6+}\text{Te}_{1.15}^{4+})\text{O}_{4.85}$ структура сохраняет орторомбическую сингонию, но количество атомов Te^{4+} возрастает и симметрия пространственной группы понижается до $Pna2_1$ ($a=21.783 \text{ \AA}$, $b=14.404 \text{ \AA}$, $c=7.190 \text{ \AA}$, $Z=4$) (рисунок 9) [39]. Этот выбор элементарной ячейки обусловлен тем, что несмотря на сохранение общего мотива структуры β -пирохлора, число атомов теллура Te^{4+} становится значительным и приводит к существенной потере части атомов кислорода относительно стандартной структуры β -пирохлора. Также понижение симметрии связано с тем, что пропадает упорядочение атомов Te^{6+} и Te^{4+} в слои и цепочки – возникает 8 неэквивалентных позиций атомов теллура.

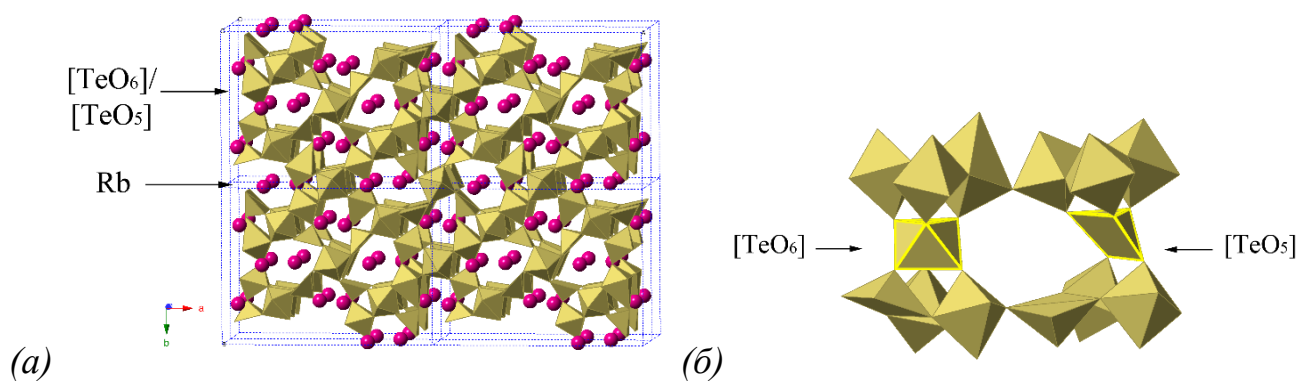


Рисунок 9. Кристаллическая структура $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.35}^{6+}\text{Te}_{1.15}^{4+})\text{O}_{4.85}$ и $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.25}^{6+}\text{Te}_{0.25}^{4+})\text{O}_{5.75}$, пр.гр. $Pna2_1$ (a), межслоевая структурная группа (б) [39].

Тенденция образования вакансий по атомам кислорода в структуре β -пирохлора сохраняется вплоть до $x=1.5$: $\text{CsTe}_2^{4+}\text{O}_{4.5}$ (тетрагональная сингония, пр.гр. $I\bar{4}2d$, $a=b=10.783(1) \text{ \AA}$, $c=20.599(4) \text{ \AA}$, $Z=2$) [38], где все атомы теллура имеют степень окисления Te^{4+} и каркас состоит из связанных тетраэдров $[\text{TeO}_4]$ (рисунок 10). Далее структурообразование β -пирохлора становится невыгодным, так как количество атомов кислорода становится недостаточным для построения устойчивого полиэдрического трехмерного каркаса.

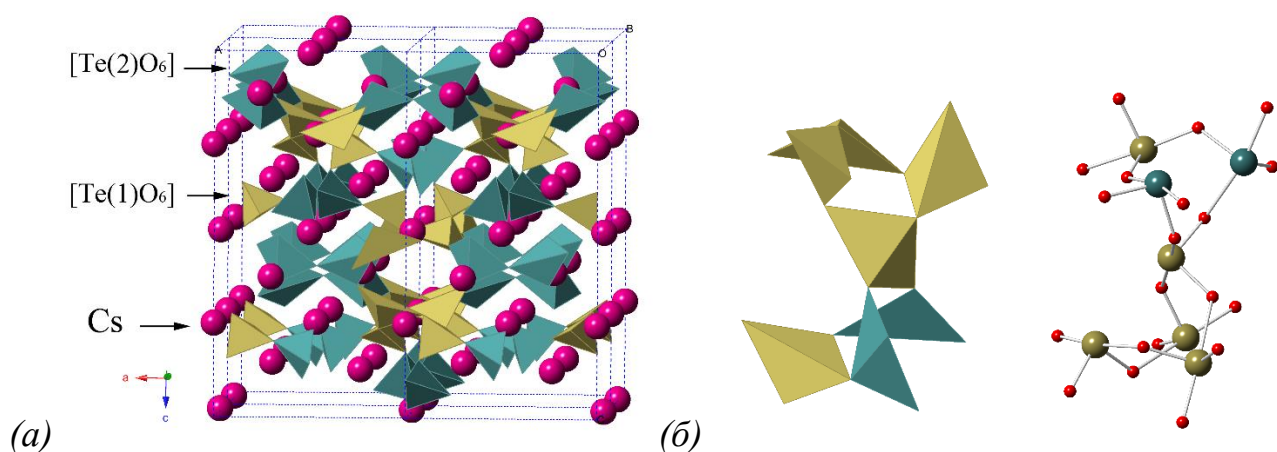


Рисунок 10. Элементарная ячейка $\text{CsTe}_{1.5}^{4+}\text{O}_{4.5}$ (a), структурная группа (б) [38].

В случае замещения Cs на Rb формируется единственная пирохлороподобная структура $\text{Rb}_4\text{Te}_8\text{O}_{23}$ (орторомбическая сингония, пр.гр. $Pna2_1$, $a = 19.793(4) \text{ \AA}$, $b = 14.664(4) \text{ \AA}$, $c = 7.292(4) \text{ \AA}$, $Z=4$) [51], полностью изоструктурная $\text{Cs}_4\text{Te}_8\text{O}_{23}$ [38]. Размер атомов рубидия меньше и октаэдрический каркас структуры β -пирохлора, построенный на атомах Te в двух степенях окисления, становится еще менее устойчивым. Поэтому фаза $\text{Rb}_4\text{Te}_8\text{O}_{23}$ была синтезирована ранее только гидротермальным методом, который позволяет получить соединение в мягких условиях. Твердофазным методом получить данное соединение не удалось ни в кубической, ни в ромбоэдрической форме.

Стоит отметить, что на границы устойчивости структурного типа оказывают влияние не только катионы в положении М, но и катионы в положении А. Так, твердофазным методом синтеза в основном получены структуры β -пирохлора для К, Rb и Cs-содержащих соединений, а практически все структуры, содержащие Li и Na, а также многие К-содержащие, получены методом гидротермального синтеза. Кроме того, в большинстве случаев аналоги структуры β -пирохлора, содержащие Li и Na, не формируются.

Таким образом, сочетания катионов в степенях окисления +5 и +6 в позиции М β -пирохлора изучены довольно подробно, поэтому для исследования особенностей структурообразования β -пирохлоров мы выбраны сочетания

атомов, находящиеся на границах существования известных фаз согласно таблице 6. Предметом исследования данной диссертации стали фазы со структурой β -пирохлора с общей формулой $A^I M^V_x Mo_{2-x} O_{6-y}$ ($A^I = Rb, Cs$; $M^V = Nb, Ta$) и $A^I Te^{4+}_{0.5} (M^{VI}_x Te^{6+}_{1.5-x}) O_6$ ($A^I = Na, K, Rb, Cs$; $M^{VI} = Mo, W$).

1.2.3 Физические свойства фаз со структурой β -пирохлора

Различные полезные физические свойства соединений со структурой β -пирохлора делают их привлекательными объектами для исследования [5, 52, 53]. Наличие в структуре пирохлора переходных металлов приводит к различному электронному поведению соединения от проявления свойств изолятора ($Gd_2Ti_2O_7$ [54]) до полупроводимости ($CaNdNb_2O_7$ [55]) и металлической проводимости ($Sm_2Mo_2O_7$ [56]). Наибольший интерес привлекают сенгетозэлектрические, магнитные и электронные свойства и даже способность к сверхпроводимости ($Cd_2Re_2O_7$, $A^I Os_2O_6$ ($A = K, Rb$ и Cs)) [57, 58].

Кроме того, соединения со структурой пирохлора способны выступать в роли твердотельных электролитов или кислородных электродов в топливных ячейках и батареях. Способность структуры поддерживать высокий уровень кислородных вакансий в позиции O' приводит возможности ионной проводимости транспортировкой атомов O^{2-} через структуру материала (например, $Sr_2Os_2O_{6.4}$, $Bi_2Rh_2O_{6.8}$) [59]. Кроме того, соединения со структурой β -пирохлора обладают хорошей подвижностью атомов A^+ , что приводит к высоким значениям ионной проводимости.

Одним из самых давно исследуемых направлений использования соединений со структурой пирохлора является иммобилизация радиоактивных отходов, а именно способность к удерживанию актинидов из отходов ядерного топливного цикла. Это связано с тем, что структура пирохлора способна сохраняться, имея достаточно высокий уровень дефектов и разупорядоченности [5].

Наличие симметрично-зависимых физических свойств позволяет не только рассматривать данный класс соединений как потенциальные перспективные

материалы, но и использовать такие свойства для уточнения симметрии кристаллической структуры. Так, РФА исследования структуры соединений ANbWO_6 ($A = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) и ATaWO_6 ($A = \text{Tl}, \text{Rb}$) показывают принадлежность к центросимметричной пр.гр. $Fd\bar{3}m$, однако тест на генерацию второй гармоники позволяет четко установить отсутствие центра инверсии в данных структурах и их принадлежность к нецентросимметричной пр.гр. $F\bar{4}3m$ [60]. Вторая гармоника не генерируется в кристаллах, обладающих центром инверсии. Эффект генерации второй гармоники (ГВГ) – частный случай параметрического преобразования частот, является простым и эффективным способом получения лазерного излучения в определенном спектральном диапазоне с определенными характеристиками. Материалы способные к генерации второй гармоники преобразуют падающее на них излучение с длиной волны λ так, что из кристалла выходит свет на удвоенной частоте, имеющий длину волны $\lambda/2 = \lambda_2$ [61].

Электронная структура и фотокаталитическая активность

В последнее время благодаря тенденции развития науки и промышленности к поиску более дешевых и эффективных способов получения водорода как экологически чистого топлива большое внимание стал привлекать способ фотокаталитического разложения воды [62]. Для осуществления этого процесса необходимо присутствие фотокатализатора – полупроводникового материала. Каталитическое разложение воды $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ – типичная несамопроизвольная реакция с энергией Гиббса $\Delta G^\circ = 238 \text{ кДж/моль}$.

Каждое соединение характеризуется шириной запрещенной зоны – расстояние между валентным уровнем и уровнем проводимости. Валентный уровень формируется высшими занятыми молекулярными орбиталями, а в случае сложных оксидов он преимущественно формируется орбиталями кислорода O 2p. Однако на ее положение оказывает большое влияние строение электронных оболочек элементов, входящих в состав соединения. Можно влиять на положение валентной зоны, добавляя в структуру соединения элементы, орбитали которых

находятся на уровне О 2р, например, к ним относятся орбитали 5s Te^{4+} или 3d Cu^{2+} [63, 64]. Зона проводимости формируется низшими свободными молекулярными орбиталями.

При облучении фотокатализатора излучением с энергией фотонов большей или равной ширине запрещенной зоны в результате собственного поглощения в зоне проводимости (CB) образуются электроны, а в валентной зоне (VB) – дырки. Электроны, попавшие в зону проводимости, мигрируют на поверхность. При этом могут происходить акты рекомбинации на дефектах структуры или поверхности, при которых электроны теряют энергию и возвращаются в валентную зону, поэтому поверхность и размер частиц фотокатализатора играют важную роль в фотокатализе.

Достигшие поверхности электроны вызывают реакции восстановления $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ В, относительно стандартного водородного электрода), а дырки в валентной зоне приводят к окислению $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23$ В, относительно стандартного водородного электрода), соответственно [65]. Поэтому энергия необходимая на протекание реакции разложения воды составляет $\Delta E = 1.23$ В. Для протекания такой реакции достаточно, чтобы нижний уровень зоны проводимости должен быть более отрицательным, чем окислительно-восстановительный потенциал H^+/H_2 (0 В, -4.44 эВ относительно уровня вакуума), тогда как верхний уровень валентной зоны должен быть более положительным, чем окислительно-восстановительный потенциал $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 В, -5.67 эВ относительно уровня вакуума) (рисунок 11).

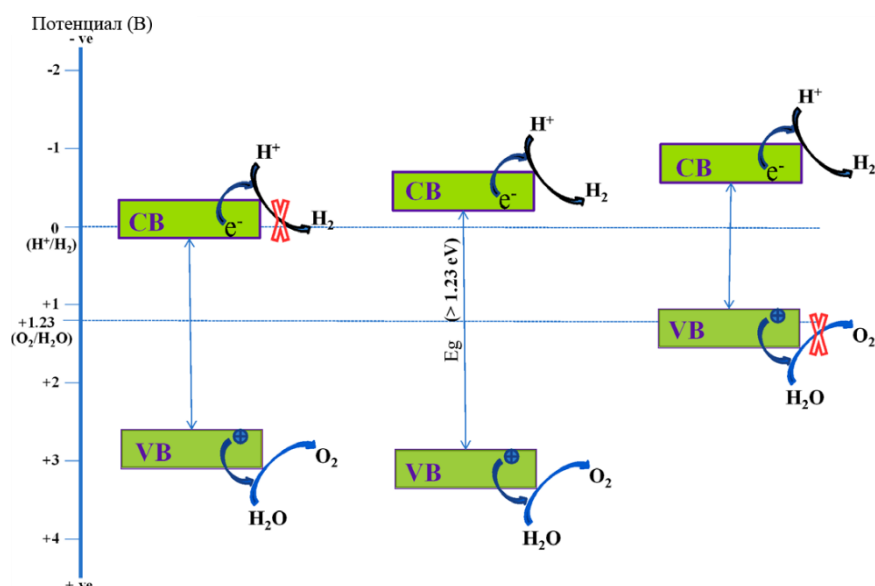


Рисунок 11. Схематичное изображение положения уровней зон валентности и проводимости для процессов разложения воды.

Положение краев полосы относительно уровней окислительно-восстановительного потенциала воды существенно зависит как от материала, его кристаллической структуры, характеристик поверхности, так и от рабочей среды фотокатализатора. В процессе уравнивания электрохимического потенциала между фотокатализатором и смежной средой (например, электролитом) электроны переносятся через поверхность раздела «фотокатализатор/среда». Количество и направление переноса электронов определяется относительными электрохимическими потенциалами фотокатализатора и среды (то есть уровнем Ферми в твердом теле и среде). Электроны будут переноситься через границу раздела фаз «полупроводник/электролит» до тех пор, пока химические потенциалы (уровни Ферми) в твердом теле и растворе не будут выровнены [66]. Несмотря на то, что деионизованная вода является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $\sim 9 \text{ эВ}$ [67], она также выступает в качестве слабого электролита.

В результате процесса переноса электронов на поверхности фотокатализатора образуется обедненный слой, над которым происходит изгиб

электронных уровней, определяя выравнивание краев полос по уровням окислительно-восстановительного потенциала воды [68].

Поэтому, чтобы правильно понять реакции фотокаталитического расщепления воды в рабочей среде, необходимо учитывать, что положения электронных уровней соединений определенные методом РФЭС в вакууме и методом Мотта-Шоттки в водном растворе (потенциал плоских зон), будут отличаться. Например, изменения в случае оксидов CoO ($E_v(\text{вак}) = -5.1$ эВ, $E_v(\text{вода}) = -8$ эВ, относительно уровня вакуума), WO_3 ($E_v(\text{вак}) = -9.7$ эВ, $E_v(\text{вода}) = -7.2$ эВ, относительно уровня вакуума), V_2O_5 ($E_v(\text{вак}) = -9.4$ эВ, $E_v(\text{вода}) = -8.1$ эВ, относительно уровня вакуума) оказываются значительными [69, 70].

В работах [71-73] было показано, что существует линейная корреляция между электроотрицательностью атомов в определении по Пирсону (электрохимический потенциал атомов, χ), составляющих оксидные соединения, и сродством к электрону соединения (ЕА). Если принять, что положение уровня Ферми соединения будет располагаться посередине между уровнем проводимости и краем валентной зоны, то величина сродства к электрону составит [66, 73]:

$$EA = \chi - 1/2E_g \text{ или } E_C = -EA = -\chi + 1/2E_g \quad (1)$$

Электроотрицательность соединения в данном случае рассчитывается по формуле

$$\chi = \left(\prod_{k=1}^p \chi_k \right)^{\frac{1}{p}} \quad (2)$$

где p – число атомов полупроводника и $k=1, 2, 3 \dots k$, χ_k – электроотрицательность атома [71].

Поскольку потенциал плоских зон полупроводника U_{fb} (отражает свойства поверхности раздела фаз) и его сродство к электрону ЕА являются мерами положения собственной зоны проводимости по отношению к разным стандартам (стандартный электродный потенциал и уровень вакуума, соответственно), то их связывает уравнение [73]

$$EA = E_0 + U_{fb} + \Delta_{fc} + \Delta_{pH} \quad (3)$$

где E_0 – константа, связывающая электрод сравнения и уровень вакуума ($E_0 = -4.5$ В для NHE – стандартного водородного электрода), Δ_{fc} – корректировочный коэффициент между уровнем Ферми легированного полупроводника и дном зоны проводимости (~ 0.1 эВ для оксидов металлов легированных более чем, на 10 %), Δ_{pH} – падение потенциала через слой Гельмгольца из-за специфической адсорбции ионов OH^- и H^+ .

Для каждого полупроводника существует некоторая уникальная точка, в которой число положительно и отрицательно заряженных ионов, определяющих потенциал, на границе раздела фаз одинаково. В этой точке падение потенциала через слой Гельмгольца из-за адсорбированных ионов равно нулю, Δ_{pH} также ~ 0 . Эта точка называется точкой нулевого дзета потенциала (pzzp), и именно в ней потенциал плоских зон определяется экспериментально.

В работе [71] было показано, что измеренные потенциалы плоских зон U_{fb} в пределах погрешности ~ 0.2 В отвечают рассчитанным по формуле (6) значениям сродства к электрону ЕА. При этом даже без четкого учета значений, если принять их $(\Delta_{fc} + \Delta_{pH}) \sim 0$, предсказанные потенциалы плоских зон U_{fb} достаточно близки к экспериментальным, чтобы служить ориентиром для оценки свойств соединения.

Таким образом, потенциал плоских зон можно оценить теоретически как [73]:

$$U_{fb} = EA = \chi - 1/2 E_g - E_0 \quad (4)$$

А уровень проводимости и край валентной зоны полупроводников в растворе будут равно соответственно [66, 74]:

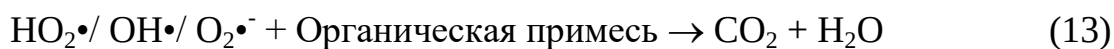
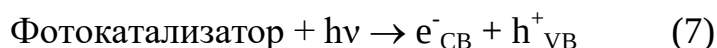
$$E_C = -\chi + 1/2 E_g - E_0 \quad (5)$$

$$E_V = -\chi - 1/2 E_g - E_0 \quad (6)$$

Максимум интенсивности излучения солнечного спектра проходит примерно в диапазоне 2.0–2.2 эВ, соответственно целесообразно использовать фотокаталитические материалы с такой шириной запрещенной зоны. Однако большинство исследованных к настоящему времени фотокатализаторов (TiO_2 , ZnO , WO_3 и др.) [62] имеют значительно большую запрещенную зону, и,

следовательно, позволяют использовать только малую коротковолновую часть солнечного спектра.

Кроме процессов разложения воды, фотокатализатор может инициировать процесс фотокаталитического разложения органических загрязнений, что является экологически значимым для очистки воды, воздуха, а также топлива от серосодержащих примесей. Пример реакций, протекающих при фотокаталитическом разложении органических соединений (фотокатализатор выступает как генератор свободных радикалов) [75]:



В рамках данной задачи в настоящее время осуществляется поиск более сложных оксидных композиций на основе различных структурных типов, которые позволяют включать в состав самые различные элементы. К таким соединениям относятся в том числе фазы со структурой β -пирохлора. Ранее уже была исследована фотокаталитическая активность некоторых пирохлороподобных соединений. Например, авторами [76] было показано, что разложение воды происходит более эффективно с использованием кубического пирохлора AgSbO_3 , по сравнению с WO_3 . В ряду сложных оксидов К-Та с различными кристаллическими структурами от перовскита KTaO_3 до пирохлора $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$, наилучшую фотокаталитическую способность к разложению вода показывает именно фаза пирохлора благодаря оптимальной электронной структуре и размеру частиц. Среди фаз со структурой β -пирохлора фотокаталитическое разложение воды способны вызывать соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{WO}_6$ ($\text{A}^{\text{I}}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) [77].

В связи с этим возникает необходимость охарактеризовать новые полученные фазы сложных оксидов со структурой β -пирохлора с точки зрения их электронного строения, чтобы выявить потенциально перспективные фотокаталитические материалы. Исследование электронной структуры, которая позволяет оценивать фотокаталитические свойства соединения, представляет собой взаимное расположение валентного уровня и уровня проводимости относительно вакуума.

2. Экспериментальная часть

2.1 Реактивы

При выполнении работы мы использовали стандартные реактивы квалификации не ниже ХЧ. Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе задачам. Взвешивание реактивов проводили на аналитических весах марки AW-120 (Shimadzu) (точность ± 0.0001 г).

2.2 Условия выращивания монокристаллов и синтеза поликристаллических образцов

Получение $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и $Rb_{0.75}Ta_{1.375}Mo_{0.625}O_{5.69}$. Синтез поликристаллических образцов проводили твердофазным методом по реакциям (14) и (15). В качестве исходных реактивов использовали х. ч. нитрат рубидия ($RbNO_3$, х. ч.), оксиды ниобия (Nb_2O_5 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.), а также металлический тантал, мольные соотношения составляли $Rb:Nb:Mo=8:10.5:5.5$, $8:11:5$, $8:11.5:4.5$, $8:12:4$, $8:12.5:3.5$, $8:13:3$ и $Rb:Ta:Mo=8:11:5$. Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смесь выдерживали в течение суток при температурах 500–550°C в воздушной атмосфере.



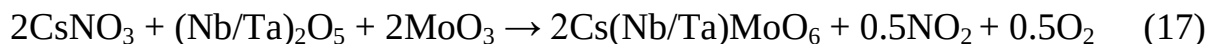
Выращивание монокристаллов проводили методом из раствора в расплаве, в качестве флюса использовали трехкратный избыток молибдата рубидия $Rb_2Mo_3O_{10}$, полученного из нитрата рубидия ($RbNO_3$, х. ч.) и оксида молибдена (MoO_3 , х. ч.) по реакции (16).



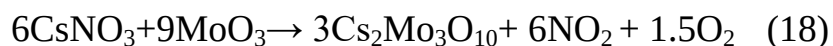
Стехиометрическую смесь выдерживали в течение суток при 550°C, а после охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1°C/ч.

Получение $CsNbMoO_6$, $CsTaMoO_6$. Синтез поликристаллических образцов проводили твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использовали

нитрат цезия (CsNO_3 , х. ч.), оксиды ниобия и тантала (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.) в стехиометрическом количестве. Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Полученную смесь прокаливали в течение суток при температурах 700-750°C (реакция (17)).



Выращивание монокристаллов CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 проводили методом из раствора в расплаве трехкратного избытка молибдата цезия $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (реакция (18)) без использования затравочных кристаллов [14]. В качестве исходных реактивов использовали нитрат цезия (CsNO_3 , х. ч.), оксиды ниобия и тантала (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.), мольное соотношение составляло $\text{Cs:Nb(Ta):Mo}=3:0.2:4$.

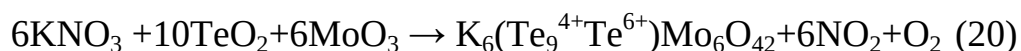


Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Рост кристаллов проводили в муфельной печи при температуре 700-750°C в течение 15 часов, далее печь с тиглем охлаждали со скоростью 1°C/ч до комнатной температуры. Полученные кристаллы $\text{CsB}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb, Ta}$) отделяли от флюса путем кипячения в 10 % растворе NaHCO_3 и промывали дистиллированной водой. Изображение полученных монокристаллов в оптическом микроскопе на примере состава CsNbMoO_6 приведено на рисунке 12 а.

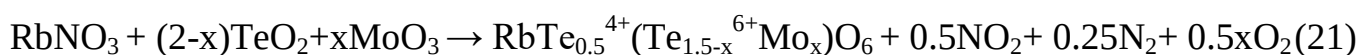
Получение $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$. Выращивание монокристаллов проводили методом спонтанной кристаллизации по реакции (19). Стехиометрическую смесь $\text{Na:Te:Mo}=2:3:1$ исходных реактивов нитрат натрия (NaNO_3 , х. ч.), оксид теллура (TeO_2 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.) измельчали в агатовой ступке, а затем выдерживали в платиновом тигле в муфельной печи при температуре 600°C в течение 7 часов. Далее смесь нагревали до 750°C и выдерживали в течение 3 часов. Полученный расплав охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1°C/мин (рисунок 12 б).



Получение $K_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$. Выращивание монокристаллов проводили методом спонтанной кристаллизации по реакции (20) (рисунок 12 в). Стехиометрическую смесь K:Te:Mo = 6:10:6 исходных реактивов нитрата калия (KNO_3 , х. ч.), оксидов теллура (TeO_2 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.) измельчали в агатовой ступке, а затем выдерживали в платиновом тигле в муфельной печи при температуре 600°C в течение 2 часов. Полученную рентгеноаморфную фазу повторно перетирали и выдерживали в течение 2 дней при температуре 390°C .

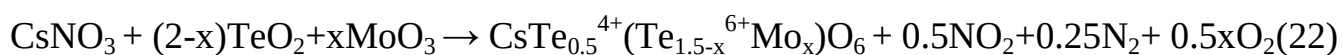


Получение $\text{RbTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$). Выращивание монокристаллов проводили методом спонтанной кристаллизации по реакции (21). В качестве исходных реактивов использовали нитрат рубидия (RbNO_3 , х. ч.), оксиды теллура (TeO_2 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.), мольное соотношение составляло Rb:Te:Mo=1:1.5:0.5, 1:1.25:0.75.

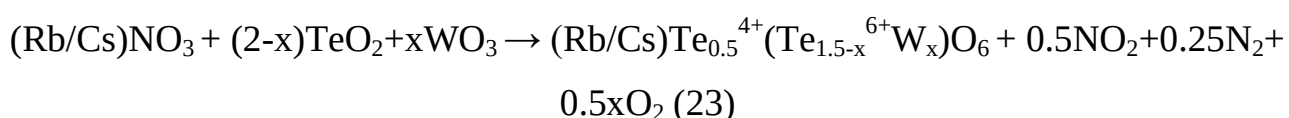


Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смеси выдерживали в течение 4 часов при температуре 750°C , затем охлаждали до температуры 350°C и выдерживали при ней 7 суток в воздушной атмосфере. Из расплава вырастали монокристаллы. Изображение полученных монокристаллов в оптическом микроскопе на примере состава $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ приведено на рисунке 12 г. Порошковые образцы получали при помощи перетирания полученных монокристаллов.

Получение $\text{CsTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$). Выращивание монокристаллов проводили методом спонтанной кристаллизации по реакции (22). В качестве исходных реактивов использовали нитрат цезия (CsNO_3 , х. ч.), оксиды теллура (TeO_2 , х. ч.) и молибдена (MoO_3 , х. ч.), мольное соотношение составляло Cs:Te:Mo=1:1.125:0.875, 1:1:1, 1:0.94:1.06. Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смеси выдерживали в течение 10 часов при температуре 750°C в воздушной атмосфере, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Получались монокристаллы октаэдрической формы.



Получение $\text{RbTe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0.13-0.5$). Синтез соединений проводили твердофазным методом по реакции (23). В качестве исходных реактивов использовали нитрат цезия и рубидия (RbNO_3 , CsNO_3 , х. ч.), оксиды теллура (TeO_2 , х. ч.) и вольфрама (WO_3 , х. ч.), мольные соотношения составляли $\text{Cs}:\text{Te}:\text{Mo}=8:14:2$, $8:13:3$, $8:12:4$ и $\text{Rb}:\text{Te}:\text{Mo}=8:14:2$, $8:13:3$, $8:12:4$, $8:11:5$. Реактивы измельчали в агатовой ступке, а затем помещали в платиновый тигель. Смесь выдерживали в течение суток при температуре 700°C , затем резко охлаждали до комнатной. На поверхности расплавов кристаллизовались монокристаллы.



Изображение полученных монокристаллов в оптическом микроскопе на примере состава $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$ приведено на рисунке 12 д. Порошковые образцы получали при помощи перетирания полученных монокристаллов.

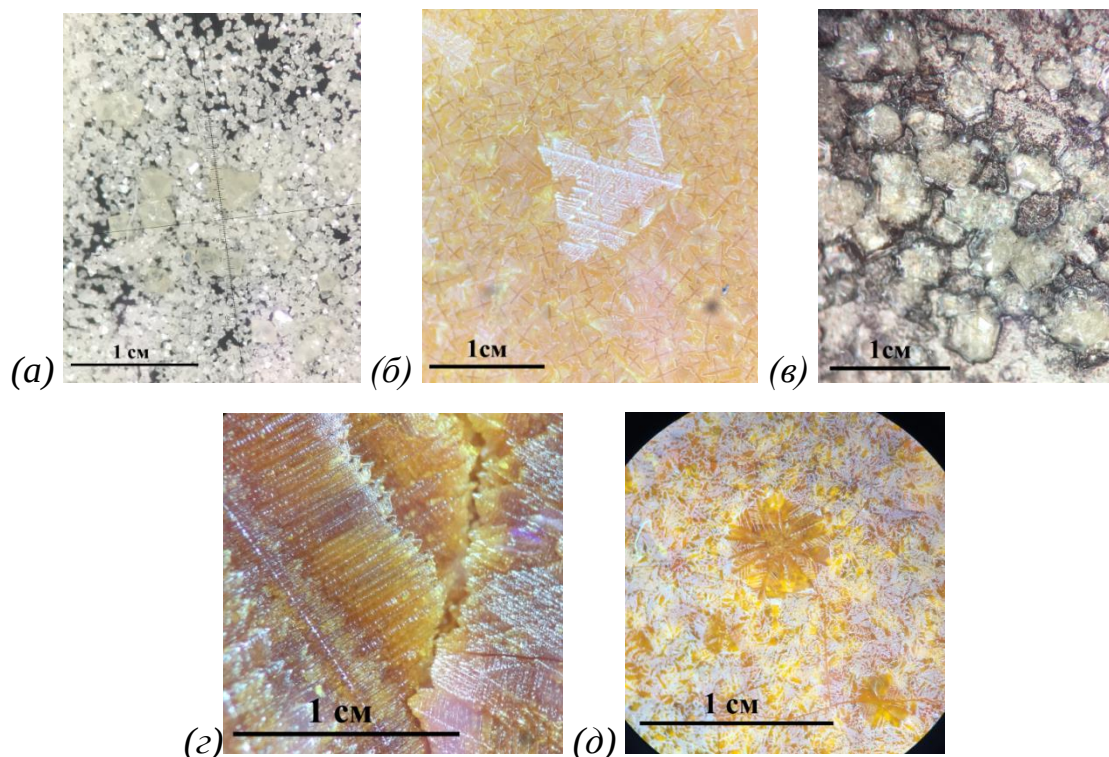


Рисунок 12. Фотографии выращенных монокристаллов CsNbMoO_6 (а), $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ (б), $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ (в), $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (г), $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$ (д), полученные при помощи оптического микроскопа.

2.3 Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса

Определение степеней окисления элементов в образцах $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD (ИФТТ, Черногловка). Область анализа для образца составляла $300 \times 700 \text{ мкм}^2$. Глубина анализа поверхности – до 2 нм. В качестве источника излучения использовалась монохроматизированная линия $\text{Al K}\alpha = 1486.6 \text{ эВ}$ (12 кВ и 5мА). Для минимизации процессов зарядки поверхности образца, спектры снимались с использованием нейтрализатора.

Исследование при помощи электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для определения ионов молибдена в степени окисления 5^+ в образцах $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ проводили на спектрометре Bruker EMX-plus 10/12 X-band при комнатной температуре.

Определение степеней окисления элементов в образцах $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$ и валентной зоны всех полученных соединений ($\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.78}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6) проводили методом РФЭС на вакуумном комплексе Omicron Multiprobe RM с источником излучения $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 эВ, 15 кВ и 20мА) (ННГУ, Нижний Новгород). Давление в камере при исследовании было не более 10^{-10} мбар, что гарантировало чистую поверхность. Диаметр анализируемой поверхности спрессованных в таблетки образцов составлял 3-4 мм, диаметр таблеток составлял 1.5-2 см. Корректировку положения линий элементов во всех случаях проводили по линии углерода C 1s (285эВ).

Положение уровня валентной зоны материала E_v было определено линейным приближением края полосы валентной зоны из спектра РФЭС. Сдвиг в результате статической зарядки поверхности учитывали нормировкой на углерод C1s (285 эВ), при определении положения валентной зоны нулевое значение спектра было отнесено к уровню Ферми Ni. Начало полосы валентной зоны

соответствует краю линии поглощения O_{2p} , суммированному с работой выхода электрона из никеля (4.84 эВ).

2.4 Метод растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа

Микрофотографии образцов были получены методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с диаметром пучка электронов около 5 нм и током зонда ниже 0.5 нА. Исследование топографии поверхности образцов проводили с использованием низкоэнергетичных вторичных электронов и отраженных электронов. Исследование элементного состава образцов проводили с помощью рентгеновского микрозондового анализа (РМА) с детектором X-Max^N 20 (Oxford Instruments).

2.5 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый методы анализа

РСА исследование кристаллов $K_6(Te_9^{4+}Te^{6+})Mo_6O_{42}$ ($0.2 \times 0.2 \times 0.1$ мм³), $RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.75}^{6+}Mo_{0.75})O_6$ ($0.2 \times 0.1 \times 0.1$ мм³), $RbTe_{0.5}^{4+}(Te^{6+}W_{0.5}^{6+})O_6$ ($0.299 \times 0.166 \times 0.075$ мм³), $CsTe_{0.5}^{4+}(Te_{1.125}^{6+}W_{0.375}^{6+})O_6$ ($0.22 \times 0.2 \times 0.13$ мм³), $CsNbMoO_6$ ($0.1 \times 0.07 \times 0.008$ мм³) и $CsTaMoO_6$ ($0.2 \times 0.15 \times 0.15$ мм³) было проведено на дифрактометре Agilent Xcalibur Eos (излучение MoK_{α} с $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100$ К, графитовый монохроматор, область углов $\theta = 3.390\text{--}32.223^\circ$). Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов [78]. Учёт поглощения произведён с помощью программы SCALE3 ABSPACK (пакет CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.35.19). Уточнение структуры проведено с использованием программного комплекса SHELXTL v. 6.10 [79].

РСА исследование монокристаллов $Na_{1.5}Te_2Mo_{0.5}O_{6.25}$ ($0.09 \times 0.05 \times 0.02$ мм³) и $CsTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.5}^{6+}Mo)O_6$ ($0.4 \times 0.2 \times 0.05$ мм³) было проведено на дифрактометре Bruker D8 Quest (излучение MoK_{α} с $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100$ К, графитовый монохроматор), соответственно. Структуры решены прямым методом [78] и уточнены методом наименьших квадратов по $|F|_{hkl}^2$ с использованием SHELX [79]. Программа SADABS 2016/2 использовалась для корректировки поглощения [80].

Полученным структурам присвоены номера CSD базы данных Inorganic Crystal Structure Database: no. 1908682 ($\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$), 1908681 ($\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$), 1887559 ($\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$), 1887558 ($\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$), 1974408 ($\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$), 1974407 ($\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$), 2005966 (CsNbMoO_6) и 431021 (CsTaMoO_6).

Фазовое исследование порошковых образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемку производили в режиме Fixed Time, размеры щелей составляли DS 0.5, SS 2, RS 0.3, время выдержки в каждой точке 10 с, шаг 0.024 2θ . Полученные образцы являются монофазными без примесей. Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программы Toras 3 [81]. Для описания профиля пиков применяли модифицированную функцию псевдо-Войта. Исходное положение атомов для уточнения структурных и кристаллографических параметров задавали на основании известных литературных данных по аналогам. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления определяемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов. Исследования высокотемпературной рентгенографии проводили с использованием высокотемпературной приставки Shimadzu в диапазоне температур 30-800 $^{\circ}\text{C}$.

2.6 Исследование генерации второй гармоники

Измерение спектра генерации второй гармоники полученными кристаллами выполняли с помощью установки, включающей лазер Nd:YAG LQ 115 (СоларЛС, Беларусь) с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, высокосветосильный монохроматор ML 44 (СоларЛС, Беларусь), а также систему регистрации, включающей ФЭУ, усилитель сигнала, блок сбора и оцифровки данных, компьютер. Измерение спектра вторичного излучения, возбуждаемого в образце, проводили в спектральном диапазоне 530 – 534 нм, на дифракционной решетке 1200 штрихов/мм и шириной щелей 10 мкм. Излучение второй гармоники с длиной волны 532 нм (зеленый свет) регистрировали по схеме «на отражение». В качестве эталона использовали порошковые образцы KDP (KH_2PO_4) и LiNbO_3 . Перед экспериментом все

образцы перетирали агатовой ступке и спрессовывали в таблетки под давлением 15МПа.

Измерение интенсивности генерации второй гармоники в зависимости от температуры проводили по схеме «на отражение» при помощи лазера Mira Optima 900-D фирмы “Coherent” с акусто-оптическим модулятором PulseSwitch для длин волн 749–902 нм. Образцы в виде порошков размещались на поверхности покровного стекла толщиной 0.17мм диаметром 3 мм. Пучок фокусировался на образцах линзой в пятно диаметром примерно 0.5–0.7 мм. Регистрацию сигнала проводили с помощью ФЭУ Hamamatsu H7844 с Пельтье-холодильником, предусилитель SR445A, счетчик фотонов SR440 (Stanford Research Systems). Температурный интервал нагрева образцов составил от 273 К до 673 К. Экспериментальная схема по регистрации ГВГ изображена на рисунке 13.

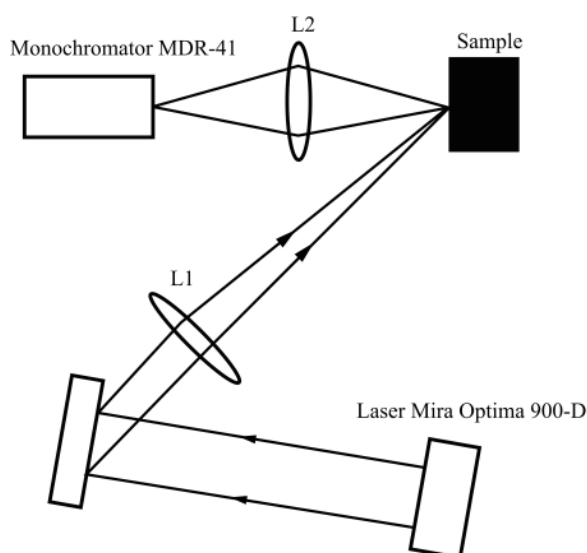


Рисунок 13. Схема установки для измерения сигнала генерации второй гармоники

Для изучения второй гармоники за основу принимается выражение, определяющее коэффициент трансформации первичной волны во вторичную на плоскопараллельной пластинке [82, 83]:

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{2\mu_0^{3/2}\epsilon_0^{1/2}\omega^2[(d_{2\omega})^2]I^2}{n^3} \cdot \frac{P_{\omega}}{S} \cdot \frac{\left[\sin\left(\frac{\Delta kl}{2}\right)\right]^2}{\left(\frac{\Delta kl}{2}\right)^2}, \quad (24)$$

где n – средний показатель преломления кристалла на исходной (n_ω) и удвоенной ($n_{2\omega}$) частотах; $d_{2\omega}$ – эффективное значение нелинейной восприимчивости второго порядка; $P_{2\omega}$ и P_ω – мощности вторичной и исходной волны соответственно; μ_0 и ϵ_0 – магнитная и электрическая постоянные; ω – частота исходного излучения; S и l – площадь светового пучка и толщина пластинки соответственно; $\Delta k = \frac{2\omega}{c(n_\omega - n_{2\omega})}$.

Исходные допущения: каждое зерно кристаллического порошка – кубик с ребром l и является случайной величиной с некоторым приемлемым законом распределения; коэффициент трансформации первичной волны во вторичную на каждом из таких кубиков примем равным коэффициенту трансформации на плоскопараллельной пластинке; представим расположение кубических зерен в порошке как систему, состоящую из нескольких слоев, в каждом из которых существует разброс зерен по размерам, волна внутри каждого слоя распространяется таким образом, что свет из одного зерна в другое не проходит, излучение лазера падает нормально к граням первого слоя [84].

Поэтому, для оценки нелинейной восприимчивости второго порядка можно использовать приближенное выражение:

$$\frac{P_{2\omega}}{P_\omega} = K\chi^{(2)2}, \quad (25)$$

где K – величина, определяемая экспериментально, и зависит от свойств кристалла и геометрии установки. При измерениях образцов в одинаковых условиях ее можно приблизительно считать константой.

Или, если записать его в другом виде [85]

$$I_{2\omega} = \alpha I_\omega^2 \chi^{(2)2} \quad (26)$$

где α – коэффициент, определяемый свойствами материала и эксперимента; $I_\omega, I_{2\omega}$ – интенсивность падающего и удвоенного излучения; $\chi^{(2)}$ – нелинейная восприимчивость 2-го порядка.

Так как условия эксперимента были одинаковы для полученных соединений и для эталонов, то интенсивности исходного лазерного пучка и геометрические факторы можно считать равными. Тогда выражение будет выглядеть так:

$$\frac{(I_{2\omega})_i}{(I_{2\omega})_{\text{эталон}}} = \frac{\chi_i^{(2)2}}{\chi_{\text{эталон}}^{(2)2}} = \chi_{\text{отн}}^{(2)2} \quad (27)$$

где i – синтезированный образец.

В качестве величины, которая характеризовала бы интенсивность второй гармоники образца, использовалась площадь под кривой $I_{2\omega}(\lambda(t))$. Площадь фигуры, заключенной под кривой, рассчитывалась методом трапеций (криволинейную трапецию разбивали на n прямоугольных трапеций, находили их площади и суммировали):

$$S = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_{2\omega}(\lambda(t)), \chi_{\text{отн}}^{(2)} = \sqrt{\frac{S_i}{S_{\text{эталон}}}} \quad (28)$$

2.7 Исследование термических свойств

Исследование термической устойчивости всех полученных образцов $\text{AM}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6-y}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$, $M = \text{Nb}, \text{Ta}$) и $\text{ATe}^{4+}_{0.5}(\text{M}_x\text{Te}^{6+}_{1.5-x})\text{O}_6$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $M = \text{W}, \text{Mo}$) выполняли методом термогравиметрии, дифференциально термического анализа (ДТА) с помощью синхронного термического анализатора DTG-60H фирмы Shimadzu. Образцы помещали в тигель из корунда, измерение проводили в диапазоне температур от 30 до 1000°C (скорость нагрева 5°/мин).

Исследование фазовых переходов образцов CsM^VMoO_6 ($M^V = \text{Nb}, \text{Ta}$) выполняли методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в атмосфере аргона в диапазоне от 298 до 823 K (скорость нагрева 5 K/мин). Образец помещался в тигель из корунда, для одного образца проводили 3 измерения, включающие нагрев и охлаждение, для подтверждения эффекта.

2.8 Исследование спектров поглощения

Измерение спектров пропускания поликристаллических образцов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ проводили с помощью оптической схемы,

включающей в себя ртутную лампу – источник излучения (1-3.5 эВ), монохроматор, фокусирующую линзу, фильтр, а также Si- и Ge-детекторы. Образец в виде тонкой спрессованной таблетки диаметром 1.5-2 см и толщиной 0.5-0.8 мм помещали перпендикулярно падающему пучку непосредственно перед детектором.

Спектры отражения образцов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 измеряли при помощи спектрофотометра Carry 5000 (Varian) в диапазоне длин волн 200-3000 нм с шагом 1 нм и временем экспозиции 1 мм. Диаметр входного отверстия - 1 мм.

Кристаллические полупроводники характеризуются резким краем полосы фундаментального поглощения (так называемый «хвост Урбаха» или область Урбаха, рисунок 14).

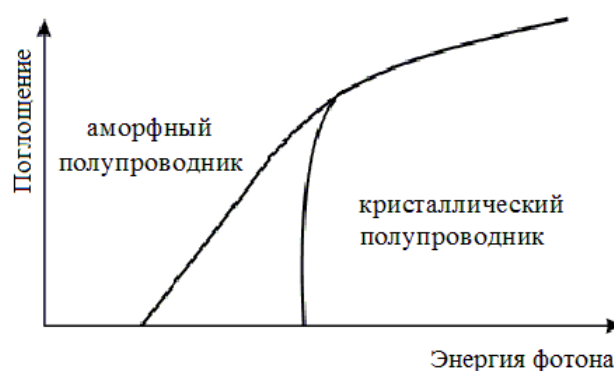


Рисунок 14. Форма края полосы фундаментального поглощения кристаллического полупроводника.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны кристаллических полупроводников обычно используется метод Тауца [86]. Приближение Тауца для определения ширины запрещенной зоны (E_g):

$$(\alpha h\nu)^n = C'(h\nu - E_g) \quad (29)$$

где α - коэффициент поглощения материала, λ - длина волны, h - постоянная планка, C' - коэффициент пропорциональности (константа), ν - частота падающего света, n - показатель степени, который подбирается эмпирически

(принимается равным 2 для прямозонных полупроводников, 0.5 - для непрямоzonных).

На графике $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ или $(\alpha)^n = f(h\nu)$ выделяется линейный участок, который экстраполируется до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения соответствует величине E_g .

Величина коэффициента поглощения α может быть вычислена из спектра поглощения или отражения соответственно:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln A \quad (30)$$

$$\alpha = \frac{K}{d} \ln \left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R - R_{min}} \right) \quad (31)$$

где d – толщина образца (см), A – степень поглощения, R – степень отражения, K – коэффициент пропорциональности.

3. Результаты и их обсуждение

Как было показано в разделе 1 «Литературный обзор» фазы со структурой β -пирохлора AM_2O_6 традиционно принято представлять в виде трехмерного каркаса, построенного из октаэдров $[M_2O_6]$, в пустотах которого располагаются катионы A^+ . Это связано со строением и составом объектов, которые были получены и исследовались до недавнего времени: $AM^V M^{VI} O_6$ и $AM^{IV}_{0.5} M^{VI}_{1.5} O_6$ (куб. син., пр.гр. $Fd\bar{3}m$). Однако исследования последних лет в мире и в нашей научной группе показывают, что могут образовываться соединения со структурой β -пирохлора, имеющие более сложный элементный состав в позиции М (AM_2O_6) или некубическую сингонию.

Выбор объектов данного диссертационного исследования $A^I M^V_x Mo_{2-x} O_{6-y}$ ($A^I = Rb, Cs, M^V = Nb, Ta$) и $A^I Te^{IV}_{0.5} (M^{VI}_x Te^{VI}_{1.5-x}) O_6$ ($A^I = Na, K, Rb, Cs, M^{VI} = W, Mo$) был сделан с целью как расширить круг известных неорганических соединений, так и заведомо создать искаженные структуры β -пирохлоров. Такие сочетания атомов в позиции М (AM_2O_6) позволяют сохранить структурный тип β -пирохлора, однако соединения будут располагаться на границах областей уже известных фаз с таким структурным типом (таблица 6). Исследования данной диссертационной работы были проведены в рамках отмеченной области $AX_{0.5+m} Z_{1.5-m} O_{6-y}$ на обобщенной тройной диаграмме (рисунок 15), где точка с соотношением $A:X:Z=1:1:1$ отвечает структуре типичного дефектного β -пирохлора $AX^V Z^{VI} O_6$.

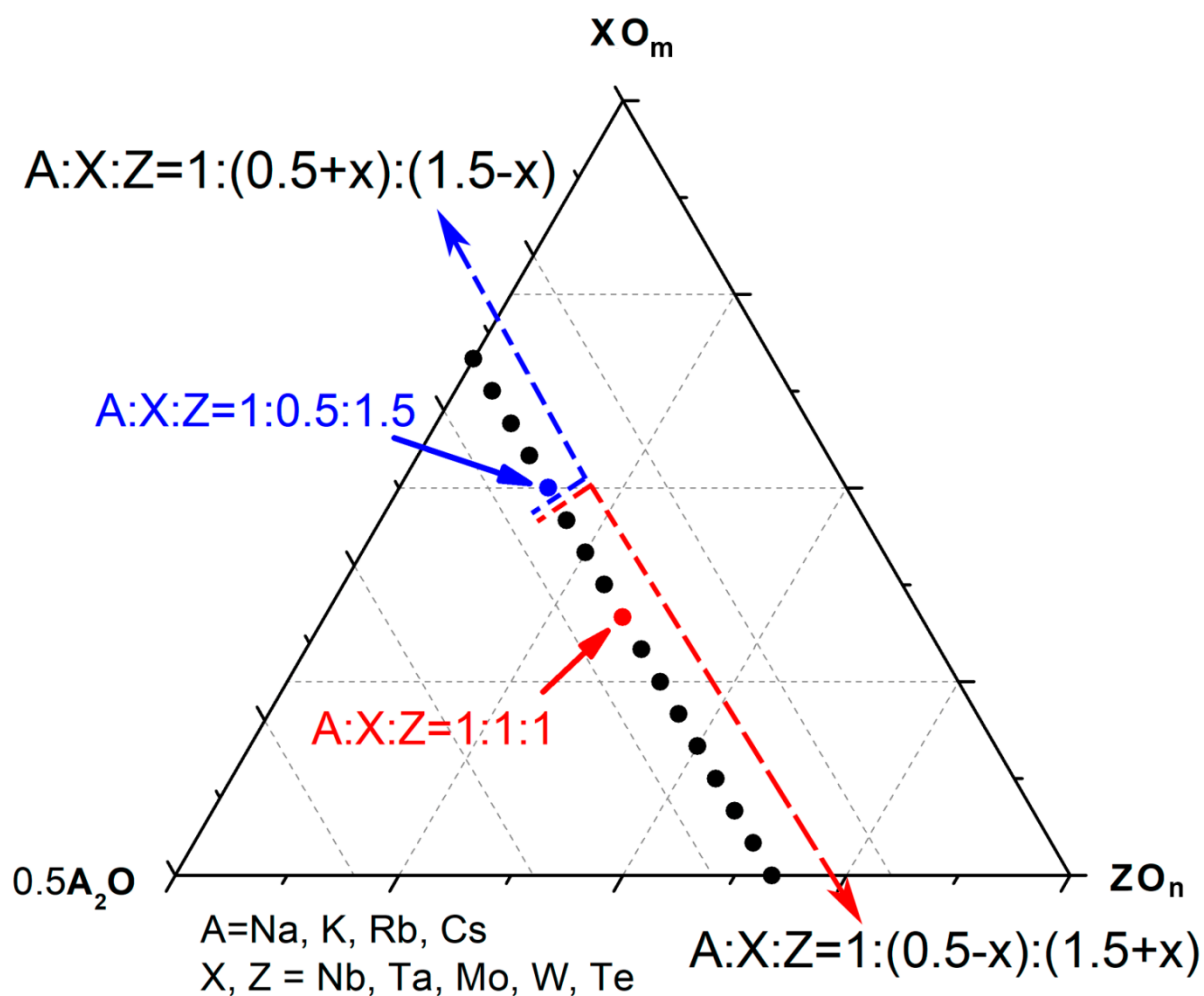


Рисунок 15. Обобщенная тройная диаграмма системы $0.5A_2O-XO_m-ZO_n$.

В сводной таблице 7 приведены обобщенные результаты поиска фаз со структурой β -пирохлора в выбранных системах.

Как и ожидалось, фазы со структурой β -пирохлора в случае всех выбранных сочетаний катионов в позиции М (AM_2O_6) преимущественно формируются с крупными атомами Rb и Cs, которые лучше стабилизируют октаэдрический каркас. Кроме того, выбор сочетаний катионов на границах устойчивости структурного типа привел к тому, что многие полученные фазы характеризуются или измененной стехиометрией, или измененной симметрией, о чем подробно будет изложено в следующих разделах.

Таблица 7. Обобщенные результаты синтеза по поиску фаз со структурой β -пирохлора в выбранных системах.

A^I M	Na	K	Rb	Cs
Te-Mo	$Na_{1.5}Te_2Mo_{0.5}O_{6.25}$ (фаза β -пирохлора не образуется)	$K_6(Te_9^{4+}Te^{6+})Mo_6O_{42}$ (фаза β -пирохлора не образуется)	фаза кубического β -пирохлора с измененной стехиометрией	фаза кубического β -пирохлора с измененной стехиометрией
Te-W	фаза β -пирохлора не образуется	фаза β -пирохлора не образуется	фаза кубического β -пирохлора с измененной стехиометрией	фаза кубического β -пирохлора с измененной стехиометрией
Nb-Mo	фаза β -пирохлора не образуется	фаза β -пирохлора не образуется	фаза некубического β -пирохлора с измененной стехиометрией	фаза кубического β -пирохлора
Ta-Mo	фаза β -пирохлора не образуется	фаза β -пирохлора не образуется	фаза кубического β -пирохлора с измененной стехиометрией	фаза кубического β -пирохлора

Фазы со структурами β -пирохлора с катионами Na или K не были обнаружены ни в одном из выбранных сочетаний катионов в позиции M. Это может быть связано с тем, что размер полости, который определяется атомами октаэдрического каркаса структуры, для атома Na или K слишком велик ($r(Na^+) = 1.02 \text{ \AA}$, $r(K^+) = 1.38 \text{ \AA}$). Кроме того, при твердофазном методе синтеза соединений со структурой β -пирохлора большое значение для образования фазы играет поляризующая способность атома в позиции A. Так, например, твердофазным методом синтеза не были получены калиевые аналоги соединений $A^I M^V MoO_6$ ($A = Rb, Cs$, $M^V = Nb, Ta$) [44] при этом с помощью реакции ионного обмена были получены аналоги соединений $A^I M^V WO_6$ ($A^I = K, Rb, Cs$, $M^V = Nb, Sb, Ta$) содержание атомы Li и Na [21].

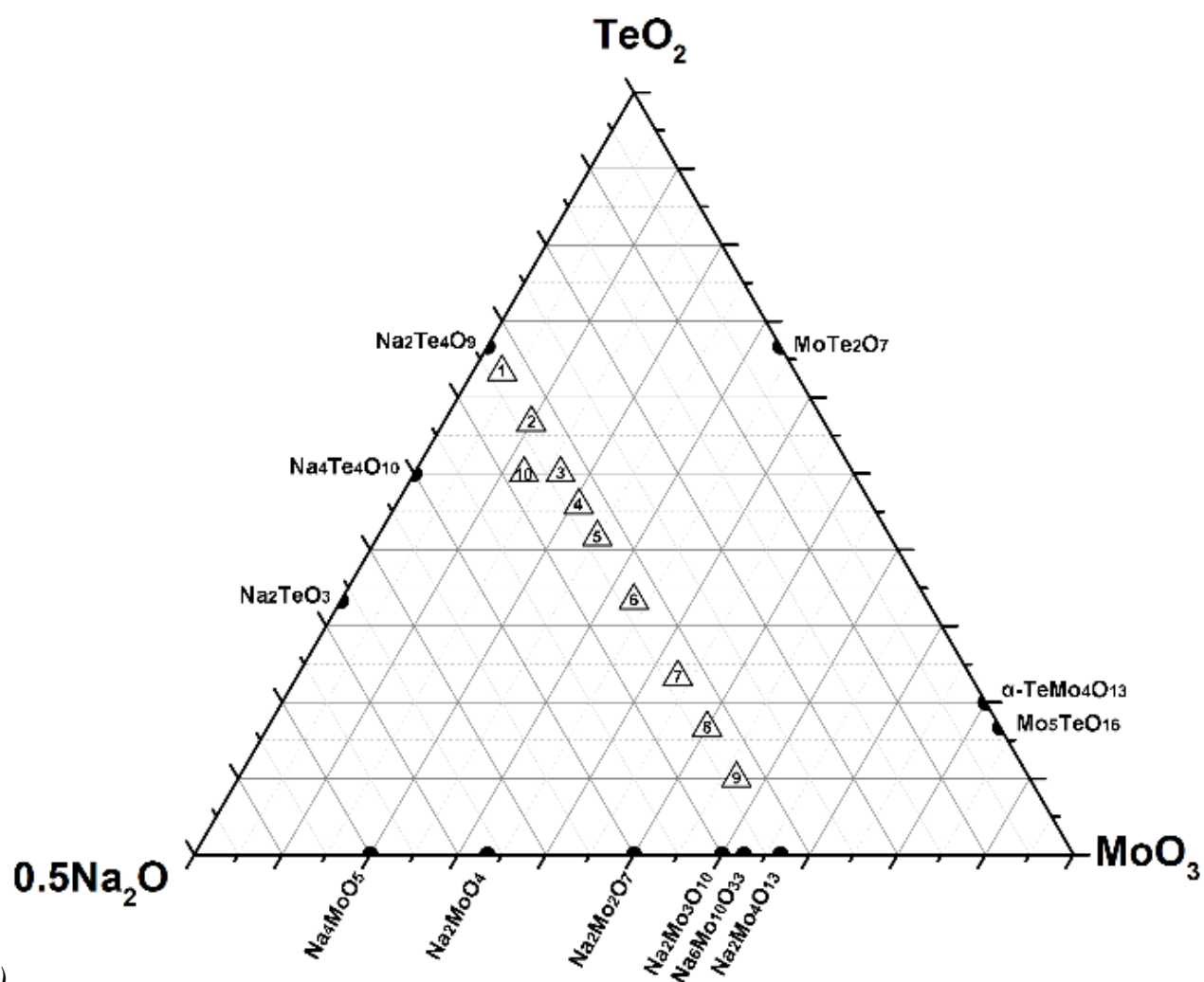
Однако, в ряду составов $A^I\text{Te}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($A^I = \text{Na}, \text{K}$) $x=0-1$ твердофазным методом синтеза вблизи области формирования структуры β -пирохлора были обнаружены новые тройные соединения. Исследование их структуры и особенностей показало, что они содержат элементы подобия структуре β -пирохлора.

3.1 Фазообразование в области $A^I\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

Исследование области $A^I\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ показало возможность формирования соединений со структурой β -пирохлора в ряду твердых растворов $\text{RbTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) и $\text{CsTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$) методом твердофазного синтеза. Аналогичные синтезы в области $A^I\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}$, привели к обнаружению новых тройных соединений $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ и $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$, формирующихся вблизи области β -пирохлора, однако не принадлежащие к данному структурному типу.

3.1.1 $A^I\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}$

В системе $A^I\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}$, мы обнаружили два новых соединения $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ и $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$, формирующихся вблизи области β -пирохлора и имеющие структурные сходства с ними [87]. На рисунке 16 показаны системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-(\text{TeO}_2/\text{TeO}_3)-\text{MoO}_3$. Все исследованные составы с идентификацией фаз приведены в таблице 8, 9, бинарные системы в таблицы не включены. Из литературных данных известно, что в системе $\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$ существует три соединения: MoTe_2O_7 , $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$, $\alpha\text{-TeMo}_4\text{O}_{13}$ [88]. В системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$: $\text{Na}_4\text{Te}_4\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, Na_2TeO_3 , $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, K_2TeO_3 , $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ [89-94]. При этом в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$: Na_4MoO_5 , Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$, $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, K_2MoO_4 , $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Mo}_8\text{O}_{16}$, $\text{K}_2\text{Mo}_7\text{O}_{20}$, $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{K}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ [95-104].



(a)

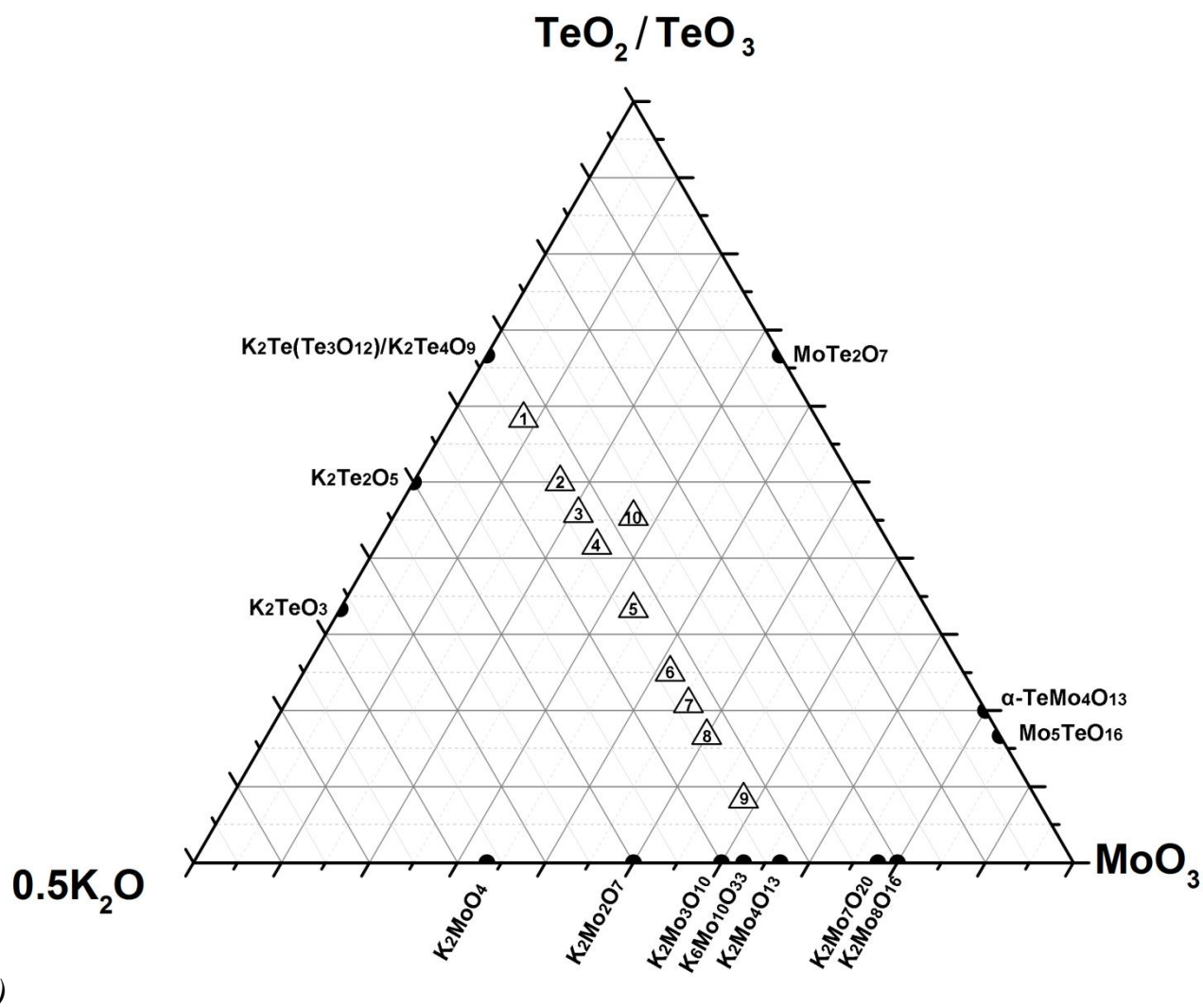


Рисунок 16. Фазовые диаграммы $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$ (a) и $\text{K}_2\text{O}-(\text{TeO}_2/\text{TeO}_3)-\text{MoO}_3$ (б).

Тройные соединения $\text{Na}_2\text{MoTe}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Te}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{K}_4\text{Mo}_6\text{Te}_2\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ были обнаружены ранее [92, 105-107]. Однако эти фазы не были зафиксированы в наших экспериментах из-за разных условий синтеза. Соединения $\text{Na}_2\text{MoTe}_4\text{O}_{12}$, $\text{K}_4\text{Mo}_6\text{Te}_2\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ получаются гидротермальным способом синтеза, а $\text{Na}_2\text{Te}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ образуется при использовании других исходных реагентов.

Таблица 8. Фазовая идентификация для различных составов в тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$.

№.	Мольное соотношение $0.5\text{Na}_2\text{O}:\text{TeO}_2:\text{MoO}_3$ в исходное смеси	Идентификация фазы
1	8:15.2:0.8	$\text{TeO}_2 + \text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 + \text{MoO}_2$
2	8:13.6:2.4	$\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ + аморфная фаза
3	8:12:4 (2:3:1)	монокристаллы $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ + аморфная фаза
4	8:11:5	$\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ + аморфная фаза
5	8:10:6	$\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ + аморфная фаза
6	8:8:8 (1:1:1)	$\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ + аморфная фаза
7	8:5.6:10.4	аморфная фаза
8	8:4:12 (2:1:3)	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ + аморфная фаза
9	8:2.4:13.6	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ + аморфная фаза
10	3:4:1	$\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$

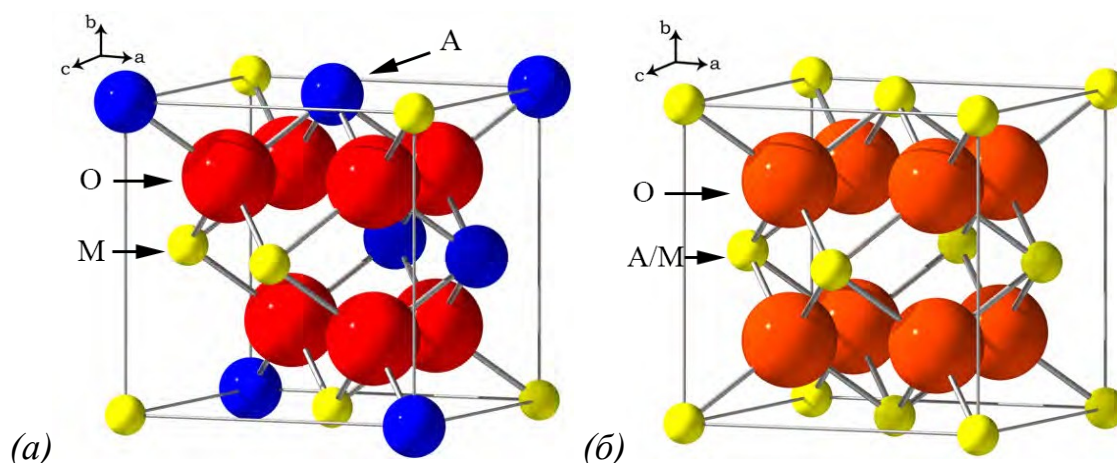
Кристаллы тройного соединения $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ были обнаружены в точке 3 (таблица 8) с примесями аморфной фазы. Элементный и структурный анализы показали, что соединение имеет состав $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$. Синтез в точке 10 (таблица 8) позволил получить его практически без примесей.

Обнаруженное соединение относится к фазе «анионного стекла» $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$. Оно характеризуется дальним порядком по катионной подрешетке и ближним порядком по анионной подрешетке (рисунок 17) [108-110]. Вероятно, атомы Na^+ слишком малы для полостей октаэдрического каркаса структуры β -пирохлора, поэтому при твердофазном методе синтеза из расплава образование данной структуры не происходит.

Однако, найденное соединение $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ принадлежит к структурному типу флюорита (катионная подрешетка располагается в кристаллографических позициях кристаллического типа флюорита), который структурно близок типу β -пирохлора. Кроме того, образованию именно такой фазы способствует избыток оксида теллура TeO_2 , который в одной из модификаций $\delta\text{-TeO}_2$ (куб. син., пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.691 \text{ \AA}$, $Z = 4$) также характеризуется структурой «анионного стекла» [111]. Результаты РСА для $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ представлены в таблице 11, координаты атомов в таблице 9.

Таблица 9. Координаты атомов и тепловые параметры $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$.

Атом	Заселенность	Кратность, позиция Вайкоффа	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Na	0.375	4 a	0	0	0	0.045(1)
Te	0.5	4 a	0	0	0	0.051(1)
Mo	0.125	4 a	0	0	0	0.036(1)
O	0.78125	8 c	0.75	0.75	0.75	0.122(1)

**Рисунок 17.** Фрагмент кристаллической структуры β -пироклора AM_2O_6 (a) и элементарная ячейка флюорита $(\text{A/M})\text{O}_2$ (б).

В системе $\text{K}_2\text{O}-(\text{TeO}_2/\text{TeO}_3)-\text{MoO}_3$ фаза нового соединения $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ с примесной аморфной фазой была зафиксирована в результате синтеза в точке 5 (таблица 10). Однако синтез в точке 10 (таблица 10) приводит к формированию чистой фазы $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$.

Таблица 10. Фазовая идентификация для различных составов в тройной системе $\text{K}_2\text{O}-(\text{TeO}_2/\text{TeO}_3)-\text{MoO}_3$.

№.	Мольное соотношение $0.5\text{K}_2\text{O}:$ $\text{TeO}_2:\text{MoO}_3$ в исходной смеси	Идентификация фазы
1	8:14:2	аморфная фаза
2	8:12:4 (2:3:1)	$\text{K}_2\text{Te}^{4+}(\text{Te}_3^{6+}\text{O}_{12}) + \text{TeO}_2 +$ неизвестная фаза
3	8:11:5	$\text{K}_2\text{Te}^{4+}(\text{Te}_3^{6+}\text{O}_{12}) + \text{TeO}_2 +$ $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42} +$ аморфная фаза

4	8:10:6	$\text{TeO}_2 + \text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42} +$ аморфная фаза
5	8:8:8 (1:1:1)	монокристаллы $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42} +$ аморфная фаза
6	8:6:10	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} +$ аморфная фаза
7	8:5:11	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} +$ аморфная фаза
8	8:4:12 (2:1:3)	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + \text{TeO}_2$
9	8:2:14	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} +$ аморфная фаза
10	6:10:6	$\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$

В случае тройной системы $\text{K}_2\text{O}-(\text{TeO}_2/\text{TeO}_3)-\text{MoO}_3$ фазы «анионного стекла» обнаружены не были. Это говорит о том, что размер атомов K^+ уже не подходит для стабилизации фазы «анионного стекла» с флюоритоподобной структурой на основе $\delta\text{-TeO}_2$ оксида теллура. Одновременно с этим, размер катионов калия, по-видимому, недостаточен, чтобы стабилизировать структуру октаэдрического $[\text{Te}/\text{MoO}_6]$ каркаса β -пирохлора при синтезе твердофазным методом. Кристаллическая структура нового соединения $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ была установлена методом РСА (таблица 11, 12).

Таблица 11. Данные РСА для $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ и $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$.

Формула	$\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$	$\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$
М, г/моль	465.65	459.71
Сингония, пр.гр., Z	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 1	Тригональная, $P\bar{3}$, 1
a, Å	5.4087 (3)	12.0074 (1) 7.8979(1)
Объем V, Å ³	158.23(2)	986.14(2)
Рассчитанная плотность d_{calc} , г/см ³	4.887	4.645
Поглощение μ , мм ⁻¹	10.273	9.863
θ_{max} , deg	38.812	32.223
F(000)	206	1222
Область съемки	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -9 \leq l \leq 9$	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -11 \leq l \leq 11$
Количество измеренных рефлексов/независимых	1245 / 40	30345 / 1919
S (F^2)	1.232	1.202

R [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0814, wR ₂ = 0.2188	R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0711
R (все данные)	R ₁ = 0.0814, wR ₂ = 0.2188	R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0711
Наибольшая и наименьшая электронная плотность, e ⁻ /Å ³	2.132/-3.400	2.191/-6.706

Таблица 12. Координаты атомов и тепловые параметры K₆(Te₉⁴⁺Te⁶⁺)Mo₆O₄₂.

Атом	Заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z	U _{экв} , Å ²
Te(1)	1	6 g	0.1674(1)	0.3276(1)	-0.0736(1)	0.05(8)
Te(2)	1	2 d	0.3333	0.6667	0.1581(1)	0.03(1)
Te(3)	0.5	2c	0	0	0.2136(2)	0.10(1)
Te(4)	0.5	2c	0	0	0.4218(2)	0.23(1)
Mo(1)	1	6 g	0.4768(1)	0.4878(1)	0.2042(1)	0.03(1)
K	1	6 g	0.3492(1)	0.1828(1)	0.5793(2)	0.11(1)
O(1)	1	6 g	0.2768(4)	0.4234(4)	0.1004(5)	0.06(1)
O(2)	1	6 g	0.4276(4)	0.6113(4)	0.2932(5)	0.05(1)
O(3)	1	6 g	0.4036(4)	0.3698(4)	0.3548(5)	0.07(1)
O(4)	1	6 g	0.6370(4)	0.5734(4)	0.2694(5)	0.08(1)
O(5)	1	6 g	0.4796(4)	0.3869(4)	0.0269(5)	0.05(1)
O(6)	1	6 g	0.0237(4)	0.2181(4)	0.0723(6)	0.09(1)
O(7)	1	6 g	-0.0373(5)	-0.1450(5)	0.3466(6)	0.016(1)

Соединение K₆(Te₉⁴⁺Te⁶⁺)Mo₆O₄₂ имеет слоистую структуру (рисунок 18). Слои из кислородных полиэдров атомов Те- и Мо- являются стабильным структурным блоком. Близкий по строению структурный фрагмент ранее был описан только в соединении (NH₄)₆Mo₈Te₈O₄₃•H₂O [112]. Полиэдры [Te(1)O₄] связаны друг с другом через атомы кислорода. Группы из шести таких полиэдров образуют шестичленное кольцо с полостью внутри. Между собой отдельные кольца связаны через два октаэдра молибдена [Mo(1)O₆]. Октаэдры [Te(3)O₆] и [Te(4)O₆] располагаются над шестичленными кольцами из [Te(1)O₄], где три кислорода O(6) полиэдра [Te(3)O₆] являются общими с группой [Te(1)O₄], а три кислорода полиэдра [Te(4)O₆] входят в координационную сферу иона K⁺.

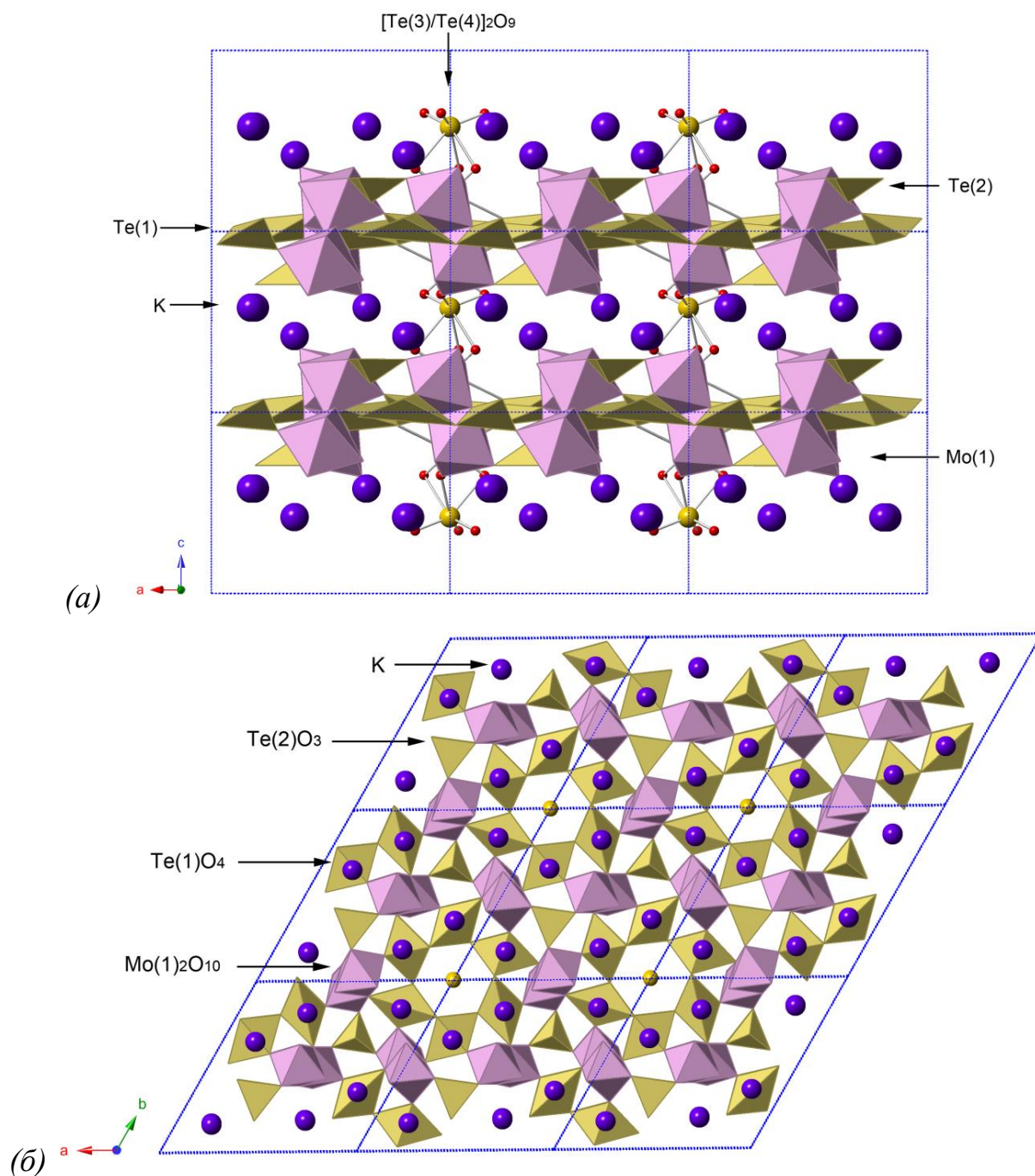


Рисунок 18. Элементарная ячейка $K_6(Te_9^{4+}Te^{6+})Mo_6O_{42}$: вид вдоль оси b (a) и вид вдоль оси c (б).

Соединение $(NH_4)_6Mo_8Te_8O_{43} \cdot H_2O$ также построено из аналогичных $(Mo_8Te_8O_{43})^{6-}$ слоев, но шестичленные кольца в нем содержат дискретные анионы $(Mo_2O_7)^{2-}$ вместо октаэдров $[Te(3)/Te(4)O_9]$. Поэтому нами были предприняты попытки расшифровать структуру соединения $K_6(Te_9^{4+}Te^{6+})Mo_6O_{42}$, используя в качестве модели структуру $(NH_4)_6Mo_8Te_8O_{43} \cdot H_2O$, но полученные результаты

уточнения были неудовлетворительными. Соединение $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{Te}_8\text{O}_{43}\cdot\text{H}_2\text{O}$ получено гидротермальными методом синтеза, условия которого гораздо мягче, чем при твердофазном синтезе $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ в избытке расплава оксида теллура. Именно этот факт, оказывает основное влияние на образование групп $[\text{Te}(3)\text{O}_6]$ и $[\text{Te}(4)\text{O}_6]$, которые формируются внутри шестичленных колец $[\text{Te}(1)\text{O}_4]_6$.

3.1.2 $\text{A}^{\text{I}}\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $\text{A}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$

Исследование рядов твердых растворов $\text{A}^{\text{I}}\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $\text{A}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$, в системах $0.5(\text{Rb},\text{Cs})_2\text{O}-(\text{TeO}_2/\text{TeO}_3)-\text{MoO}_3$ показало, что фазы со структурой β -пирохлора при твердофазном методе синтеза образуются в пределах $x=0.5-0.75$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ и $x=0.875-1.06$ для $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$. В тройных системах оксидов $0.5(\text{Rb},\text{Cs})_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$ ранее уже были получены и описаны тройные соединения $\text{Rb}_4\text{Mo}_6\text{Te}_2\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{TeMo}_3\text{O}_{12}$ [106, 113]. Они не принадлежат к структурному типу β -пирохлора, и все атомы теллура в них имеют степень окисления $4+$. Данные фазы были обнаружены нами во время проведения синтезов при $x \sim 1.5$.

На рисунке 19 показаны рентгенограммы полученных составов в рядах твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$). В области $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ при $x>1.06$ ряд твердых растворов заканчивается, и в интервале $1.06<x<1.5$ образуется аморфная фаза, а в случае $x<0.875$ появляются рефлексы примесных фаз. Аналогичные превращения происходят в ряду твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$), который смещен в область, обогащенную теллуром.

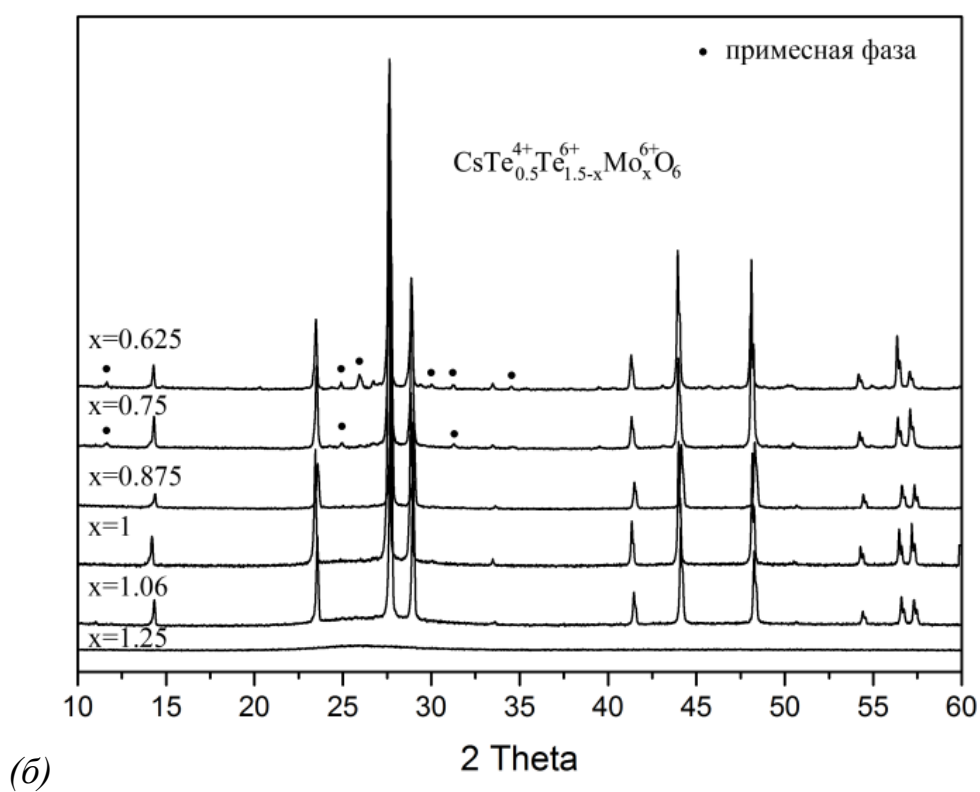
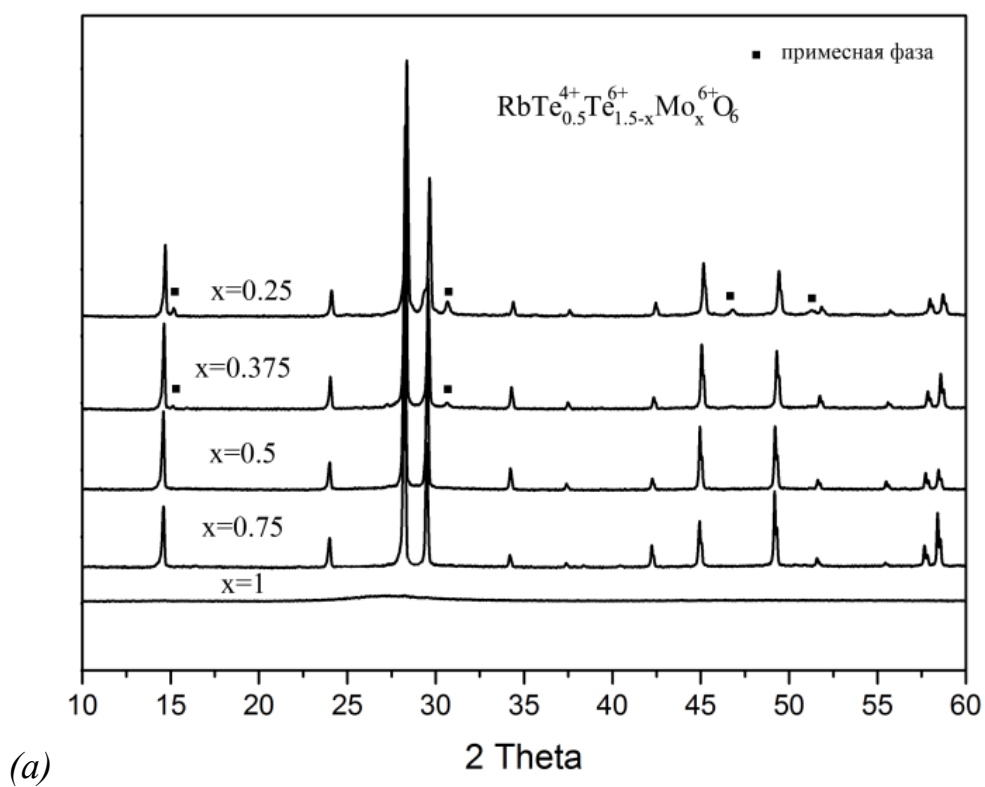


Рисунок 19. Рентгенограммы твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) (a) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$) (б).

Индицирование рентгенограмм полученных порошков в рядах твердых растворов $\text{ATe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) показывают слабую тенденцию увеличения параметра ячейки с увеличением количества Mo^{6+} в структуре (рисунок 20). Значения степеней ковалентности связей $\text{Te}-\text{O}$ ($f_c(\text{Te}-\text{O})=0.638$) и $\text{Mo}-\text{O}$ ($f_c(\text{Mo}-\text{O})=0.664$) [11] практически равны, что говорит о схожести типов химических связей, образованных этими атомами с кислородом. Следовательно, на изменение параметра ячейки более существенное влияние оказывает размер атомов. Таким образом, увеличение параметра элементарной ячейки в рядах твердых растворов $\text{ATe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) связано с тем, что более крупные атомы Mo^{6+} замещают менее крупные атомы Te^{6+} .

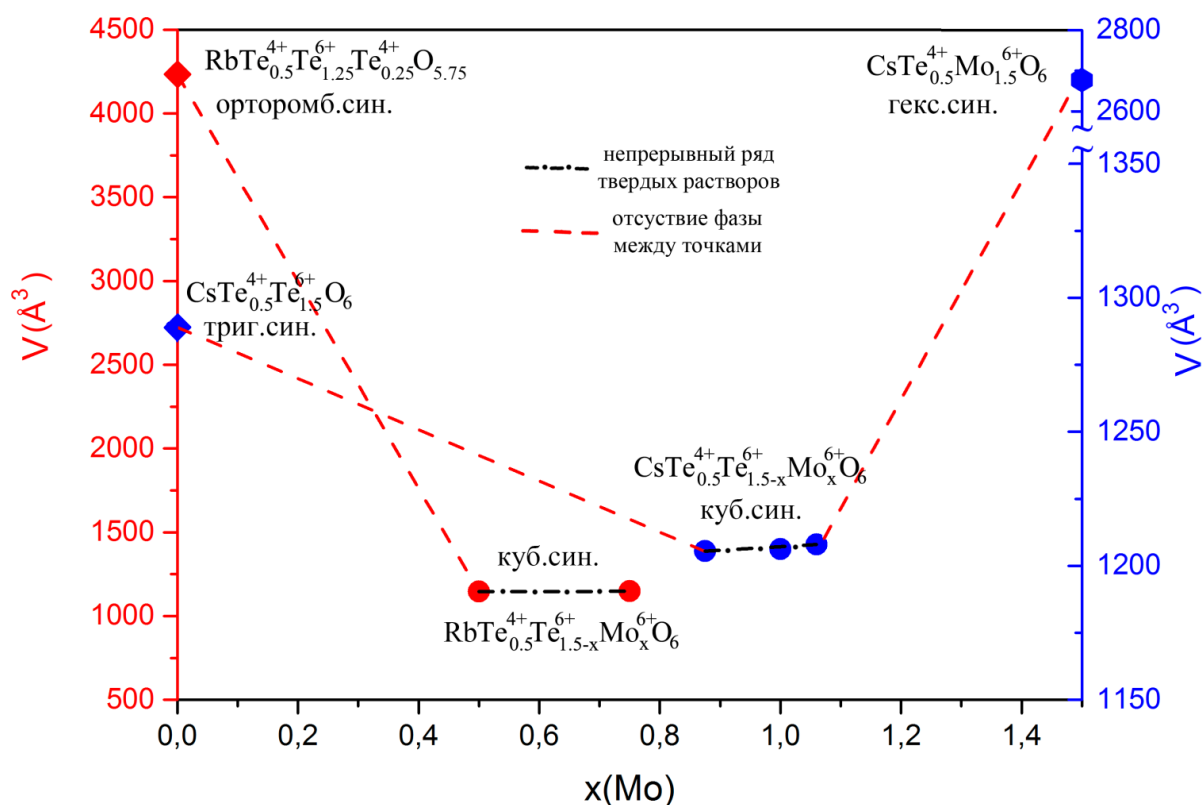
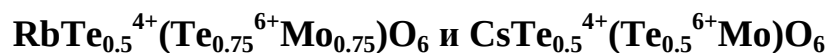


Рисунок 20. Изменение объема элементарной ячейки (в расчете на $Z=8$) в системе $\text{ATe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) в интервале $x=0-1.5$.

Пригодные для РСА монокристаллы соединений были выращены при определенном соотношении $\text{Te}:\text{Mo}$ (10:6 в системе $0.5\text{Rb}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$, 1:1 в системе $0.5\text{Cs}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{MoO}_3$), условия выращивания монокристаллов представлены в главе 2 «Экспериментальная часть».

3.1.3 Исследование кристаллической структуры соединений



Морфология и состав. Морфология полученных кристаллов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ представлена на рисунке 21 *а*.

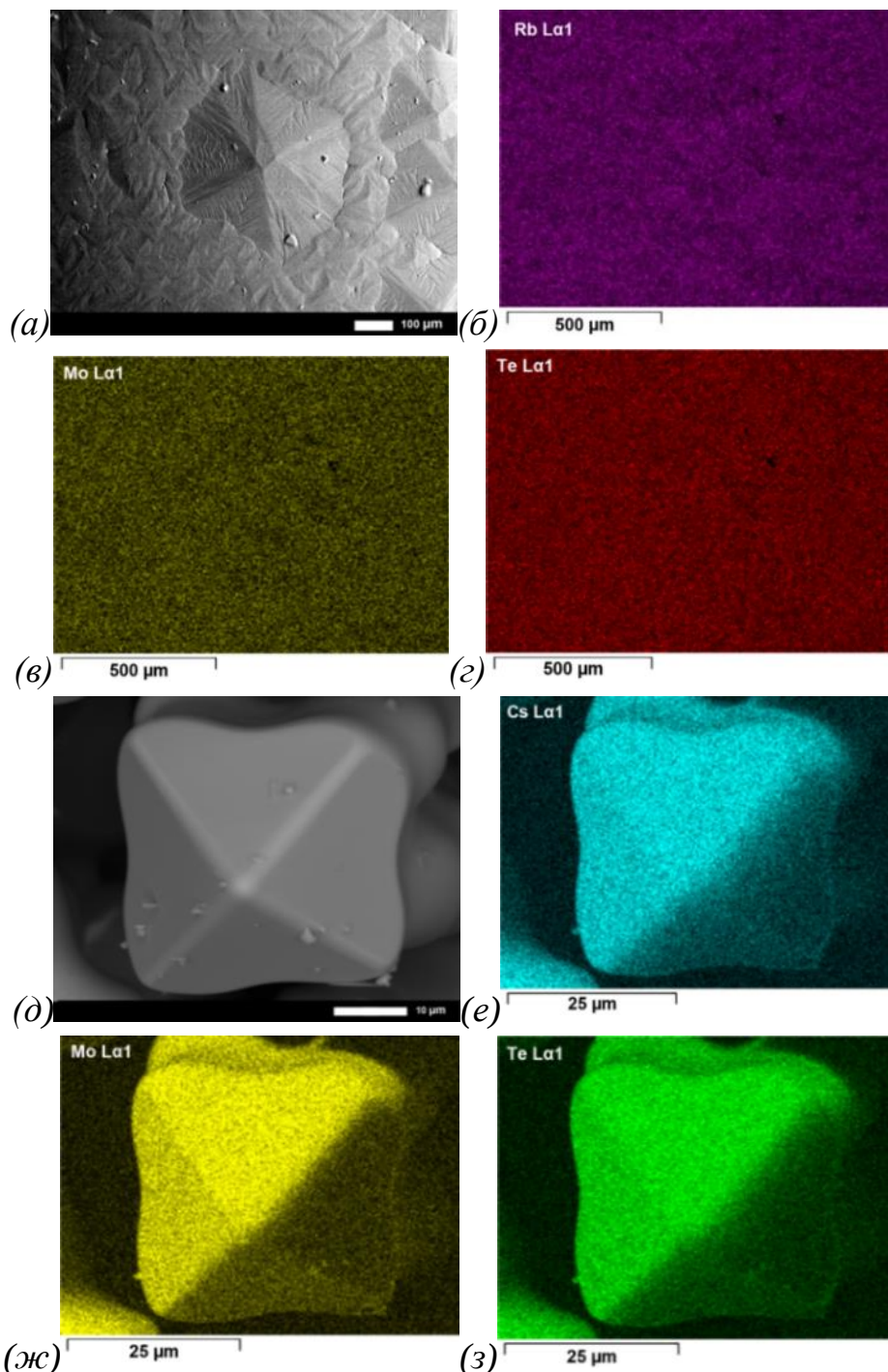


Рисунок 21. Изображения кристаллов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (*а*) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (*д*) и карты распределения элементов в монокристалле $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (*б, в, г*) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (*е, ж, з*), полученные методом РЭМ.

Из рисунка 21 *а* видно, что на поверхности застывшего расплава образуется выступающая шестиугольная пирамида. В случае используемых условий роста подобные пирамиды слабо выступают над поверхностью расплава, но качества таких образцов достаточно для проведения РСА. Средний диаметр пирамид $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ составляет ~ 150 мкм.

На рисунке 21 *д* показана морфология выращенных монокристаллов $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$. Видно, что они имеют октаэдрическую форму с выделенными ребрами и гладкими гранями, но в основном представляют собой сrostки монокристаллов через вершины октаэдров. Средний размер кристаллов $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ составляет ~ 30 мкм.

При помощи РМА были проанализированы полученные кристаллы, в том числе изображенные на рисунке 21 *а*, *д*, и все синтезированные порошковые образцы. Видно, что распределение элементов Rb, Cs, Te, Mo является однородным. Примесные фазы не были обнаружены в пределах чувствительности метода. Разная контрастность граней кристаллов $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ на карте распределения элементов на рисунке 21 *е*, *ж*, *з* связана с геометрическим расположением ЭДС-детектора. Измеренный состав в пределах погрешности ± 0.01 отвечает ожидаемому и представлен в таблице 13.

Таблица 13. Параметры ячейки и экспериментально измеренные составы твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$).

No.	Мольное соотношение $0.5\text{A}^{\text{I}}_2\text{O} : \text{TeO}_n : \text{MoO}_3$ ($\text{A}^{\text{I}}=\text{Rb}, \text{Cs}, n=2,3$) в исходной смеси	Состав, полученный экспериментально	Параметры элементарной ячейки, Å
1	Rb:Te:Mo=1:1.5:0.5	Rb:Te:Mo=1.00:1.45:0.55	10.462(4)
2	Rb:Te:Mo=1:1.25:0.75	Rb:Te:Mo=1.00:1.30:0.80	10.469(4)
3	Cs:Te:Mo=1:1.125:0.875	Cs:Te:Mo=1.00:1.13:0.864	10.643(4)
4	Cs:Te:Mo=1:1:1	Cs:Te:Mo=1.00:1.12:0.95	10.645(5)
5	Cs:Te:Mo=1:0.94:1.06	Cs:Te:Mo=1.00:1.07:0.99	10.651(4)

РФЭС и ЭПР исследование. Определение валентного состояния ионов теллура и молибдена было необходимо для уточнения химических формул соединений. Эти результаты будут использованы далее при описании кристаллических структур.

На рисунке 22 представлено разложение фотоэлектронной линии теллура $\text{Te}3d_{5/2}$ для образцов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$. Положения по энергии учитывались согласно литературным данным для подобных соединений: 575.7 ± 0.2 эВ для Te^{4+} и 576.4 ± 0.2 эВ для Te^{6+} [63, 114], химический сдвиг между состояниями 0.7 ± 0.1 эВ. Разложение линии теллура $\text{Te}3d_{5/2}$ по данным значениям энергий при контролируемой величине ширины пика на полувысоте и разности энергий между состояниями Te^{6+} и Te^{4+} , дает соотношение 42%/58% и $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ 51%/49% для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, соответственно. Полученные значения хорошо согласуются в пределах погрешности с результатами расчета электронейтральности элементарной ячейки по данным РСА: $\text{Rb}^+\text{Te}_{0.5}^{4+}\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75}^{6+}\text{O}_6^{2-}$ и $\text{Cs}^+\text{Te}_{0.5}^{4+}\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo}^{6+}\text{O}_6^{2-}$, где $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ 40%/60% и 50%/50% для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, соответственно

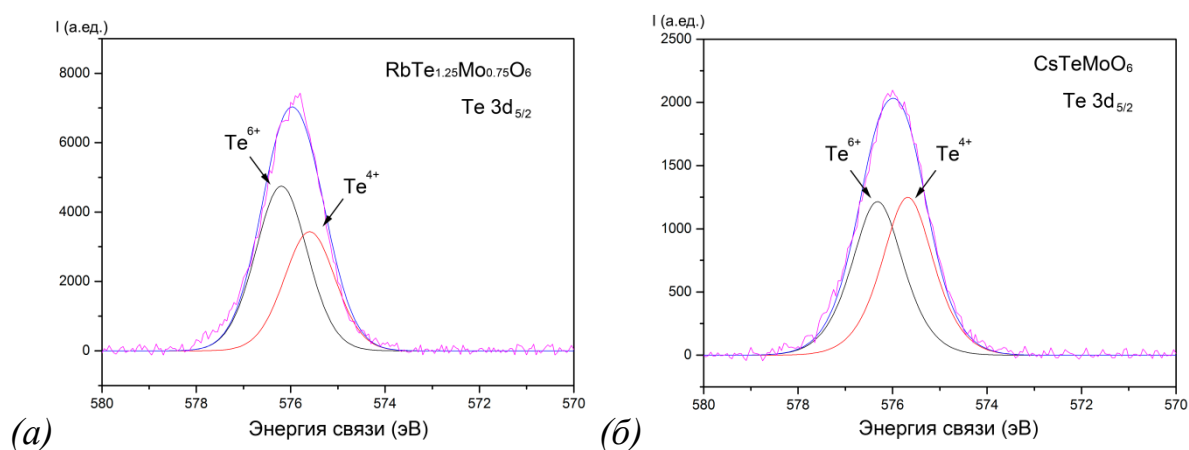


Рисунок 22. РФЭС спектры $\text{Te}3d_{5/2}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (а) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (б).

Также было определено валентное состояние ионов молибдена в полученных соединениях. Положение линии $\text{Mo}3d_{5/2}$ (~ 232.4 эВ) для соединений

$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (рисунок 23) указывает на валентное состояние молибдена Mo^{6+} [115]. Из рисунка 23 б также видно, что на линию $\text{Mo}3d_{5/2}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ частично накладывается линия рубидия $\text{Rb}3p$. Для более корректного разложения спектральных линий молибдена $\text{Mo}3d$ и рубидия $\text{Rb}3p$ были введены небольшие дополнительные дублеты с большими энергиями связи $\text{Mo}3d$ (~232.9 эВ) и рубидия $\text{Rb}3p$ (~238.9 эВ). Можно предположить, что это связано с частичным разложением гидрофильной рубидиевой соли и образованием на поверхности гидроксидных и оксидных соединений рубидия и молибдена.

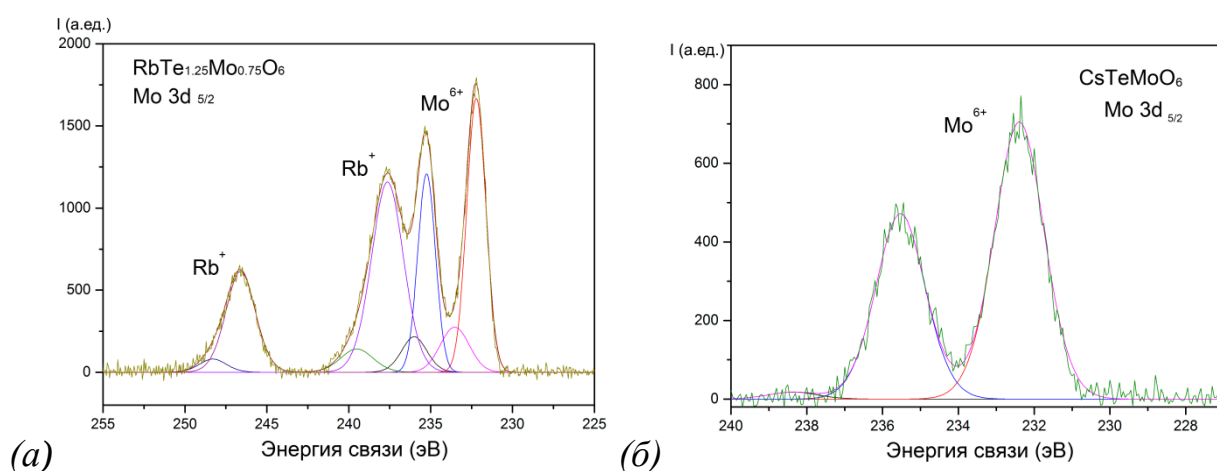


Рисунок 23. РФЭС спектры $\text{Mo}3d_{5/2}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (а) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (б).

Таким образом, метод РФЭС подтверждает качественное наличие обоих ионов теллура Te^{4+} и Te^{6+} , а также позволяет полуколичественно оценить их соотношение $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$. Кроме того, молибден в обоих соединениях представлен в виде иона Mo^{6+} , отсутствие ионов Mo^{5+} подтверждено методом ЭПР.

Кристаллическая структура. Структуры выращенных монокристаллов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ были исследованы методом РСА при температуре $T=100$ К. Согласно данным РСА (таблица 14) оба соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ принадлежат к кубической сингонии с пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Координаты атомов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ представлены в таблицах 15 и 16 соответственно.

Соединения являются структурными аналогами и принадлежат к структурному типу дефектного β -пирохлора.

Используя результаты РФЭС и ЭПР формулы соединений можно записать как: $\text{Rb}^+\text{Te}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75}^{6+})\text{O}_6^{2-}$ и $\text{Cs}^+\text{Te}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo}^{6+})\text{O}_6^{2-}$. Отсюда видно, что оба соединения имеют сходство со смешанным теллуридом цезия CsTe_2O_6 ($\text{CsTe}_{0.5}^{4+}\text{Te}_{1.5}^{6+}\text{O}_6$) со структурой β -пирохлора [37], где часть шестивалентного теллура замещена на молибден. Количество теллура Te^{4+} одинаково для обоих соединений и его отношение к общему количеству ионов M^{6+} равно 1:3. При этом для сохранения структурного типа β -пирохлора при переходе от соединения $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ к $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ происходит перераспределение атомов Te^{6+} и Mo^{6+} . Подобный способ стабилизации структуры β -пирохлора при переходе от соединений, содержащих атомы Cs, к соединениям, содержащим атомы Rb, наблюдается и в других рядах соединений CsNbMoO_6 – $\text{Rb}_8\text{Nb}_{11}\text{Mo}_5\text{O}_{46.5}$, CsTaMoO_6 – $\text{Rb}_8\text{Ta}_{12}\text{Mo}_4\text{O}_{46.5}$ или $\text{Cs}_8\text{V}_6\text{Te}_{10}\text{O}_{48.5}$ – $\text{Rb}_8\text{V}_7\text{Te}_9\text{O}_{48.5}$ [44].

Таблица 14. Данные РСА для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$.

Формула	$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$	$\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$
М, г/моль	412.93	452.45
Сингония, пр.гр., Z	Кубическая, $Fd\bar{3}m$, 8	Кубическая, $Fd\bar{3}m$, 8
a , Å	10.4421 (2)	10.5892 (5)
Объем V , Å ³	1138.58(7)	1187.38(17)
Рассчитанная плотность d_{calc} , г/см ³	4.818	5.062
Поглощение μ , мм ⁻¹	16.508	13.027
$F(000)$	1452	1576
θ_{max} , deg	32.113	42.418
Область съемки	-15 < h < 15, -14 < k < 15, -15 < l < 15	-19 < h < 19, -19 < k < 19, -19 < l < 19
Количество измеренных рефлексов/независимых	5529/122, $R_{\text{int}} = 0.2118$	6669/239, $R_{\text{int}} = 0.0637$
S (F^2)	1.171	1.130
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0705$, $wR_2 = 0.1992$	$R_1 = 0.0510$, $wR_2 = 0.1370$

R (все данные)	$R_1 = 0.0783$, $wR_2 = 0.2104$	$R_1 = 0.0573$, $wR_2 = 0.1414$
Наибольшая и наименьшая электронная плотность, $e^-/\text{\AA}^3$	0.623/-1.875	1.570/-1.244

Таблица 15. Координаты атомов и тепловые параметры $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$.

Атом	Позиция Вайкоффа	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Rb	8b	1	0.625	0.125	0.125	0.060(1)
Te	16c	0.625	0.5	0.5	0	0.093(1)
Mo	16c	0.375	0.5	0.5	0	0.051(1)
O(1)	48f	0.5	0.625	0.3990(20)	0.125	0.091(1)
O(2)	192i	0.125	0.4460(30)	0.3510(20)	0.0700(20)	0.060(1)

Таблица 16. Координаты атомов и тепловые параметры $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$.

Атом	Позиция Вайкоффа	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Cs	8b	1	0.625	0.125	0.125	0.039(1)
Te	16c	0.5	0.5	0.5	0	0.047(1)
Mo	16c	0.5	0.5	0.5	0	0.046(1)
O(1)	48f	0.5	0.625	0.4302(7)	0.125	0.090(1)
O(2)	192i	0.125	0.4772(9)	0.3800(8)	0.0686(7)	0.060(1)

Атомы Te и Mo в структурах $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ занимают одинаковые кристаллографические позиции 16c (рисунок 24) и распределены по ним статистически.

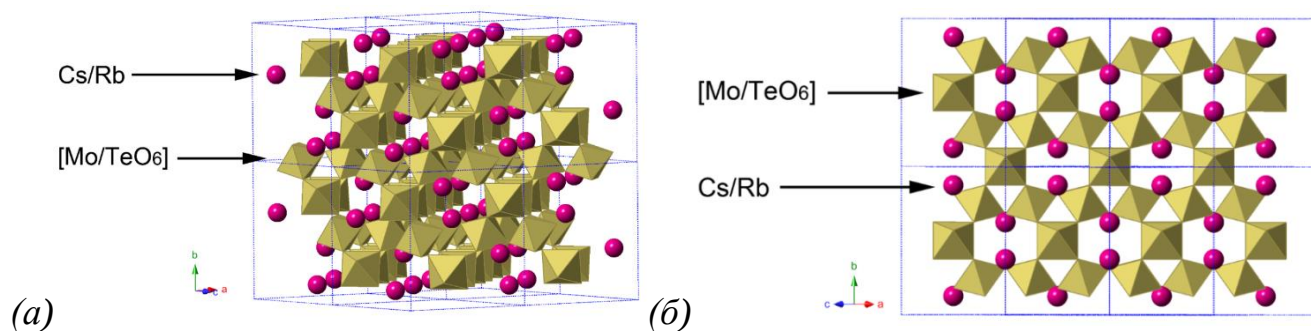


Рисунок 24. Элементарная ячейка кристаллов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (а), Rb/Cs -тоннели в кристаллической структуре (б).

В структурах обоих соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ кристаллографическая позиция 16с заселена атомами Te^{4+} на 25%, а атомами Mo^{6+} и Te^{6+} , соответственно, на 75%. Поэтому большая часть октаэдрического каркаса структуры построена из правильных октаэдров $[\text{Te}^{6+}/\text{Mo}^{6+}\text{O}(1)_6]$ с длиной химической связи $\text{Te}/\text{Mo} - \text{O}(1)$ 2.126(12) Å и 2.013(3) Å для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, соответственно. Способность атомов Mo^{6+} и Te^{6+} замещать друг друга в октаэдрическом окружении так, что в нем не возникают локальные искажения, объясняется тем, что значения радиусов Шеннона для атомов Mo^{6+} и Te^{6+} близки и составляют 0.59 Å и 0.56 Å соответственно [13]. Ионный радиус атома Te^{4+} значительно больше, чем у Mo^{6+} и Te^{6+} , и составляет 0.97 Å. Это приводит к возникновению геометрических напряжений кристаллической структуры в местах расположения крупного атома Te^{4+} . Несмотря на это, общего понижения симметрии всей структуры не происходит, а возможность атомов Te^{4+} занимать небольшое количество октаэдрических позиций в структуре β-пирохлора с сохранением пространственной группы $Fd\bar{3}m$ была ранее показана на примере соединения $\text{CsAl}_{1/3}\text{Te}_{5/3}\text{O}_6$, CsVTeO_5 [46, 63].

В полученных структурах локальные искажения приводят к тому, что часть типичного для кристаллической структуры β-пирохлора кислорода O(1) из частной позиции 48f смещается в общую кристаллографическую позицию 192i.

Заселенность позиций 48f атомами O(1) понижается до 50%, а заселенность позиций 192i атомами кислорода O(2) составляет 12.5%.

Детализированное изображение позиций, которые могут занимать атомы кислорода в соединениях $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, приведено на рисунке 25. Видно, что вблизи каждого атома кислорода O(1) расположены 4 позиции 192i, которые могут занимать атомы кислорода O(2). Для наглядности атомы O(1) соединены нами с ближайшими к ним атомами O(2) пунктирной линией.

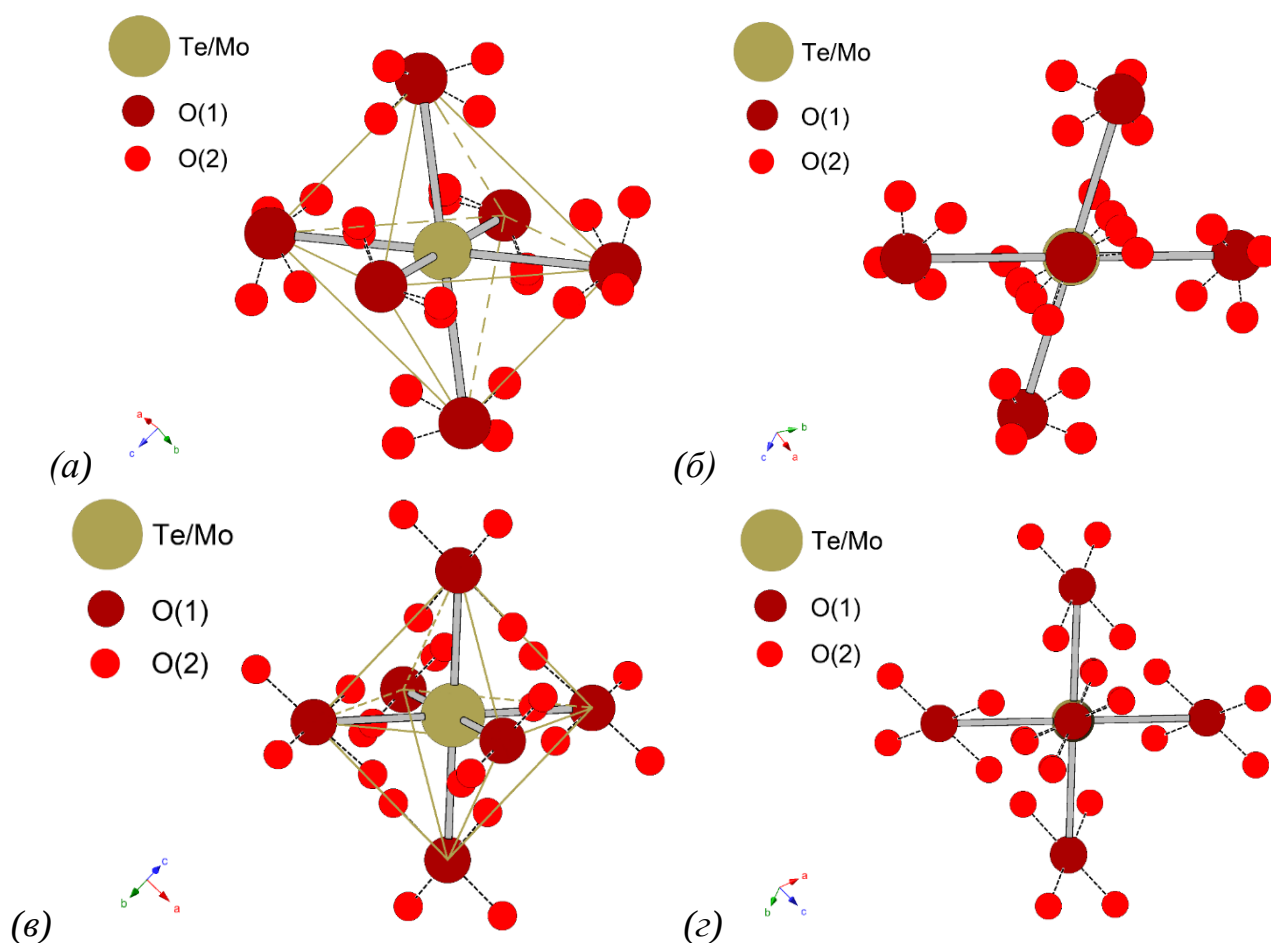


Рисунок 25. Координационные октаэдры $[\text{Te}/\text{MoO}_6]$ и их вид в плоскости экваториальных атомов кислорода в структурах $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (a, б) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (в, г).

Из четырёх возможных позиций атома O(2) две находятся ближе к атому Te/Mo относительно атома O(1), и длины химических связей Te/Mo – O(2)

составляют 1.81(3) Å и 1.483(9) Å для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ соответственно. Значение длины связи 1.483(9) Å для $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ значительно меньше суммы ионных радиусов Te, O и Mo, O. Если предположить, что атомы кислорода O(2) вероятностно могут занимать данную позицию, то это должно приводить к смещению атомов Te/Mo из центра октаэдрического координационного окружения. Смещение атомов Te/Mo из позиций 16c должно проявиться в увеличении их тепловых параметров, но этого не происходит: $U_{\text{экв}}(\text{Te}) \sim 0.047(1) \text{ Å}^2$ и $U_{\text{экв}}(\text{Mo}) \sim 0.046(1) \text{ Å}^2$, поэтому эти позиции, очевидно, не могут быть заселены. В случае структуры $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ тепловые параметры $U_{\text{экв}}(\text{Te}) \sim 0.093(1) \text{ Å}^2$ и $U_{\text{экв}}(\text{Mo}) \sim 0.051(1) \text{ Å}^2$ больше, чем аналогичные для соединения $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, поэтому можно допустить, что существует небольшое смещение атомов Te/Mo из центра октаэдра. Также значение укороченной связи Te/Mo-O составляет 1.81(3) Å, что не значительно меньше суммы ионных радиусов Te, O и Mo, O. Таким образом, вероятность заселения атомами кислорода O(2) позиции 192i на расстоянии 1.81(3) Å в случае соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ существует.

Две другие возможные позиции атома O(2) располагаются дальше от атома Te/Mo относительно атома O(1), и длины химических связей Te/Mo – O(2) равны 2.865(12) Å и 2.41(3) Å для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ соответственно. Данные удлиненные химические связи характерны для атома Te^{4+} , и, вероятно, такие позиции атома O(2) будут заселены полностью.

Октаэдрические полости трехмерного каркаса $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ заселены ионами Rb^+ и Cs^+ соответственно (рисунок 24). При этом длина химической связи для Rb-O меняется в интервале 2.86(2)–3.29(3) Å, а для связи Cs-O – 3.111(12)–3.7901(13) Å. Если оценить «размер» пространства, которое занимают атомы Rb и Cs в соединениях $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, через параметр d (длина связи Rb/Cs-O за вычетом ионного радиуса кислорода [116]), то окажется, что он

практически не зависит от щелочного элемента в соединении $d(\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6) \sim 1.88 \text{ \AA}$, $d(\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6) \sim 1.83 \text{ \AA}$.

Это говорит о том, что трехмерный каркас β -пирохлора, образованный связанными октаэдрами $[(\text{Te}/\text{Mo})\text{O}_6]$, достаточно жесткий, и размер полости, где располагаются щелочные элементы, практически не меняется при переходе от более крупного атома Cs к атому Rb с меньшим ионным радиусом. Это приводит к большей подвижности атома Rb и росту его теплового параметра: $U_{\text{экв}}(\text{Rb}) = 0.06(1) \text{ \AA}^2$ и $U_{\text{экв}}(\text{Cs}) = 0.039(1) \text{ \AA}^2$.

Аналогичная взаимосвязь была показана авторами [116] на примере соединений со структурой пирохлора $A^I\text{Os}_2\text{O}_6$ ($A^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). В жестком трехмерном каркасе из октаэдров $[\text{OsO}_6]$ размер полости, которую занимает щелочной атом, практически не меняется при переходе от Cs к K, тогда как величина теплового параметра для калия значительно больше, чем для цезия.

Для исследования физических свойств соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ использовались поликристаллические образцы, которые представляли собой перетертые в ступке полученные монокристаллы. Для подтверждения чистоты полученных порошков соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, они были проанализированы методом РФА.

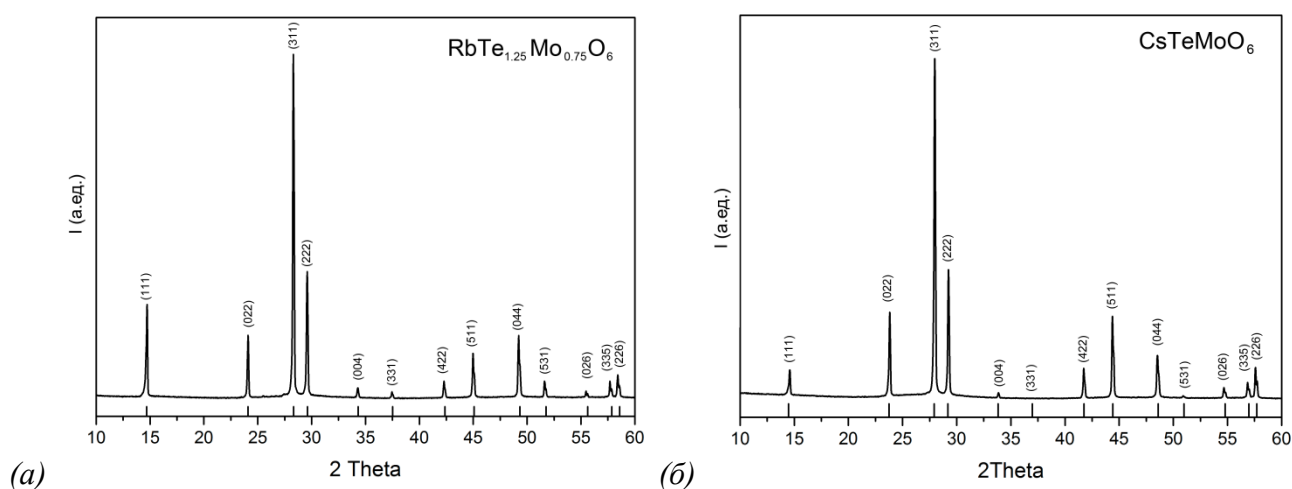


Рисунок 26. Результаты РФА для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (a) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (б)

Рентгенограммы соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ приведены на рисунке 26. Аналитическое индиферирование рентгенограмм порошкообразных образцов свидетельствует о полной структурной аналогии рассматриваемых образцов и принадлежности их к структурному типу β -пирохлора AM_2O_6 , пр.гр. $Fd\bar{3}m$, $Z=8$ [20]. Полученные из порошковой рентгенограммы значения межплоскостных расстояний d_{obs} сравнивались со значениями d_{calc} , рассчитанными из монокристаллических данных, приведенных выше (таблицы 8, 9, 10).

Термическая устойчивость. Кривые ДТА соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ представлены на рисунке 27 и имеют аналогичный вид. Потери массы у обоих соединений при нагревании от 30 до 700°C не происходит.

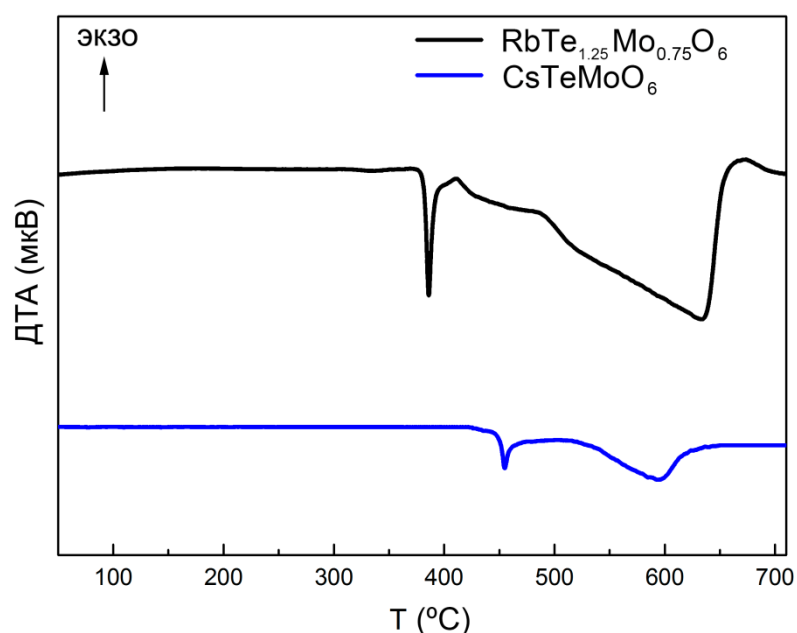


Рисунок 27. Результаты ДТА для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$.

На кривых ДТА нагревания каждого соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ наблюдаются по два эндотермических эффекта. Первый эффект соответствует температуре $T = 381^\circ\text{C}$ и $T = 449^\circ\text{C}$, а второй – $T = 466^\circ\text{C}$ и $T = 521^\circ\text{C}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, соответственно.

Исходя из данных ДТА и РФА соединение $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ в температурном диапазоне $T = 449\text{--}521^\circ\text{C}$ разлагается (рисунок 28 б). Это означает, что в этом интервале температур существует термодинамически более предпочтительная фаза, которая была определена как соединение $\text{Cs}_2\text{TeMo}_3\text{O}_{12}$ [113]. Фаза $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ также разлагается в температурном диапазоне $T = 381\text{--}466^\circ\text{C}$ (рисунок 28 а).

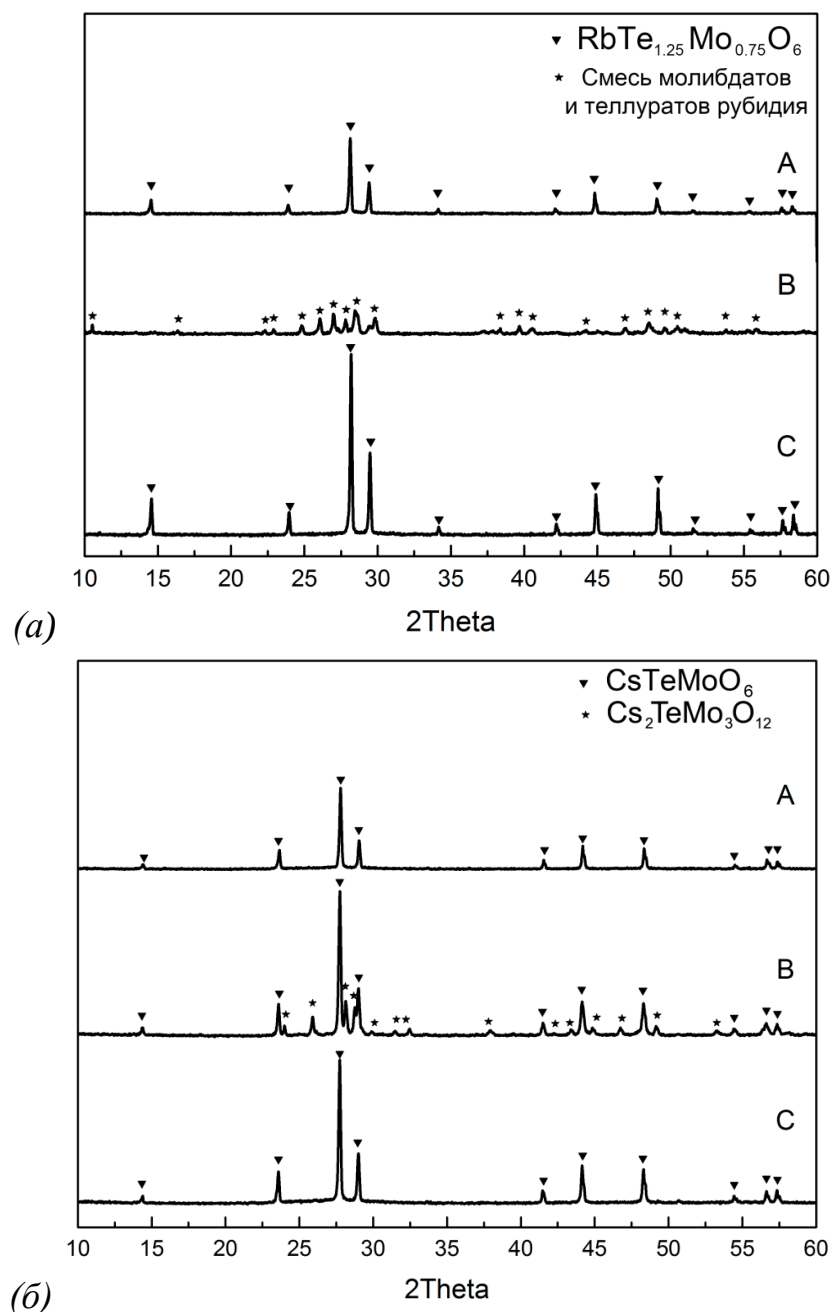


Рисунок 28. Результаты РФА для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ (а) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (б): А – приготовленная фаза пирохлора, В – фаза пирохлора, прокаленная при 449°C , С – фаза В, прокаленная при 521°C .

Восстановление фаз β -пирохлора $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ при дальнейшем нагревании смеси, вероятно, может быть связано с изменением состава порошка, так как при температурах от 500–600°C начинается испарение молибдена [117], и смесь обогащается теллуром.

Такое термическое поведение является нестандартным для неорганических соединений и встречается достаточно редко. Например, аналогичное термическое поведение наблюдалось для фазы α -пирохлора $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, которая разлагается при $T = 750^\circ\text{C}$ на фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ и снова восстанавливается при $T = 1200^\circ\text{C}$, что авторы связывают с испарением Ti и изменением состава порошка при нагревании [118].

3.1.4 Заключение к разделу 3.1.

Исследование областей $A^I\text{Te}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, показало возможность формирования соединений со структурой β -пирохлора методом твердофазного синтеза для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$) со смешанной степенью окисления теллура. Валентное состояние атомов Te^{4+} и Te^{6+} в $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ подтверждено методом РФЭС.

Методом спонтанной кристаллизации получены монокристаллы соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$. Морфология и состав полученных монокристаллов оценены методом РЭМ с использованием РМА. Методом РСА определено, что оба соединения имеют кубическую сингонию с пр. гр. $Fd\bar{3}m$. Установлено, что $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ принадлежат к структурному классу β -пирохлоров, где атомы Te и Mo занимают одну кристаллографическую позицию 16c и распределены по ней статистически. Обнаружено, что из-за расположения в кристаллической ячейке более крупного иона Te^{4+} по сравнению с Te^{6+} и Mo^{6+} , в структуре возникают геометрические локальные напряжения, приводящие к смещению части кислорода из частной позиции 48f в общую позицию 192i, но не понижающие общую симметрию кристаллической ячейки. Однородность фаз подтверждена методом РФА.

Методом ДТА исследована термическая устойчивость соединений и обнаружены области неустойчивости фаз: от 381 до 466°C для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и от 449 до 521°C для $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$.

В области $\text{ATe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A = \text{Na}, \text{K}$, фазы β -пирохлора не были получены твердофазным методом синтеза. Вблизи этих областей получены монокристаллы новых соединений $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ (1) и $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ (2). Методом РСА определено, что соединение (1) имеет флюоритоподобную кристаллическую структуру и пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.4087\text{\AA}$ и относится к фазам «анионного стекла», а соединение (2) – тригональную сингонию с пр. гр. $P\bar{3}$, $a = 12.0074\text{\AA}$, $c = 7.8979\text{\AA}$, и содержит атомы теллура в смешанной степени окисления. Атомы Na, Te и Mo в структуре $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_8$ занимают одну кристаллографическую позицию. В связи с различиями в ионных радиусах данных атомов в структуре имеются локальные искажение их координационного окружения. В данном случае, это приводит только к повышению теплового параметра для атома кислорода $U_{\text{eq}}(\text{O}) = 0.122(1)\text{\AA}^2$, который локализован вблизи своей позиции 8с, и сохранению структуры флюорита.

Структура $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ представляет собой слои из кислородных полиэдров Te^{4+} и Mo^{6+} , связанные между собой октаэдрами $[\text{TeO}_6]$, где теллур находится в степени окисления $6+$, и ионами калия. Особенностью структуры является то, что октаэдры $[\text{TeO}_6]$ связаны через общую грань.

Методами ДТА, РФА и РЭМ исследовано термическое поведение полученных соединений, и обнаружено, что $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ распадается при 378°C, а $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ – при 410°C.

3.2 Фазообразование в области $A^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

Исследование областей $A^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ показало возможность формирования соединений со структурой β -пирохлора в ряду $\text{RbTe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) методом твердофазного синтеза. Аналогичные синтезы в рядах $A^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}$, показали отсутствие фазы β -пирохлора в пределах всех значений « x », поэтому описания систем $A^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Na}, \text{K}$, в диссертации не приводится.

3.2.1 $A^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $A^I = \text{Rb}, \text{Cs}$

В тройных системах оксидов $A^I_2\text{O}-(\text{TeO}_2/\text{TeO}_3)-\text{WO}_3$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) ранее уже были получены и описаны тройные соединения $A^I_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ ($A^I = \text{Rb}, \text{Cs}$) [119]. Они не принадлежат к структурному типу β -пирохлора, и все атомы теллура в них имеют степень окисления +4. Данные фазы были обнаружены нами в качестве примесных во время проведения синтезов при $x > 0.63$ и $x > 0.55$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) соответственно.

При значениях $x < 0.25$ в ряду $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ начинает образовываться аморфная фаза, это может быть связано с тем, что пирохлороподобное соединение $\text{Rb}_4\text{Te}_8\text{O}_{23}$ ($\text{RbTe}_{0.75}^{4+}\text{Te}_{1.25}^{6+}\text{O}_{5.75}$, орторомбическая сингония, пр.гр. $Pna2_1$) ранее было получено только гидротермальным методом синтеза при температуре $T=225^\circ\text{C}$ и является неустойчивым при температурах твердофазного синтеза ($T=700-750^\circ\text{C}$) [51].

В случае ряда $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ при $x < 0.13$ появляются примесные рефлексы фазы $\text{CsTe}_2^{4+}\text{O}_{4.5}$ [37, 39, 63]. На рисунке 29 показаны рентгенограммы полученных твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$).

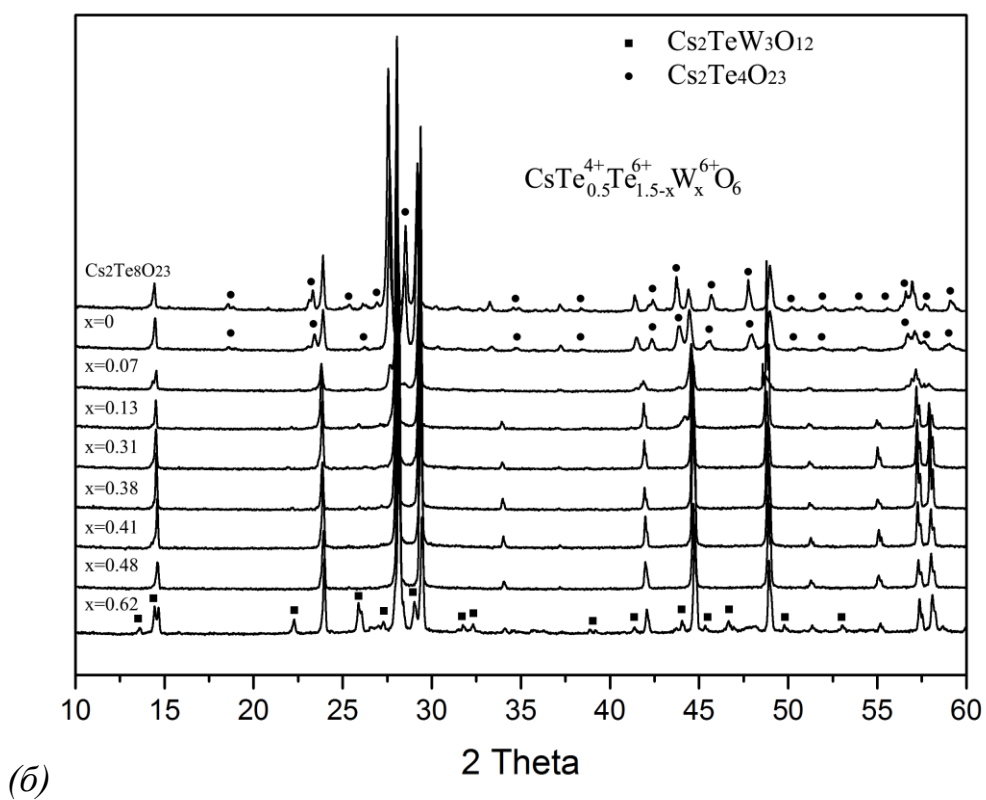
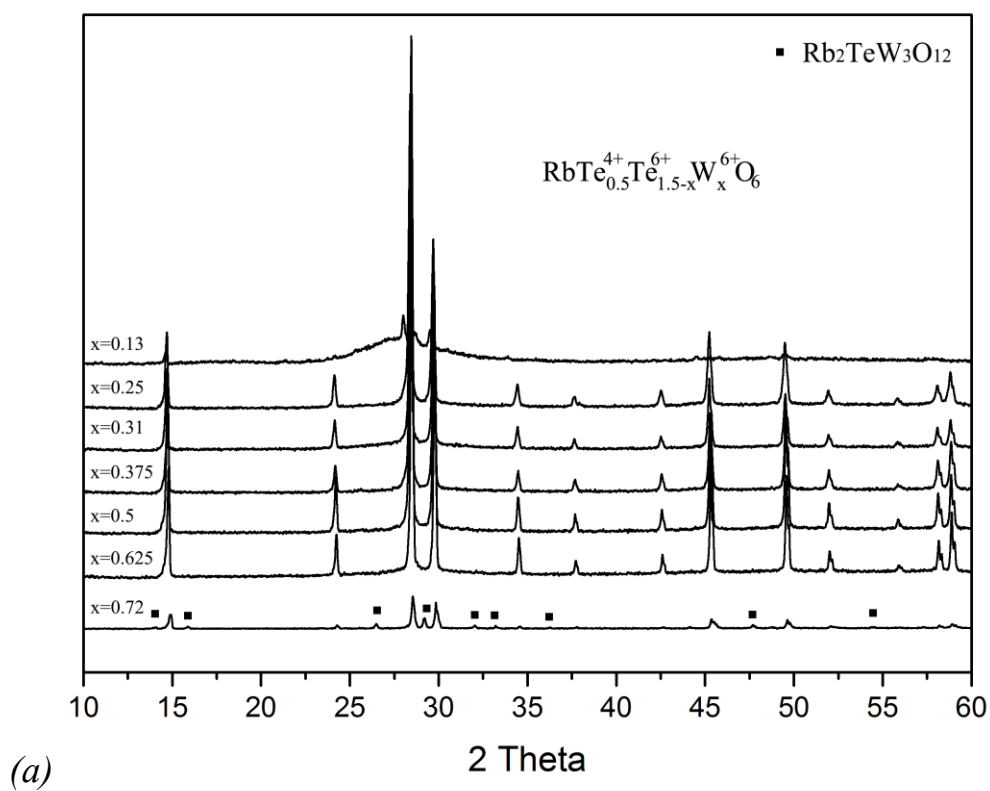


Рисунок 29. Рентгенограммы твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x^{6+})\text{O}_6$ ($x=0.25\text{--}0.63$) (a) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x^{6+})\text{O}_6$ ($x=0.13\text{--}0.55$) (б).

Индицирование рентгенограмм полученных твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$), а также РСА кристаллов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ (10.3949(3) Å и 10.5437(2) Å) (таблица 16) показали, что параметры a элементарных ячеек данных β -пирохлоров меньше, чем у аналогичных β -пирохлоров $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$) и монокристаллов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ (10.4421(2) Å и 10.5892(5) Å) (таблица 12). Хотя атом W^{6+} располагается ниже атома Mo^{6+} в VI группе периодической таблицы, размер катиона W^{6+} ($r = 0.6$ Å) оказывается не на много больше размера Mo^{6+} ($r = 0.59$ Å) из-за эффекта «лантаноидного сжатия». Но несмотря на близость ионных радиусов, размер элементарных ячеек β -пирохлоров с вольфрамом заметно меньше, чем их аналогов с молибденом.

Такая закономерность наблюдается и для других пирохлороподобных соединений, например, в случае β -пирохлоров $\text{CsB}^{\text{V}}\text{MoO}_6$, $\text{CsB}^{\text{V}}\text{WO}_6$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) при замещении атома Nb ($r=0.64$ Å) на атом Ta ($r=0.64$ Å), электронные оболочки которого испытывают эффект «лантаноидного сжатия», происходит уменьшение параметра элементарной ячейки с 10.41039 Å до 10.3999 Å для CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 и с 10.39 Å до 10.381 Å для CsNbWO_6 и CsTaWO_6 [20, 120, 121].

Это говорит о том, что из-за близости радиусов замещающих друг друга атомов размерный фактор перестает быть определяющим, и объем элементарной ячейки начинает преимущественно зависеть от электронной структуры атомов октаэдрического каркаса. Этот вклад можно оценить через степени ковалентности химических связей Me-O. Электроотрицательности атомов по Полингу составляют $\chi_p(\text{Te})=2.1$, $\chi_p(\text{W})=1.7$, $\chi_p(\text{Mo})=1.8$, $\chi_p(\text{Nb})=1.6$, $\chi_p(\text{Ta})=1.5$ и $\chi_p(\text{O})=3.44$ [12], а степени ковалентности связи Me-O соответственно $f_c(\text{Te-O})=0.638$, $f_c(\text{W-O})=0.469$, $f_c(\text{Mo-O})=0.664$, $f_c(\text{Nb-O})=0.429$ и $f_c(\text{Ta-O})=0.390$ [11]. Можно заметить, что более ионные химические связи с меньшими значениями степени ковалентности f_c характеризуют структуры с меньшими значениями параметров

ячейки. По-видимому, атомы с более низкими значениями степени ковалентности приводят к формированию октаэдрического окружения с короткими химическими связями Me-O. Поэтому октаэдрические каркасы соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, CsNbWO_6 , CsTaWO_6 и $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$ занимают меньший объем по сравнению с их аналогами $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$.

Таким образом, наблюдаемое уменьшение параметра элементарной ячейки при увеличении количества W^{6+} (таблица 15) в рядах твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) является закономерным результатом замещения более ковалентных связей Te-O на более ионные W-O. Зависимость объема элементарной ячейки от состава «x» для твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) показана на рисунке 30.

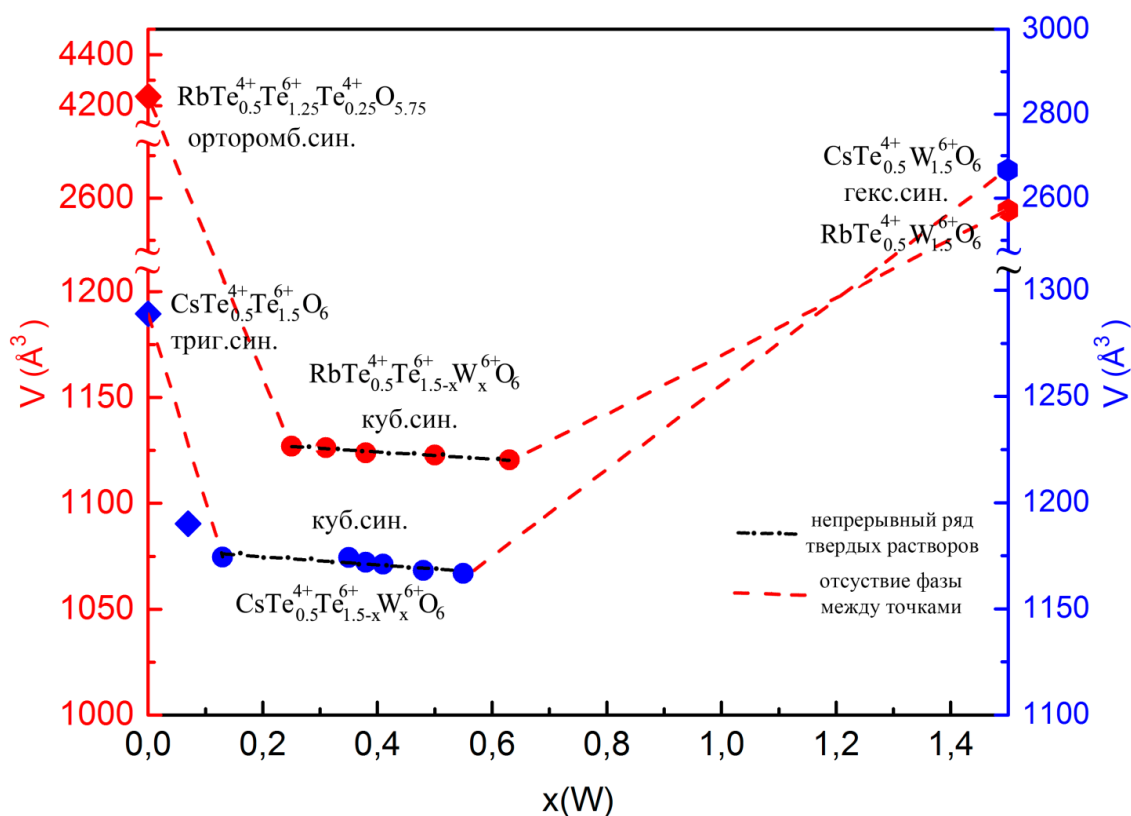


Рисунок 30. Изменение объема элементарной ячейки (в расчете на $Z=8$) в рядах $\text{A}^{\text{I}}\text{Te}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$) при $x=0-1.5$.

Из рисунка 30 видно, что интервалы существования кубического β -пирохлора в рядах твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25\text{--}0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13\text{--}0.55$) примерно одинаковы, но в случае $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13\text{--}0.55$) эта область смещена в сторону большего количества теллура, тогда как для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25\text{--}0.63$) она наоборот смещена в сторону большего количества вольфрама. Это может быть связано с размерами катионов Rb^+ ($r=1.61 \text{ \AA}$) и Cs^+ ($r=1.74 \text{ \AA}$) [13], заполняющими пустоты октаэдрического каркаса структуры β -пирохлора. С увеличением количества вольфрама в структуре падает размер элементарной ячейки и, соответственно, должен уменьшаться размер координационного полиэдра щелочного элемента. Поэтому меньшие по размеру катионы Rb^+ лучше стабилизируют структуру с большим количеством вольфрама. Аналогичная тенденция наблюдается в случае рядов твердых растворов $\text{RbTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.5\text{--}0.75$) и $\text{CsTe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($x=0.875\text{--}1.06$).

3.2.2 Исследование кристаллической структуры соединений



Морфология и состав. На поверхности резко охлажденных расплавов соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ видны ряды сросшихся оплавленных кристаллов (рисунок 31 а, д). Необходимость быстро остужать расплав возникает из-за того, что при медленном равновесном охлаждении начинает образовываться фаза соединения $\text{A}_2^{\text{I}}\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$) [119], которое является, вероятно, более термодинамически стабильным при низких температурах.

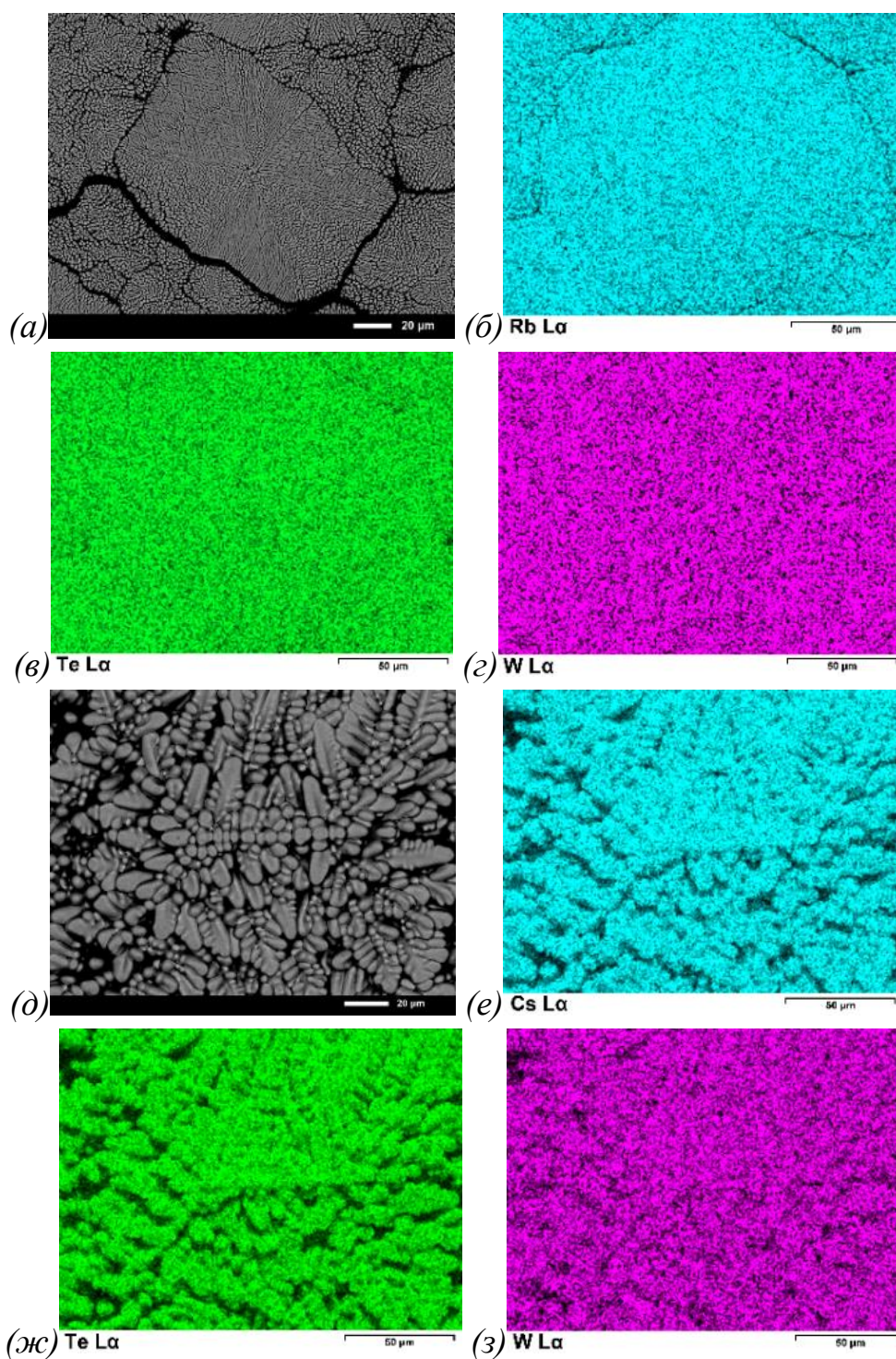


Рисунок 31. РЭМ изображения кристаллов соединений и карты распределения элементов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ (а-г) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ (д-з).

Рисунок 31 (б, в, г, е, ж, з) показывает карты распределения элементов на поверхности сросшихся кристаллов. Видно, что распределение элементов Rb, Cs, Te, W является однородным. Примеси в пределах чувствительности метода

обнаружены не были. Методом РМА был определен состав всех полученных соединений. Измеренный состав в пределах погрешности ± 0.01 отвечает ожидаемому (таблица 17).

Таблица 17. Теоретический и экспериментальный элементный состав и параметры элементарной ячейки полученных соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$).

No.	Мольное соотношение $0.5\text{A}_2\text{O}:\text{TeO}_n:\text{MoO}_3$ ($\text{A}^I=\text{Rb}, \text{Cs}, n=2,3$) в исходной смеси	Состав, полученный экспериментально	Параметр элементарной ячейки, Å
1	Rb:Te:W=1:1.75:0.25	Rb:Te:W=1.00:1.74:0.23	10.407(4)
2	Rb:Te:W=1:1.69:0.31	Rb:Te:W=1.00:1.67:0.30	10.404(4)
3	Rb:Te:W=1:1.625:0.375	Rb:Te:W=1.00:1.63:0.36	10.397(4)
4	Rb:Te:W=1:1.5:0.5	Rb:Te:W=1.00:1.51:0.51	10.393(4)
5	Rb:Te:W=1:1.375:0.625	Rb:Te:W=1.00:1.34:0.60	10.387(4)
6	Cs:Te:W=1:1.88:0.13	Cs:Te:W=1.01:1.89:0.15	10.550(5)
7	Cs:Te:W=1:1.69:0.31	Cs:Te:W=1.00:1.64:0.32	10.549(4)
8	Cs:Te:W=1:1.625:0.375	Cs:Te:W=1.00:1.62:0.39	10.543(4)
9	Cs:Te:W=1:1.59:0.41	Cs:Te:W=1.00:1.59:0.42	10.540(4)
10	Cs:Te:W=1:1.525:0.475	Cs:Te:W=1.00:1.54:0.47	10.532(4)
11	Cs:Te:W=1:1.45:0.55	Cs:Te:W=1.00:1.49:0.56	10.527(4)

РФЭС исследование. Для определения валентного состояния ионов теллура в полученных соединениях использовался метод РФЭС, результаты которого будут использованы при описании кристаллической структуры для уточнения химической формулы соединений.

На рисунке 32 представлено разложение фотоэлектронной линии теллура $\text{Te}3d_{5/2}$ для образцов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$. Положения по энергии учитывались согласно литературным данным для подобных соединений: 575.7 ± 0.2 эВ для Te^{4+} и 576.4 ± 0.2 эВ для Te^{6+} [63, 114], химический сдвиг между состояниями 0.7 ± 0.1 эВ. Разложение линии теллура $\text{Te}3d_{5/2}$ по данным значениям энергий при контролируемой величине ширины пика на полувысоте и разности энергий между состояниями Te^{6+} и Te^{4+} , дает

соотношение $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ 34.1%/63.3% и 32.5%/64.7% для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, соответственно. Пик теллура $\text{Te}3d_{5/2}$ обладает выраженной асимметрией со стороны меньших энергий, поэтому потребовался дополнительный пик для разложения (обозначен фиолетовым цветом на рисунке 32). Данный слабоинтенсивный пик может быть отнесен к примесям оксида теллура TeO_x на поверхности образца. Линия кислорода $\text{O}1s$ располагается при энергии 530.8 эВ. Полученные значения хорошо согласуются в пределах погрешности с результатами расчета электронейтральности элементарной ячейки по данным РСА: $\text{Rb}^+\text{Te}_{0.5}^{4+}\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+}\text{O}_6^{2-}$ и $\text{Cs}^+\text{Te}_{0.5}^{4+}\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+}\text{O}_6^{2-}$, где $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ 31%/69% и 33%/66% для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, соответственно.

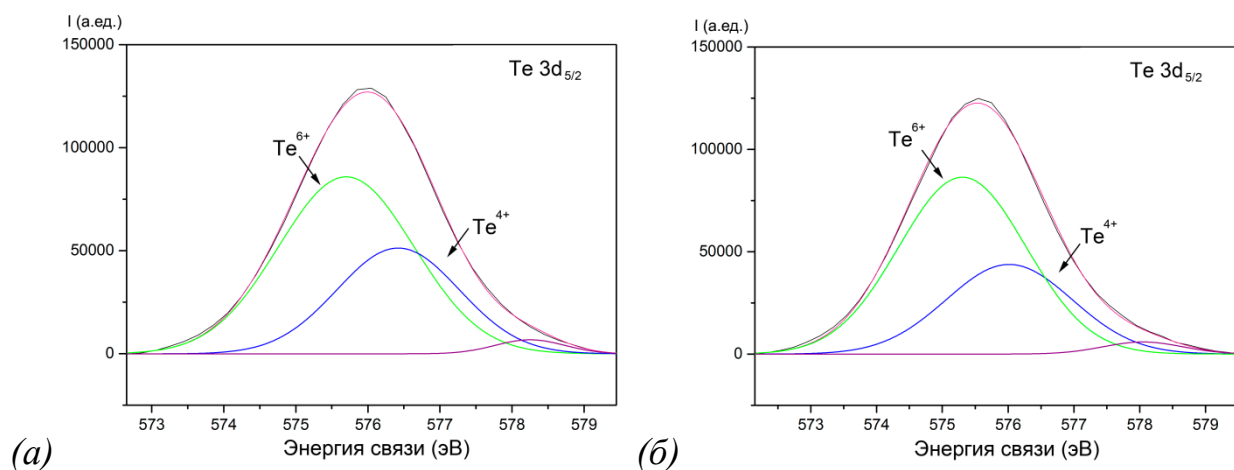


Рисунок 32. РФЭС спектры $\text{Te}3d_{5/2}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ (а) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ (б).

Кристаллическая структура соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$. Для уточнения структурных особенностей полученных рядов твёрдых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) структуры выращенных монокристаллов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ были исследованы методом РСА при температуре $T=293$ К. Согласно данным РСА (таблица 18), оба соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ принадлежат к

кубической сингонии с пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Координаты атомов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ представлены в таблицах 19, 20.

Таблица 18. Результаты РСА кристаллических структур $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$.

Формула	$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$	$\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$
М, г/моль	464.79	505.20
Сингония, пр.гр., Z	Кубическая, $Fd\bar{3}m$, 8	Кубическая, $Fd\bar{3}m$, 8
a, Å	10.3949(3)	10.5437(2)
Объем V, Å ³	1123.20(10)	1172.14(7)
Рассчитанная плотность d_{calc} , г/см ³	5.497	5.726
Поглощение μ , мм ⁻¹	26.592	21.523
F(000)	1600	1722
Область съемки	-14<h<14, -14<k<14, -14<l<14	-12<h<12, -12<k<12, -12<l<12
Количество измеренных рефлексов/независимых	4499/111	3758/74
S (F ²)	1.270	1.259
R [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0183, wR ₂ = 0.0485	R ₁ = 0.0208, wR ₂ = 0.0473
R (все данные)	R ₁ = 0.0215, wR ₂ = 0.0507	R ₁ = 0.0217, wR ₂ = 0.0474
Наибольшая и наименьшая электронная плотность, е ⁻ /Å ³	0.446/-0.423	0.865/-0.732

Таблица 19. Координаты атомов и тепловые параметры соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$.

Атом	Заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z	U _{экв} , Å ²
Rb	1	8b	0.625	0.125	0.125	0.071(1)
Te	0.813	16c	0.5	0.5	0	0.079(3)
W	0.187	16c	0.5	0.5	0	0.063(3)
O(1)	0.25	48f	0.625	0.4100(40)	0.125	0.106(2)
O(2)	0.1875	32e	0.6900(40)	0.5600(40)	0.0600(40)	0.146(1)
O(3)	0.0625	96h	0.6260(80)	0.3740(80)	0	0.128(2)
O(4)	0.25	96g	0.6688(17)	0.4340(20)	0.0812(17)	0.121(2)

Таблица 20. Координаты атомов и тепловые параметры соединения $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$.

Атом	Заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Cs	1	8b	0.625	0.125	0.125	0.047(1)
Te	0.813	16c	0.5	0.5	0	0.042(2)
W	0.187	16c	0.5	0.5	0	0.038(6)
O(1)	0.25	48f	0.625	0.4280(30)	0.125	0.055(2)
O(2)	0.1875	32e	0.6880(40)	0.5620(40)	0.0620(40)	0.138(1)
O(3)	0.0625	96h	0.6230(120)	0.3770(120)	0	0.165(2)
O(4)	0.25	96g	0.6650(20)	0.4410(40)	0.0850(20)	0.130(2)

Соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ являются структурными аналогами. Их кристаллические структуры можно описать в виде трехмерного октаэдрического каркаса $[(\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}/\text{W}^{6+})\text{O}_6]$, в котором атомы Te^{4+} , Te^{6+} и W^{6+} статистически распределены по одинаковым кристаллографическим позициям 16c (рисунок 33).

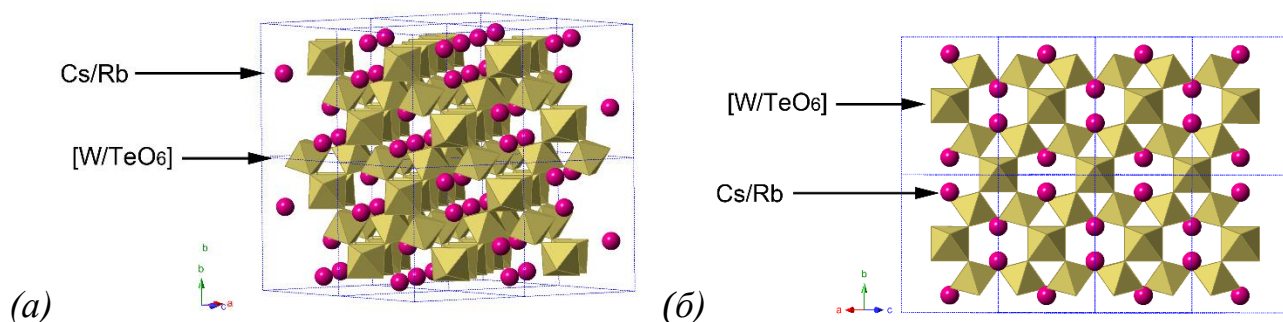


Рисунок 33. Элементарная ячейка кристаллической структуры $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ (a), Rb/Cs-туннели в структуре (б).

На элементарные ячейки $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ приходится $\text{Rb}_8(\text{Te}^{4+})(\text{Te}^{6+}\text{W}^{6+})\text{O}_{48}$ и $\text{Cs}_8(\text{Te}^{4+})(\text{Te}^{6+}\text{W}^{6+})\text{O}_{48}$ атомов, из которых только 4 атома теллура имеют степень окисления +4. При изменении состава количество атомов теллура Te^{4+} в элементарной ячейке не меняется, то есть происходит замещение только Te^{6+} на W^{6+} .

Когда в кубической структуре $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}\text{Te}_{1.5}^{6+}\text{O}_{5.8}$ [37] часть Te^{6+} замещается на более крупный катион W^{6+} , то недостатка по кислороду для сохранения структурного типа β -пирохлора больше не требуется. Можно предположить, что атомы W^{6+} стабилизируют октаэдрический каркас соединения $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, как и атомы Mo^{6+} стабилизируют $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$. Несмотря на это, при уменьшении количества вольфрама в ряду твердых растворов $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) до $x=0.13$ и ниже, количество октаэдров $[\text{W}^{6+}\text{O}_6]$ становится меньше 7%, и этого количества, по-видимому, уже не хватает для стабилизации кубической фазы.

Однако при наращивании количества атомов вольфрама до $x=0.55$ количество октаэдров $[\text{W}^{6+}\text{O}_6]$ вырастает до 38%, но в интервале $0.55 < x < 1.5$ вместе с фазой β -пирохлора начинает образовываться примесная фаза соединения $\text{Cs}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$. Это может быть связано с двумя факторами одновременно. Во-первых, при увеличении количества вольфрама состав твердого раствора смещается ближе к области образования данного соединения, которое, вероятно, является термодинамически более предпочтительным в низкотемпературных интервалах (ниже $500-600^\circ\text{C}$). Во-вторых, увеличение количества вольфрама приводит к уменьшению размера элементарной ячейки, что, по-видимому, дестабилизирует кристаллическую структуру. Это может быть связано с наличием в структуре крупных атомов Te^{4+} , имеющих НЭП, которые оказывают стерическое влияние на окружающие их атомы и могут препятствовать сближению атомов при уменьшении параметра ячейки. Таким образом, повышенное содержание атомов вольфрама дестабилизирует структуру β -пирохлора в сочетании с Te^{6+} , несмотря на благоприятный размерный фактор.

В случае $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) структура β -пирохлора сохраняется при увеличении количества атомов вольфрама вплоть до $x=0.63$, что соответствует 46% октаэдров $[\text{WO}_6]$. Ряд твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ обрывается при $x > 0.63$, так как состав твердых растворов приближается к области образования соединения $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$.

В структурах $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ кристаллографическая позиция 16с заселена одновременно тремя ионами с различными размерами Te^{4+} , Te^{6+} и W^{6+} , что, ожидаемо, приводит к искажениям в октаэдрическом окружении этих атомов. В типичной структуре β -пирохлора AM_2O_6 с пр.гр. $Fd\bar{3}m$ все атомы кислорода занимают позицию 48f, однако, при уточнении координат было обнаружено, что при таком размещении атомов кислорода в структуре соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ R-факторы составляют около 7–8%, а эквивалентные тепловые параметры атомов кислорода принимают значения до $0.3 \text{ \AA}^2$. Поэтому вручную была проведена процедура поиска наиболее подходящих позиций для атомов кислорода среди ближайших к 48f – 32e, 96g, 96h, 192i.

В случае $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ обнаружено, что только 25% атомов кислорода заселяет позицию 48f с длиной химической связи $\text{Te/W-O}(1)$ $2.062(17) \text{ \AA}$ и $2.013(13) \text{ \AA}$, соответственно (рисунок 34 а). Остальные атомы кислорода распределяются между несколькими позициями с различными заселенностями: 18.75% в позиции 32e, 6.25% – 96h и 25% – 96g.

Детализированные изображения каждой позиции атомов кислорода показаны на рисунке 34 для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$. Вблизи двух противоположных граней октаэдра $[\text{Te/WO}(1)_6]$ расположены по три позиции 32e с длиной связи $\text{Te/W-O}(2)$ $2.162(12) \text{ \AA}$ и $2.187(14) \text{ \AA}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$. Рядом с каждым атомом кислорода O(1) находятся по две позиции 96g с расстоянием $\text{Te/W-O}(4)$ $2.064(12) \text{ \AA}$ и $2.053(17) \text{ \AA}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, а также по 4 позиции 96h, которые для наглядности соединены нами пунктирной линией O(1)-O(3) (рисунок 34 в). Из четырёх возможных позиций атома O(3) две находятся ближе к атому Te/W относительно атома O(1), и длины химических связей $\text{Te/W-O}(3)$ составляют $1.86(11) \text{ \AA}$ и $1.83(18) \text{ \AA}$ для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$. Две другие возможные позиции атома O(3) располагаются дальше от атома Te/W относительно атома O(1) на расстоянии

Te/W – O(3) равны 3.183 Å и 3.228 Å для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, что является слишком большим значением для химической связи. Если предположить, что эти позиции также могут быть заселены атомами кислорода, то это должно было привести к смещению атомов Te/W из центра позиции 16с и к закономерному увеличению эквивалентного теплового параметра. Однако тепловые параметры составляют для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ $U_{\text{экв}}(\text{Te}) \sim 0.079(3) \text{ Å}^2$ и $U_{\text{экв}}(\text{W}) \sim 0.063(3) \text{ Å}^2$ и для $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ $U_{\text{экв}}(\text{Te}) \sim 0.042(1) \text{ Å}^2$ и $U_{\text{экв}}(\text{W}) \sim 0.038(6) \text{ Å}^2$, поэтому, вероятно, эти две позиции остаются не заселенными.

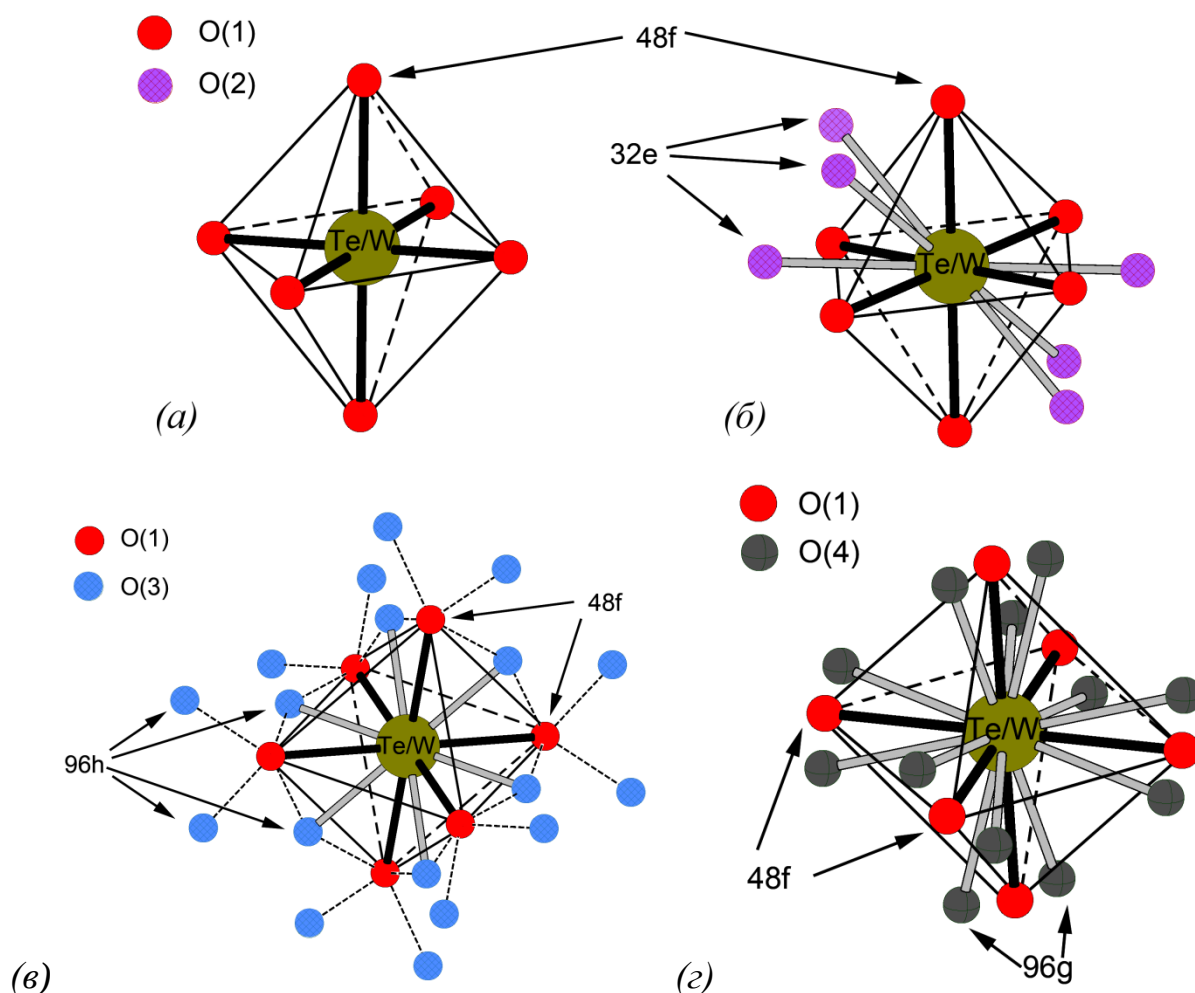


Рисунок 34. Позиции атомов кислорода в октаэдрах [Te/WO₆]: 48f (a), 32e (b), 96h (v) и 96g (z).

Методом расчета валентных усилий можно выделить координационное окружение Te^{4+} , Te^{6+} и W^{6+} [122, 123]. Так как атом Te^{4+} является самым крупным среди Te^{4+} , Te^{6+} и W^{6+} , то логично предположить, что он будет характеризоваться более длинными химическими связями: 3М-О(2) и 3М-О(1) для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и 3М-О(2) и 3М-О(4) для $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$. В условиях такого выбора валентное состояние Te^{4+} для обеих структур близко к 4 (таблица 19). Атомы Te^{6+} и W^{6+} способны формировать координационное кислородное окружение в интервале 1.8–2.1 Å, поэтому перебором комбинаций имеющихся длин связей было выбрано наиболее вероятное окружение: 2М-О(4) и 4М-О(3) для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и 3М-О(3) и 3М-О(1) для $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$. Результаты выбора связей и расчета валентностей приведены в таблице 21.

Таблица 21. Расчет валентных усилий атомов в $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$.

Соединение	Атом	R_0 , Å	b , Å	Координационное окружение	Длина связи, Å	Рассчитанная валентность
$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$	Te^{4+}	1.977	0.37	3 М-О(1)	2.064	4.2
				3 М-О(2)	2.162	
	W^{6+}	1.917	0.37	4 М-О(3)	1.86	6.0
				2 М-О(4)	2.064	
	Te^{6+}	1.921	0.56	4 М-О(3)	1.86	6.0
				2 М-О(4)	2.064	
$\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$	Te^{4+}	1.977	0.37	3 М-О(2)	2.187	4.1
				3 М-О(4)	2.053	
	W^{6+}	1.917	0.37	3 М-О(1)	2.013	6.1
				3 М-О(3)	1.83	
	Te^{6+}	1.921	0.56	3 М-О(1)	2.013	6.1
				3 М-О(3)	1.83	

В случае типичных β -пирохлоров $\text{AM}^{\text{V}}\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$, в структуре которых атомы кислорода заселяют только одну позицию 48f, а также в случае соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ данный метод не позволяет

установить точное окружение атомов, что связано с существенным усреднением кислородного окружения.

Значения длин связей Te/W-O в $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ меньше, чем в $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, что объясняется меньшим размером атомов Rb^+ по сравнению с Cs^+ . Длина химической связи для Rb-O меняется в интервале 2.89(7)–3.34(6) Å, а для связи Cs-O – 2.97(11)–3.415(5)Å. «Размер» полости, который занимают щелочные атомы, можно оценить через параметр d (длина связи Rb/Cs - O за вычетом ионного радиуса кислорода [116]): $d_{(\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6)} \sim 1.61$ Å и $d_{(\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6)} \sim 1.73$ Å, то есть полость, которую занимает более крупный атом Cs^+ больше, чем у атома Rb^+ . Однако, «размеры» пустот меньше, чем аналогичные для соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ ($d(\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6) \sim 1.88$ Å, $d(\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6) \sim 1.83$ Å).

Термическая устойчивость. Кривые ДТА соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ представлены на рисунке 35 и имеют схожий вид. Оба соединения не теряют массу при нагревании от 30 до 650°C. На кривых ДТА соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ наблюдается один эндотермический эффект, который соответствует плавлению соединения ($T = 476^\circ\text{C}$ и $T = 555^\circ\text{C}$, соответственно).

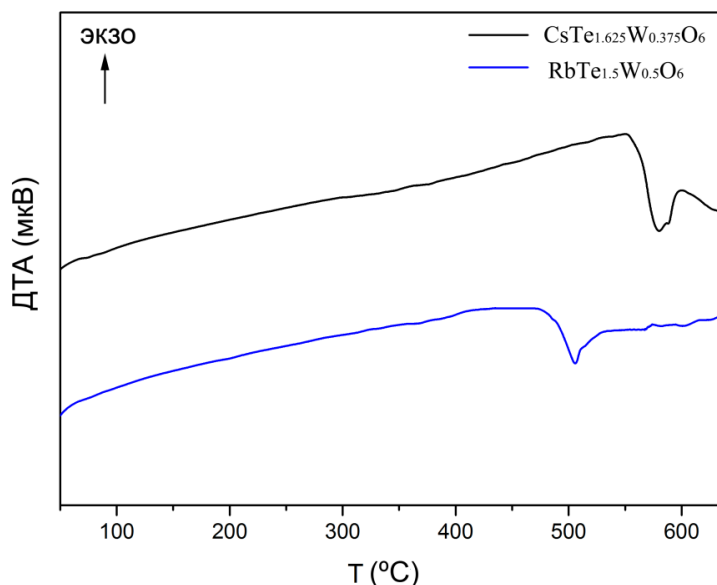


Рисунок 35. Результаты ДТА соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$.

Фазы $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) со структурой кубического β -пирохлора отличаются большей стабильностью по сравнению с $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, которые в интервале температур 381–466°C и 449–521°C, соответственно, разлагаются. Температура плавления в ряду твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) возрастает с увеличением количества вольфрама в структуре в интервале $T_{\text{пл}} = 383-476^\circ\text{C}$ и $T_{\text{пл}} = 528-573^\circ\text{C}$, соответственно.

3.2.3 Заключение к разделу 3.2.

Твердофазным методом получены твердые растворы $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$). Валентное состояние атомов Te^{4+} и Te^{6+} в $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ подтверждено методом РФЭС. Методом спонтанной кристаллизации получены монокристаллы соединений $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. Морфология и состав полученных монокристаллов оценены методом РЭМ с использованием РМА.

Методом РСА установлены структуры соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$. Определено, что соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ имеют кубическую сингонию с пр. гр. $Fd\bar{3}m$. Наличие крупных катионов W^{6+} в структурах $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) приводит к стабилизации структурного типа β -пирохлора с сохранением кубической сингонии.

Фазы $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$) плавятся без разложения, температура плавления возрастает с увеличением количества вольфрама в структурах в интервале $T_{\text{пл}} = 383-476^\circ\text{C}$ и $T_{\text{пл}} = 528-573^\circ\text{C}$ соответственно.

В области фаз $\text{A}^I\text{Te}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($x=0-1$), где $\text{A}^I = \text{Na}, \text{K}$, при твердофазном методе синтеза структура β -пирохлора не формируется.

3.3 Фазообразование в области $A^I M^V MoO_6$ ($A^I = Rb, Cs, M^V = Nb, Ta$)

Ранее в нашей научной группе [44] в области $A^I M^V_x Mo_{2-x} O_6$ ($A^I = Rb, Cs, M^V = Nb, Ta$) были обнаружены соединения со структурой β -пирохлора: $RbNb_{11}Mo_5O_{46.5}$, $Rb_8Ta_{12}Mo_4O_{46}$, $CsNbMoO_6$ и $CsTaMoO_6$. однако они были исследованы только методом РФА, и их кристаллическая структура не была установлена. В данной работе были подобраны условия роста монокристаллов $CsNbMoO_6$ и $CsTaMoO_6$ и уточнена их структура методом РСА. Также получен ряд твердых растворов $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и соединение $Rb_{0.75}Ta_{1.375}Mo_{0.625}O_{5.69}$, а также определена кристаллическая структура соединения $Rb_{0.95}Nb_{1.375}Mo_{0.625}O_{5.79}$. В областях $A^I M^V_x Mo_{2-x} O_6$ ($A^I = Na, K, M^V = Nb, Ta$) фазы со структурой β -пирохлора не были обнаружены методом твердофазного синтеза, как и в случаях, писанных выше.

3.3.1 Исследование кристаллической структуры соединений $CsM^V MoO_6$ ($M^V = Nb, Ta$)

Морфология и состав $CsM^V MoO_6$ ($M^V = Nb, Ta$). Рисунок 36 иллюстрирует морфологию выращенных монокристаллов $CsM^V MoO_6$ ($M^V = Nb, Ta$). Видно, что кристаллы имеют октаэдрическую форму с хорошо выделенными резкими ребрами и гладкими гранями. Вершины некоторых кристаллов притупляются гранями куба, по которым образуются сростки. Средний размер кристаллов $CsNbMoO_6$ составляет ~ 50 мкм, тогда как кристаллы $CsTaMoO_6$ имеют средний размер 12 мкм. Это может быть связано с разной степенью пересыщения расплава при температурах роста в интервале $650-500^\circ C$. Из расплава $CsNbMoO_6$ кристаллизуются более крупные монокристаллы, значит, зародышей новой фазы образуется меньше и степень пересыщения его мала. Из расплава $CsTaMoO_6$ выпадает большое количество монокристаллов небольшого размера, следовательно, концентрация точек роста и степень пересыщения в нем выше.

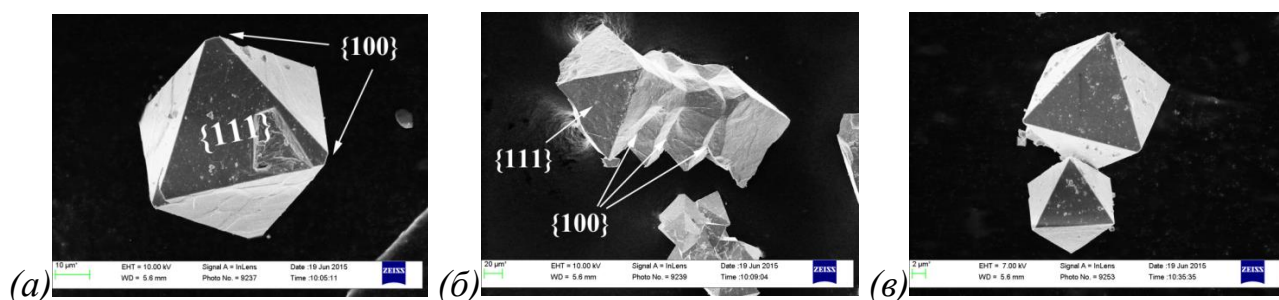


Рисунок 36. РЭМ-изображения монокристаллов CsNbMoO_6 (а, б) и CsTaMoO_6 (в).

Для установления того, что не образуются обогащенные фазы или кристаллы с преимущественным содержанием Nb(Ta) или Mo, а также, чтобы понять, каким образом в кристалле распределены атомы определенного сорта, были получены карты распределения элементов. На рисунке 37 а изображен кристалл CsNbMoO_6 , рассматривая его грань, развернутую на нас, можно убедиться, что атомы Nb и Mo распределены равномерно (рисунок 37 б, в). Примесные фазы не были обнаружены в пределах чувствительности метода. Аналогичная ситуация наблюдается для соединения CsTaMoO_6 на рисунке 37 г, д, е. На левой грани, находящейся в фокусе, атомы Ta и Mo распределены равномерно.

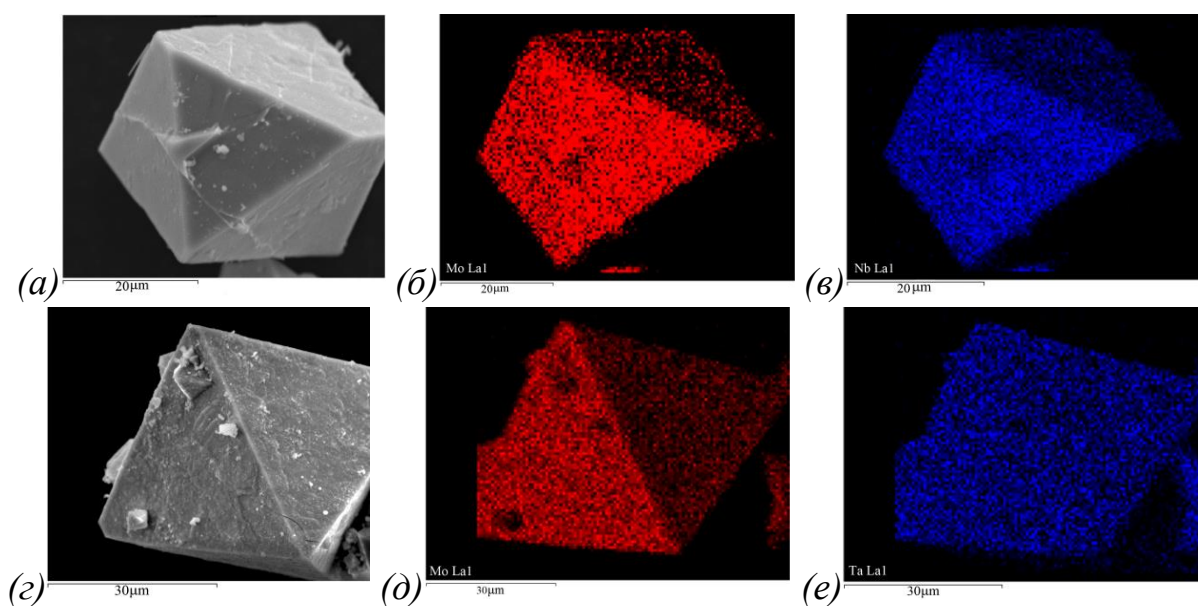


Рисунок 37. РЭМ-изображения (а, г) и карты распределения элементов (б, в, д, е) монокристаллов CsNbMoO_6 (а-в) и CsTaMoO_6 (г-е).

Элементный состав полученных монокристаллов незначительно отклоняется от стехиометрического $\text{Cs:Nb:Mo}=\text{Cs:Ta:Mo}=1:1:1$:
 $\text{Cs:Nb:Mo}=(1.00\pm 0.01:1.03\pm 0.01:0.99\pm 0.01)$ и
 $\text{Cs:Ta:Mo}=(1.00\pm 0.01:1.06\pm 0.03:0.98\pm 0.03)$, что наблюдалось ранее и для других пироклороподобных соединений [33].

Исследование кристаллической структуры $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($M^{\text{V}}=\text{Nb, Ta}$).

Структуры выращенных монокристаллов $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($M^{\text{V}}=\text{Nb, Ta}$) были исследованы методом РСА при температуре $T=100$ К. Было обнаружено, что соединения относятся к структурному типу дефектного β -пироклора и могут быть расшифрованы в двух пространственных группах – центросимметричной $Fd\bar{3}m$ и нецентросимметричной $F\bar{4}3m$ с достаточно низкими значениями R-факторов, причём для $F\bar{4}3m$ он оказывается несколько меньше.

С учетом изложенного, чтобы исключить ошибку в определении пространственной группы $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($M^{\text{V}}=\text{Nb, Ta}$), была выполнена проверка его кристаллов на наличие в структуре центра инверсии. Для этого были записаны спектры генерации второй фазовой гармоники (ГВГ) на порошковых образцах $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($M^{\text{V}}=\text{Nb, Ta}$). В качестве эталона использовали порошковый образец LiNbO_3 . Тестирование материалов подтвердило наличие у них нелинейно-оптических свойств. На рисунке 38 изображены спектры генерации второй гармоники для CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 и LiNbO_3 . Относительные интенсивности сигнала ГВГ составляют $1.6\cdot 10^{-2}$ (отн. LiNbO_3) для CsNbMoO_6 и $8.5\cdot 10^{-3}$ (отн. LiNbO_3) для CsTaMoO_6 .

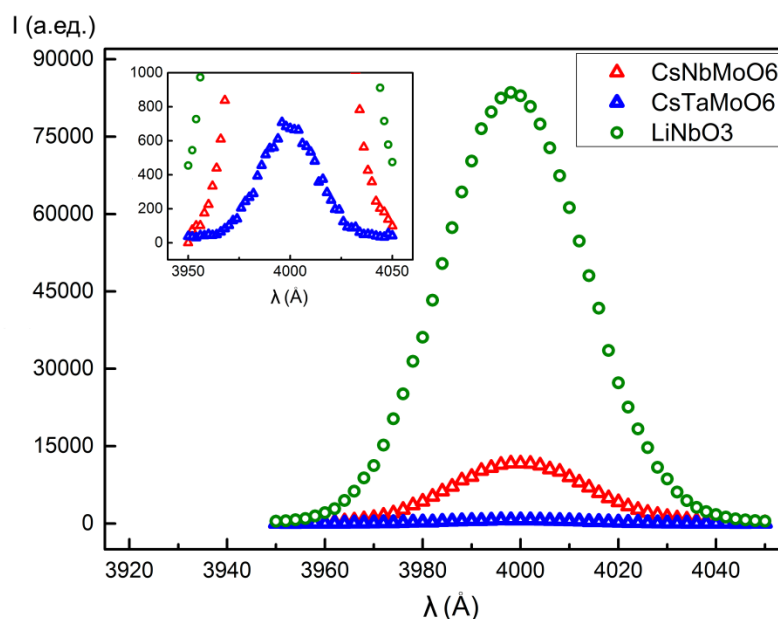


Рисунок 38. Спектр генерации второй гармоники порошковых образцов соединений CsNbMoO_6 , CsTaMoO_6 и LiNbO_3 .

Хотя β -пирохлоры $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) впервые были описаны в [44] как кубические (пр.гр. $Fd\bar{3}m$), наличие нелинейно-оптических свойств исключает принадлежность структуры к пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Уточнение структуры позволило заключить, что обе структуры принадлежат к кубической сингонии с пр.гр. $F\bar{4}3m$. Кристаллографические данные PCA для $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) приведены в таблице 22. Координаты атомов $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) представлены в таблицах 23, 24.

Таблица 22. Параметры эксперимента PCA и кристаллографические характеристики структур CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6

Формула	CsNbMoO_6	CsTaMoO_6
М, г/моль	417.76	505.80
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $F\bar{4}3m$, 8	Кубическая, $F\bar{4}3m$, 8
a , Å	10.41039(8)	10.3999(2)
Объем ячейки V , Å ³	1128.24(3)	1124.85(5)
Плотность d_{calc} , г/см ³	4.919	5.973
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	10.569	28.004
$F(000)$	1488	1744

$\theta_{\max}$, град	32.223	32.555
Область съемки	$-15 < h < 14$, $-15 < k < 15$, $-14 < l < 15$	$-14 < h < 15$, $-15 < k < 15$, $-15 < l < 15$
Количество рефлексов всего/независимых	5823/241, $R_{\text{int}} = 0.0303$	5965/240, $R_{\text{int}} = 0.0455$
S по F^2	1.412	1.256
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.0758$	$R_1 = 0.0388$, $wR_2 = 0.0967$
R (все данные)	$R_1 = 0.0387$, $wR_2 = 0.0759$	$R_1 = 0.0393$, $wR_2 = 0.0969$
Минимум и максимум остаточной электронной плотности, э/Å ³	1.869 и -2.478	5.500 и -2.845

Таблица 23. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре CsNbMoO₆

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	$U_{\text{экв}}$, Å ²
Cs(1)	4b	0.0000	0.5000	0.0000	0.030(1)
Cs(2)	4d	0.2500	0.7500	0.2500	0.011(1)
Nb(Mo)	16e	0.3750(2)	1.1250(2)	0.3750(2)	0.031(1)
O(1)	24g	0.2500	1.065(1)	0.2500	0.019(2)
O(2)	24f	0.5000	1.1900(9)	0.5000	0.007(2)

Таблица 24. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре CsTaMoO₆.

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	$U_{\text{экв}}$, Å ²
Cs(1)	4b	0.0000	0.5000	0.0000	0.029(1)
Cs(2)	4d	0.2500	0.2500	0.2500	0.002(1)
Ta(Mo)	16e	0.3751(1)	0.1249(1)	0.3751(1)	0.015(1)
O(1)	24g	0.2500	0.0658(17)	0.2500	0.009(2)
O(2)	24f	0.5000	0.1911(16)	0.5000	0.009(2)

Соединения CsNbMoO₆ и CsTaMoO₆ являются структурными аналогами. Их кристаллическая структура является типичной для β-пирохлора (Рисунок 39 а). Она состоит из трехмерного каркаса, образованного октаэдрами [MoO₆] и

[Nb/TaO₆]. Атомы Mo⁶⁺ и Nb⁵⁺/Ta⁵⁺ занимают одинаковые позиции 16e и распределены статистически в соотношении 1:1.

Октаэдры [MoO₆] и [Nb/TaO₆] несколько искажены. В каждом октаэдре имеется 3 удлинённые связи M–O(2) и 3 укороченные связи M–O(1) (M=Nb/Ta, Mo), длины которых составляют 1.961(4) Å, 1.943(4) Å и 1.962 Å, 1.940 Å для CsNbMoO₆ и CsTaMoO₆ соответственно. Таким образом, в структуре существуют два кристаллографических типа атомов кислорода, которые расположены в позициях 24g и 24f. Искажение октаэдров может быть связано с тем, что одна и та же позиция может быть занята металлами с разной степенью окисления +5 и +6. Однако в случае CsNbWO₆ [20] такого же понижения симметрии не наблюдается. Таким образом, более существенное воздействие оказывает наличие атомов Mo⁶⁺ в октаэдрическом окружении, более подходящим окружением для которых являются квадратная пирамида и тетраэдр. При этом, искажение кислородных октаэдров [MoO₆] и [TaO₆] в CsTaMoO₆ больше, чем для аналогичных октаэдров [MoO₆] и [NbO₆] в CsNbMoO₆.

Октаэдрические полости трехмерного каркаса заселены ионами Cs⁺. При этом ионы Cs⁺ делятся на 2 типа: Cs(1) занимает позиции 4b, а Cs(2) – 4d (Рисунок 39 б, в).

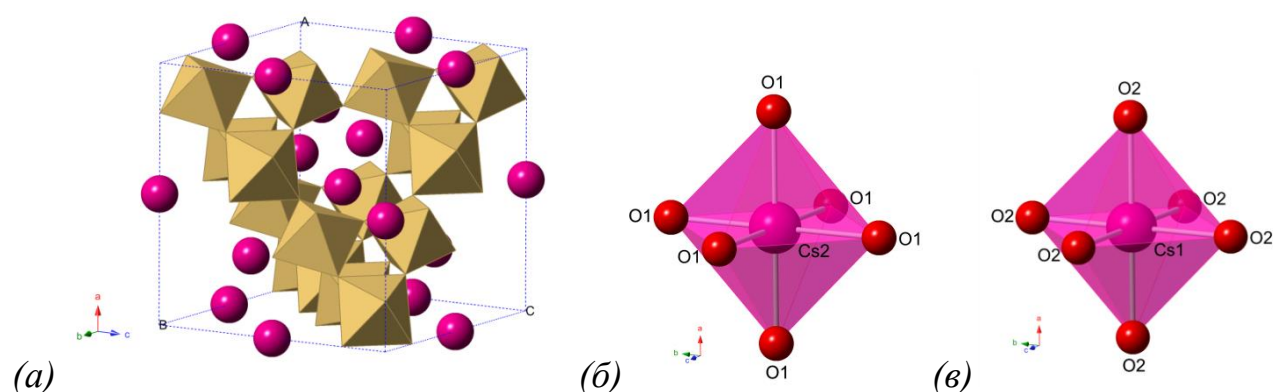


Рисунок 39. Элементарная ячейка кристаллов CsTaMoO₆ и CsNbMoO₆ (а) и локальное координационное окружение атомов Cs1 (б) и Cs2 (в).

Вероятно, завышенные значения тепловых параметров для атомов $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ по сравнению с атомами кислорода (таблица 21, 22) связаны с их статистическим расположением в одной кристаллографической позиции 16e.

Длина химической связи для Cs-O меняется в интервале 3.228(9)–3.279(10) Å для CsNbMoO_6 и в интервале 3.213(17)–3.284(17) Å для CsTaMoO_6 . «Размер» полости, который занимают щелочные атомы, можно оценить через параметр d (длина связи Cs-O за вычетом ионного радиуса кислорода [116]): $d(\text{CsNbMoO}_6) \sim 1.854$ Å и $d(\text{CsTaMoO}_6) \sim 1.849$ Å. В полостях таких размеров, атомы Cs могут свободно колебаться, что приводит к увеличению их тепловых параметров. Такое же отклонение тепловых параметров от ожидаемых было найдено авторами [124, 125] для ионов Rb^+ и Tl^+ в соединениях RbNbWO_6 и TlNbWO_6 .

Для элементарной ячейки β -пирохлоров с пр. гр. $Fd\bar{3}m$ начало отсчета обычно совмещают с центром одного из атомов $\text{M}^{\text{V,VI}}$. В структурах CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 оно расположено в межатомном пространстве. Оно смещено относительно гипотетической centrosимметричной структуры с пр. гр. $Fd\bar{3}m$ на вектор (0.375; 0.375; 0.875) и (0.33, 0.38, 0.38) в долях ребра элементарной ячейки для CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 соответственно, так, как это показано на рисунке 40. Если начало отсчета сместить на данный вектор, то окажется, что все атомы сдвинуты от своих «идеальных» позиций в пр. гр. $Fd\bar{3}m$ хотя бы по одной координате на величину от 0.5 Å до 0.1 Å. Это свидетельствует о том, что структуры CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 искажены относительно centrosимметричного β -пирохлора. Данное искажение вероятнее всего обусловлено неустойчивостью октаэдрической координации для атомов шестивалентного молибдена. В данном случае эта неустойчивость компенсируется крупным катионом цезия. Однако, как было показано в [44], замена цезия на рубидий еще позволяет сохранить структуру β -пирохлора, но за счет увеличения количества ниобия по отношению к молибдену – $\text{Rb}_8\text{Nb}_{11}\text{Mo}_5\text{O}_{46.5}$.

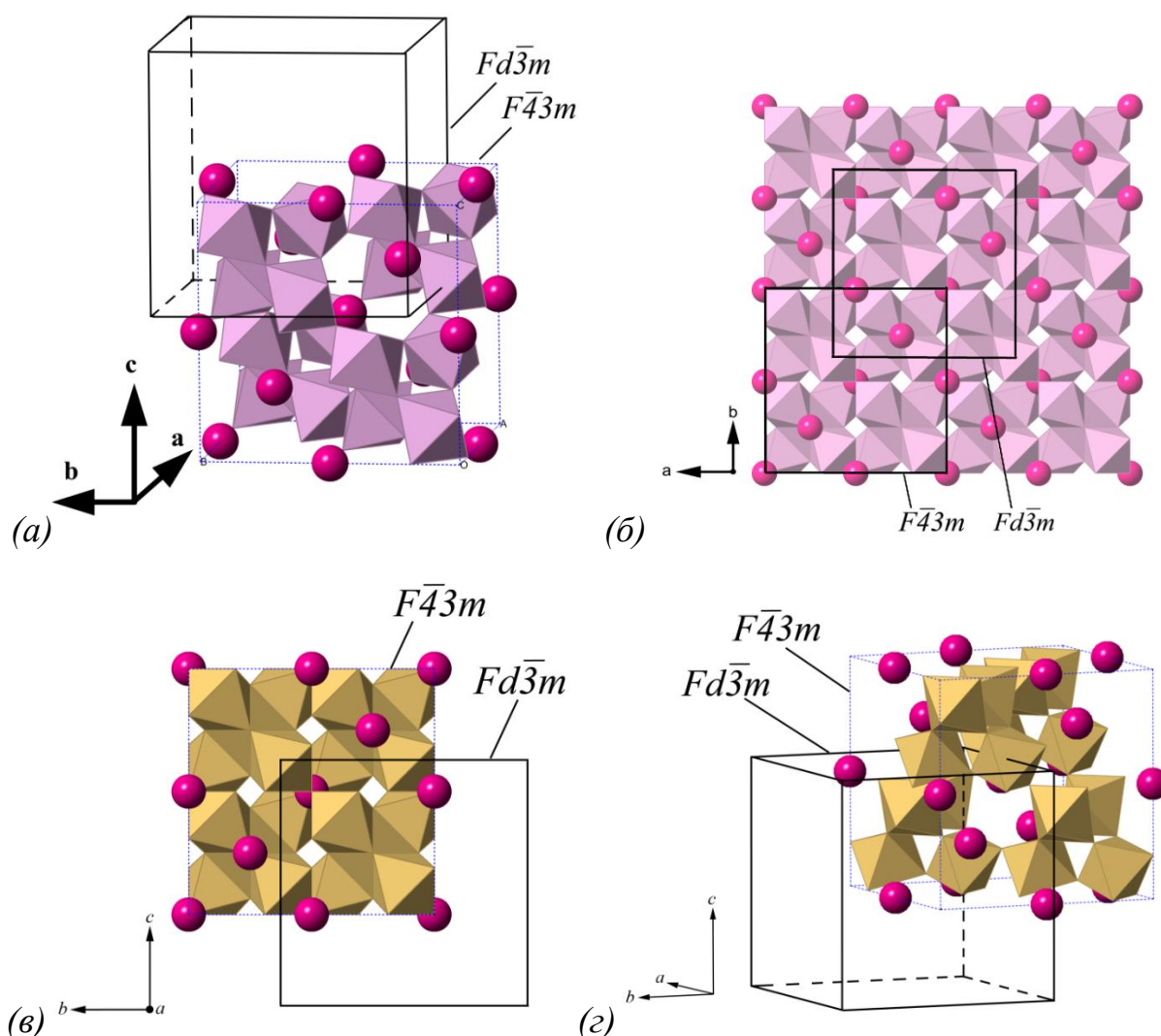


Рисунок 40. Смещение элементарной ячейки структуры CsNbMoO_6 (а, б) и CsTaMoO_6 (в, з) в пр.гр. $F\bar{4}3m$ относительно пр.гр. $Fd\bar{3}m$ вдоль направления $[001]$ (а, в), в трехмерном пространстве (б, з).

Исследование генерации второй гармоники соединений позволяет не только определить наличие или отсутствие в структуре центра инверсии, но и глубже исследовать структурные особенности соединений. Существуют несколько подходов к описанию явления генерации второй гармоники в кристаллах неорганических материалов. Все они указывают на сильную взаимосвязь нелинейно-оптических свойств с микроструктурой соединения.

Согласно [126] генерация второй гармоники связана с наличием в структуре искаженных анионных групп. Чем выше искажение группы, тем больший вклад она вносит в интенсивность сигнала ГВГ. В обоих соединениях CsNbMoO_6 и

CsTaMoO_6 все октаэдры $[\text{MO}_6]$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$) искажены вдоль направления $\text{C}_3[111]$ (рисунок 41). Величина искажения октаэдра Δd может быть рассчитана согласно [127]:

$$\Delta d = \frac{|(\text{M}-\text{O1})-(\text{M}-\text{O4})|}{|\cos\theta_1|} + \frac{|(\text{M}-\text{O2})-(\text{M}-\text{O5})|}{|\cos\theta_2|} + \frac{|(\text{M}-\text{O3})-(\text{M}-\text{O6})|}{|\cos\theta_3|}, \quad (32)$$

где атомы кислорода O1 и O4, O2 и O5, O3 и O6 расположены в октаэдре напротив друг друга. Полученные значения составляют $\Delta d=0.054$ для октаэдров $[\text{MoO}_6]$ и $[\text{NbO}_6]$ в CsNbMoO_6 и $\Delta d=0.066$ для октаэдров $[\text{MoO}_6]$ и $[\text{TaO}_6]$ в CsTaMoO_6 . Согласно классификации [127], данные структурные искажения относятся к слабым искажениям ($\Delta d=0.05-0.4$). Так как искажения октаэдрических групп в соединениях CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 относительно невелики и близки по амплитуде, можно заключить, что влияние структурных искажений на величину сигнала ГВГ незначительно.

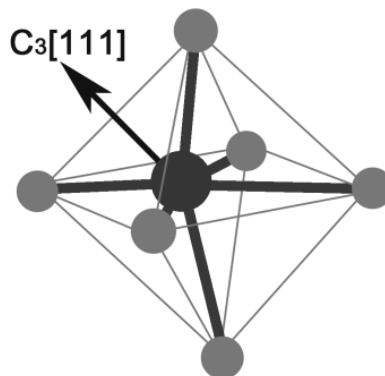


Рисунок 41. Структурные искажения вдоль C_3 направления в октаэдрах $[\text{MO}_6]$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$) в CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 кристаллах.

Но даже такого искажения октаэдрических групп достаточно, чтобы понизить симметрию всей структуры. Например, понижение симметрии у пироклора RbNbWO_6 во время фазового перехода при охлаждении до комнатной температуры также связано с разупорядочением атомов и смещением атомов Nb и W от центра октаэдра $[\text{MO}_6]$ на $0.16 \text{ \AA}$ [33] (или $\Delta d=0.122$, слабые искажения). Но при этом соединение полностью теряет кубическую симметрию (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) и переходит в тетрагональную сингонию (пр. гр. $I\bar{4}2d$).

Также на сигнал ГВГ влияют свойства химической связи группы, такие как поляризуемость и ковалентность. Так как молибден входит в состав обоих соединений CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 , вклад ковалентности и поляризуемости связи Mo-O не должен учитываться при сравнении интенсивностей ГВГ этих кристаллов.

Величина ковалентности связей Nb-O , Ta-O и Mo-O $f_c=0.429, 0.390$ и 0.664 [11], соответственно. Из рассчитанных значений видно, что ковалентность связи Nb-O выше, чем Ta-O . Авторы [128] определили поляризуемость некоторых химических связей в соединениях AMoO_x из первых принципов и сопоставили ее с экспериментальными значениями. Они также установили, что чем выше поляризуемость связи, тем выше нелинейно-оптические коэффициенты кристалла, следовательно, выше сигнал ГВГ. Для связи Nb-O поляризуемость составила $\beta^{\parallel} = 82$, $\beta^{\perp} = 12$, для Ta-O – $\beta^{\parallel} = 51$, $\beta^{\perp} = 4.2$. Поляризуемость связи Nb-O гораздо выше, чем для связи Ta-O , что, по-видимому, определяет более высокую интенсивность сигнала генерации второй гармоники в кристаллах CsNbMoO_6 . Аналогичный эффект наблюдался для ряда пироксенов AMWO_6 ($A=\text{Ti, Rb, M}^V=\text{Nb, Ta}$) [60], где при замене Nb на Ta происходило резкое снижение сигнала ГВГ. Таким образом, разница в свойствах химической связи Nb-O и Ta-O (поляризуемости и ковалентности) оказывает определяющее влияние на нелинейно-оптические свойства кристаллов CsB^VMoO_6 ($B^V=\text{Nb, Ta}$).

Термическая устойчивость CsM^VMoO_6 ($M^V=\text{Nb, Ta}$). Многие соединения из группы β -пироксенов претерпевают при нагревании фазовый переход с повышением симметрии структуры. Повышение симметрии может приводить к приобретению центра инверсии, и как следствие, к потере нелинейно-оптических свойств. С целью выяснить есть ли у полученных соединений CsM^VMoO_6 ($M^V=\text{Nb, Ta}$) фазовый переход, было проведено исследование с помощью методов ДТА и ДСК (рисунок 42).

Методом ДТА были определены температуры плавления соединений, и они составляют $T_{\text{пл.}}(\text{CsNbMoO}_6) = 834^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{пл.}}(\text{CsTaMoO}_6) = 871^{\circ}\text{C}$. Исследования

ДСК (рисунок 42 б) доказали, что оба соединения имеют экзотермический фазовый переход в области высоких температур при $T_{ф.п.}(\text{CsNbMoO}_6) = 437^\circ\text{C}$ и $T_{ф.п.}(\text{CsTaMoO}_6) = 401^\circ\text{C}$, который является обратимым.

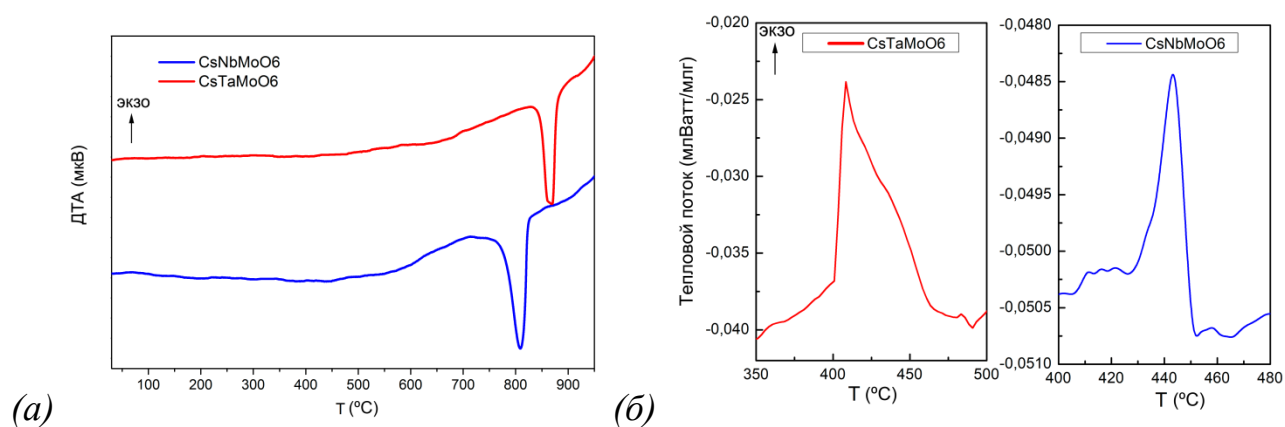


Рисунок 42. Кривые (а) ДТА и (б) ДСК соединений CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 .

Чтобы понять, какие структурные изменения происходят в соединениях при фазовом переходе, было проведено температурное исследование зависимости генерации второй гармоники соединений $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) (рисунок 43). При этом было обнаружено, что при нагревании порошковых образцов сигнал ГВГ начинает постепенно уменьшаться и исчезает при $\sim 400^\circ\text{C}$ (совпадает с температурой фазового перехода). Это означает, что в обеих структурах появляется центр инверсии (фаза II). При обратном процессе – охлаждении образцов сигнал ГВГ постепенно возрастает и, в итоге, приобретает значение, близкое к первоначальному. Следовательно, фазовый переход соединений $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) является обратимым, фаза II существует только при температурах выше 400°C , а при охлаждении соединения $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) полностью восстанавливают свою нецентросимметричную структуру.

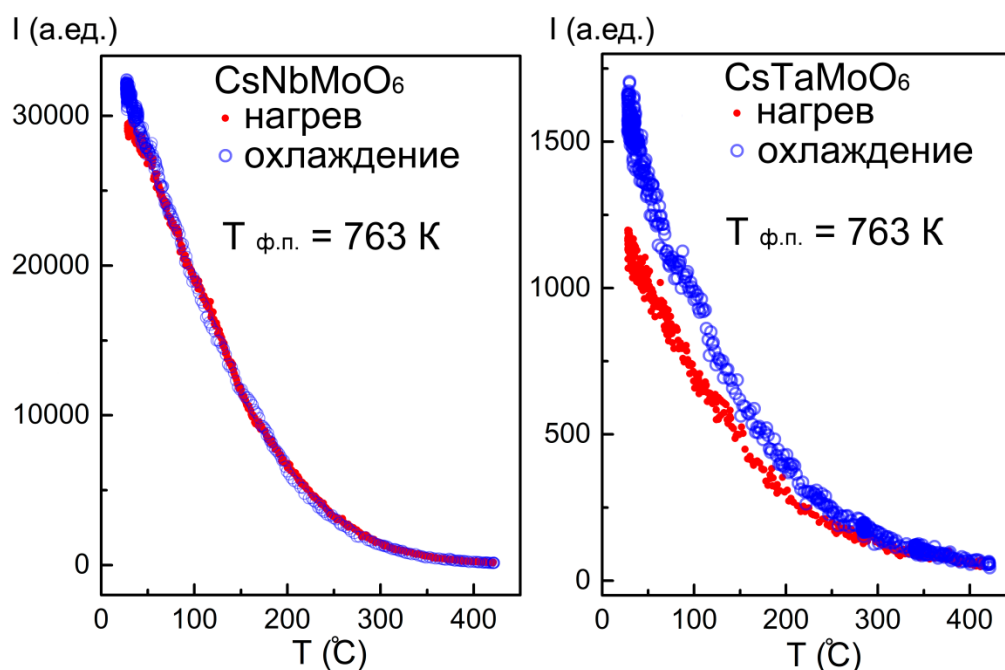


Рисунок 43. Температурная зависимость сигнала ГВГ для образцов CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 при медленном нагревании и охлаждении.

Исследование изменений, происходящих в структурах при фазовом переходе, было проведено с помощью метода высокотемпературной рентгенографии. В качестве образцов применялись растертые монокристаллы, фазовая однородность которых при комнатной температуре подтверждалась методом РФА (рисунок 44).

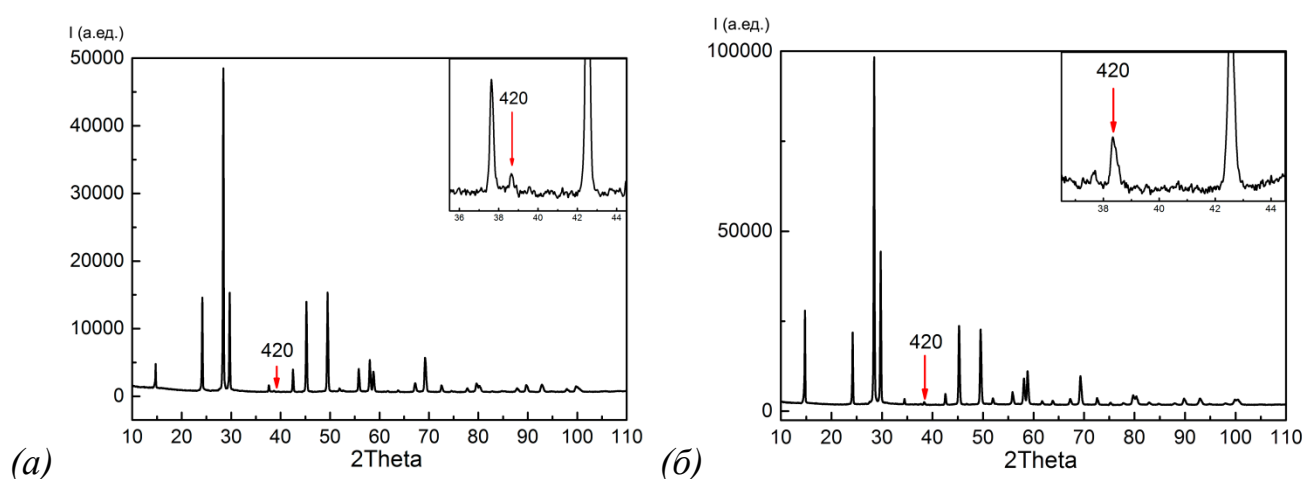


Рисунок 44. Рентгенограммы соединений CsNbMoO_6 (а) и CsTaMoO_6 (б) при $T = 25^\circ\text{C}$.

При нагревании соединений до температуры их фазового перехода было обнаружено, что несколько низкоинтенсивных рефлексов, отвечающих правилу погасания пр.гр. $F\bar{4}3m$ $hk0$ ($h,k=2n$) и $h00$ ($h=2n$) исчезают, а оставшиеся рефлексы на рентгенограмме индицируются в пр.гр. $Fd\bar{3}m$ [129]. К такому характерному низкоинтенсивному рефлексу, который воспроизводится на рентгенограммах, относится рефлекс (420) (рисунок 44). Изменение интенсивности рефлекса (420) в зависимости от температуры для обоих соединений было исследовано более детально (рисунок 45). Видно, что его интенсивность спадает до уровня фона при приближении к температуре фазового перехода. На рисунке 45 также показан пик сравнения (133), индицирующийся и в пр.гр. $F\bar{4}3m$, и в пр.гр. $Fd\bar{3}m$, интенсивность которого меняется незначительно в аналогичных условиях.

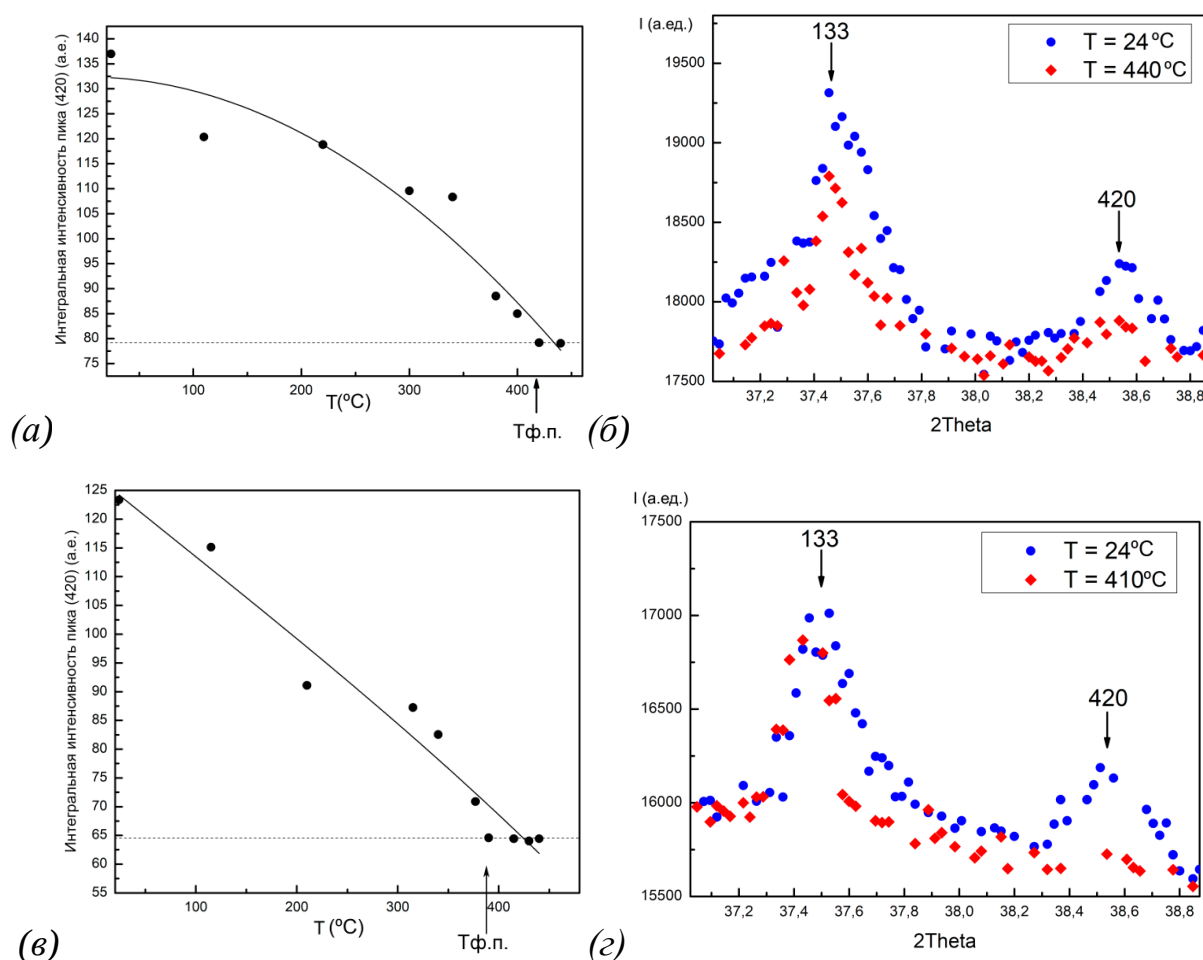


Рисунок 45. Изменение интенсивности рефлексов (420) и (133) на рентгенограммах соединений $CsNbMoO_6$ (а, б) и $CsTaMoO_6$ (в, г) при нагревании.

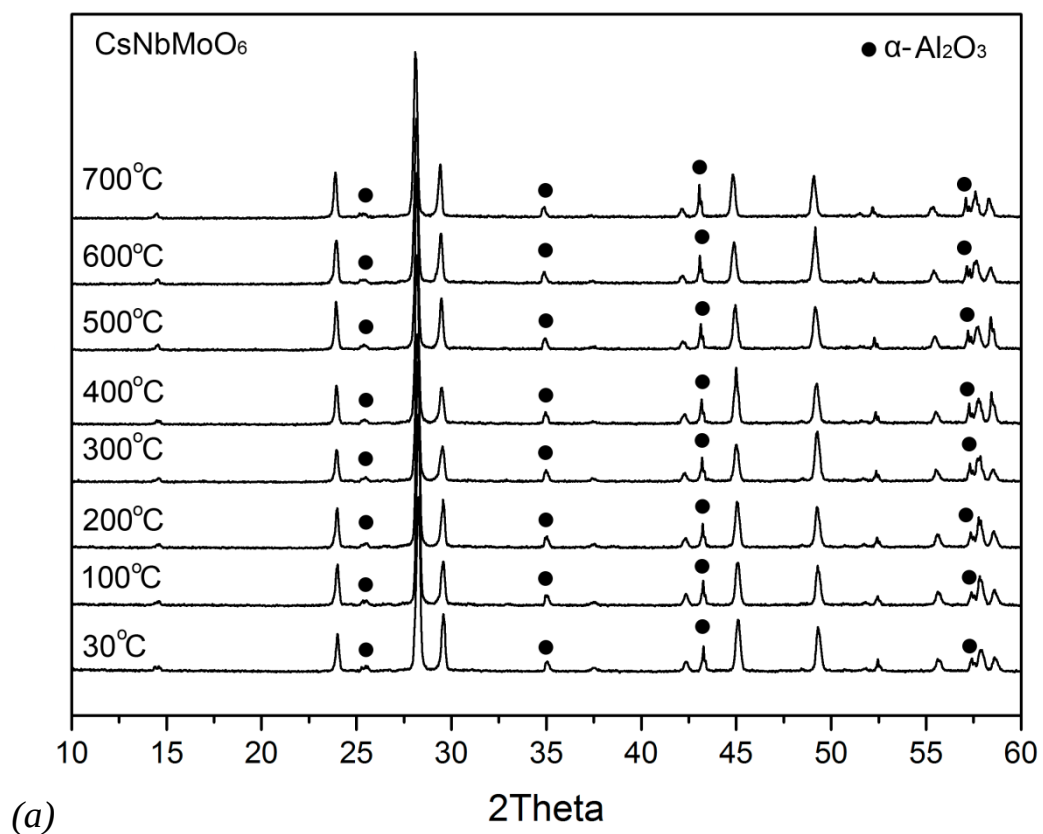
Полиморфное превращение со смещением сопровождается искажением ячеек каркаса с помощью изменения углов между связями без нарушения типа сочленения ячеек и является фазовым переходом 1-го рода. Энергетический барьер в этом случае незначителен, и превращения всегда происходят быстро по времени. Среди модификаций, связанных с превращениями со смещением, высокотемпературная модификация характеризуется более высокой симметрией.

Таким образом, соединения $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) при нагревании претерпевают фазовый переход 1-го рода (полиморфное превращение со смещением) $F\bar{4}3m \leftrightarrow Fd\bar{3}m$. Из таблицы 25 видно, как соотносятся позиции атомов соединений $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) в пространственных группах $Fd\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$. В нецентросимметричной пр.гр. $F\bar{4}3m$ атомы располагаются вблизи соответствующих положений в пр. гр. $Fd\bar{3}m$.

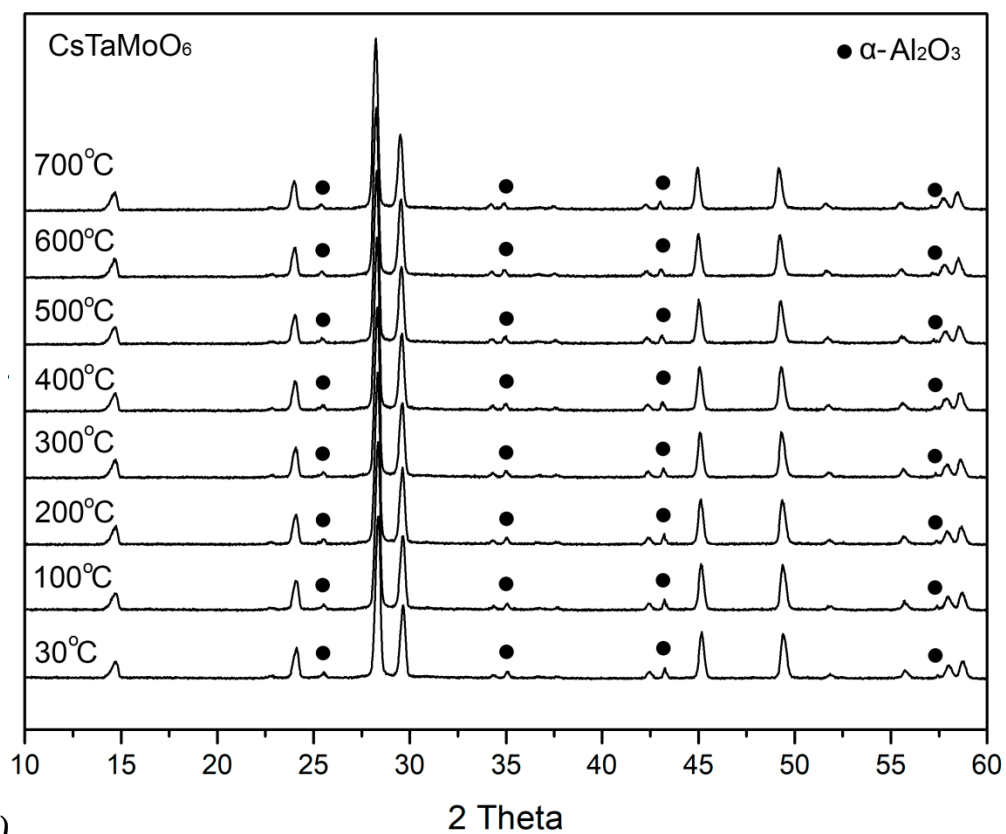
Таблица 25. Соотнесение кратности и позиции Вайкоффа для соединений $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) в пр. гр. $Fd\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$.

$F\bar{4}3m$	Кратность, позиция Вайкоффа	$Fd\bar{3}m$	Кратность, позиция Вайкоффа
Cs(1)	4b	Cs	8b
Cs(2)	4d		
$\text{M}^{\text{V}}\text{-Mo}$	16e	$\text{M}^{\text{V}}\text{-Mo}$	16c
O(1)	24g	O	48f
O(2)	24f		

Изменение параметра элементарной ячейки соединений $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) при увеличении температуры также было изучено в ходе эксперимента высокотемпературной рентгенографии. На рисунке 46 приведены рентгенограммы соединений $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) в интервале температур 30–700°C.



(a)



(b)

Рисунок 46. Рентгенограммы соединений CsNbMoO_6 (a) и CsTaMoO_6 (b) в интервале температур 30–700°C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – фаза материала кюветы).

Из рисунка 47 видно, что при нагревании кубическая ячейка $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) линейно расширяется. Скорость, с которой расширяется ячейка, различна для модификаций $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) в пр. гр. $Fd\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$, что видно по углу наклона экстраполирующей прямой, описывающей участки до и после фазового перехода.

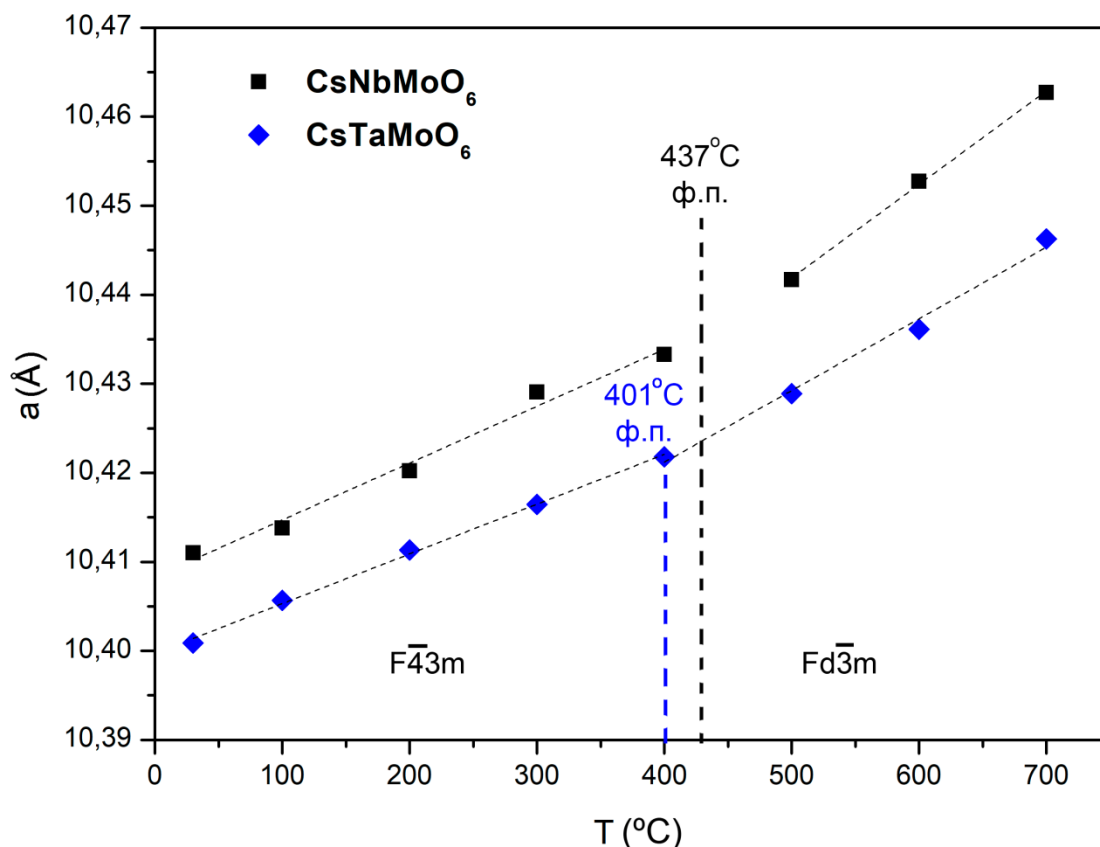


Рисунок 47. Зависимость параметра элементарной ячейки соединений $\text{CsM}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) от температуры.

Линейный коэффициент термического расширения $\alpha = \frac{\Delta L}{L_T \Delta T}$ принимает значения $\alpha(673\text{K}) = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha(973\text{K}) = 10.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для фаз CsNbMoO_6 ($F\bar{4}3m$) и CsNbMoO_6 ($Fd\bar{3}m$), соответственно, и $\alpha(673\text{K}) = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha(973\text{K}) = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для фаз CsTaMoO_6 ($F\bar{4}3m$) и CsTaMoO_6 ($Fd\bar{3}m$), соответственно.

3.3.2 Исследование кристаллической структуры соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$

$\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$

В тройных системах $\text{Rb}_2\text{O}-(\text{Nb}/\text{Ta})_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ фазы со структурой β -пирохлора были обнаружены в области избытка атомов Nb и Ta. Причем соединения с оксидом ниобия формируются в ряду $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ при $x=1.31-1.625$, тогда как Ta-содержащая фаза обнаружена только в одной точке с составом $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$.

Возникновение структур с нестандартной стехиометрией, вероятно, связано с тем, что атомы Rb обладают недостаточным размером и слишком сильной поляризующей способностью, что вызывает сильное напряжение октаэдрического каркаса $[(\text{Nb}/\text{Ta})/\text{MoO}_6]$ при твердофазном синтезе. Кроме того, присутствие атомов Mo^{6+} , как было показано выше, оказывает сильное дестабилизирующее влияние на кристаллическую структуру β -пирохлора. Таким образом, увеличение содержания атомов ниобия или тантала требуется для стабилизации кристаллической структуры β -пирохлора. Также это должно приводить к возникновению кислородных вакансий в пределах 0.18–0.34 для сохранения электронейтральности элементарной ячейки.

На рисунке 48 показана морфология кристаллов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$, которые имеют октаэдрическую форму с выделенными ребрами и гранями. Максимальный размер кристаллов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) ограничен ~ 10 мкм. Вероятно, это связано с тем, что октаэдрический каркас структуры β -пирохлора $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) является сильно искаженным и дефектным по кислороду, что препятствует росту кристаллов, а также приводит к образованию большого количества сростков.

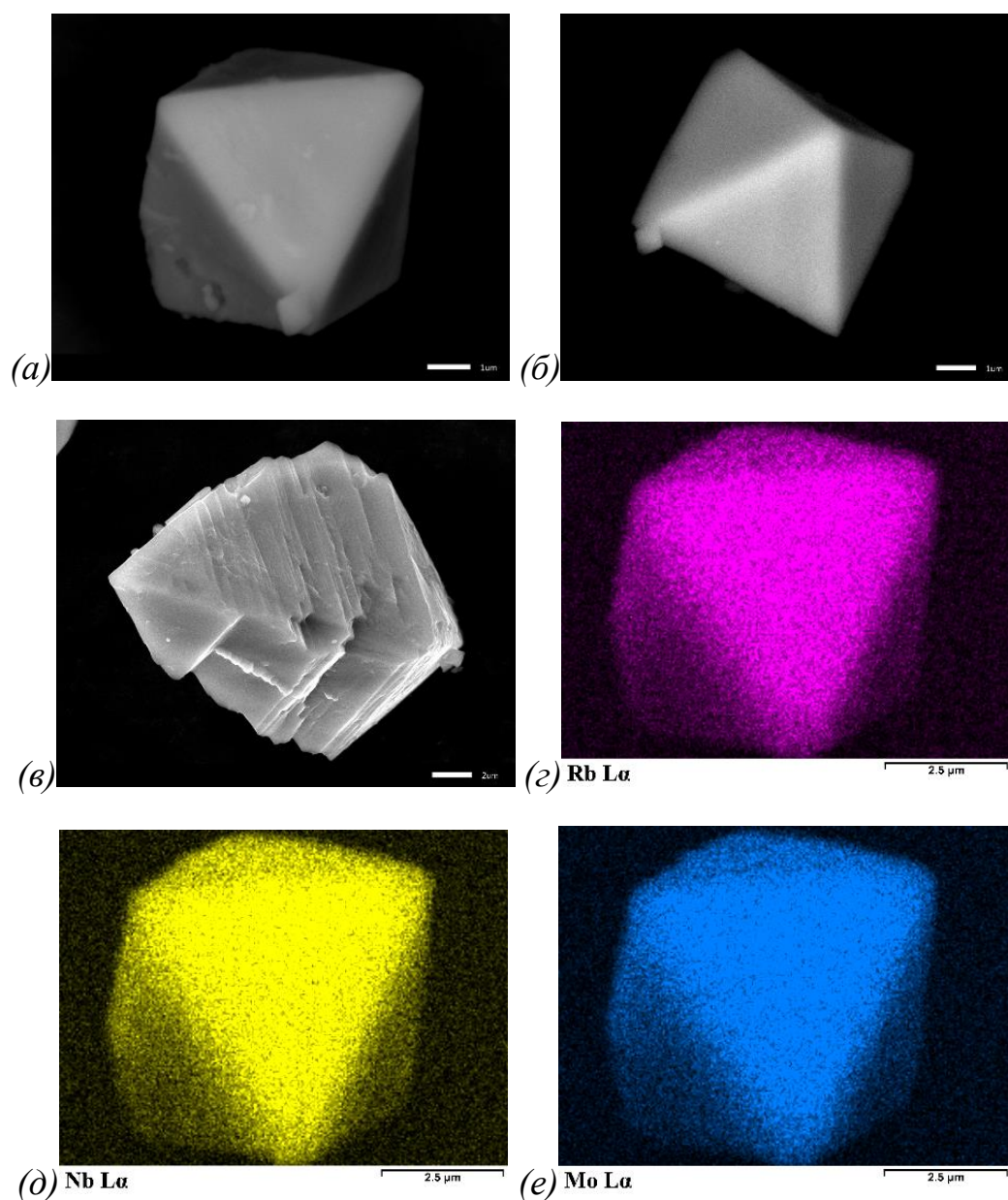


Рисунок 48. РЭМ-изображения (а, б, в) и карты распределения элементов (г, д, е) монокристалла (а) $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$.

Морфология образца $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ показана на рисунке 49 и говорит об образовании наноразмерного (~100 нм) порошка соединения. Образование β-пирохлора только в одной точке состава и малый размер частиц соединения, вероятно, связаны с достаточно низкой реакционной способностью металлического тантала, используемого при синтезе.

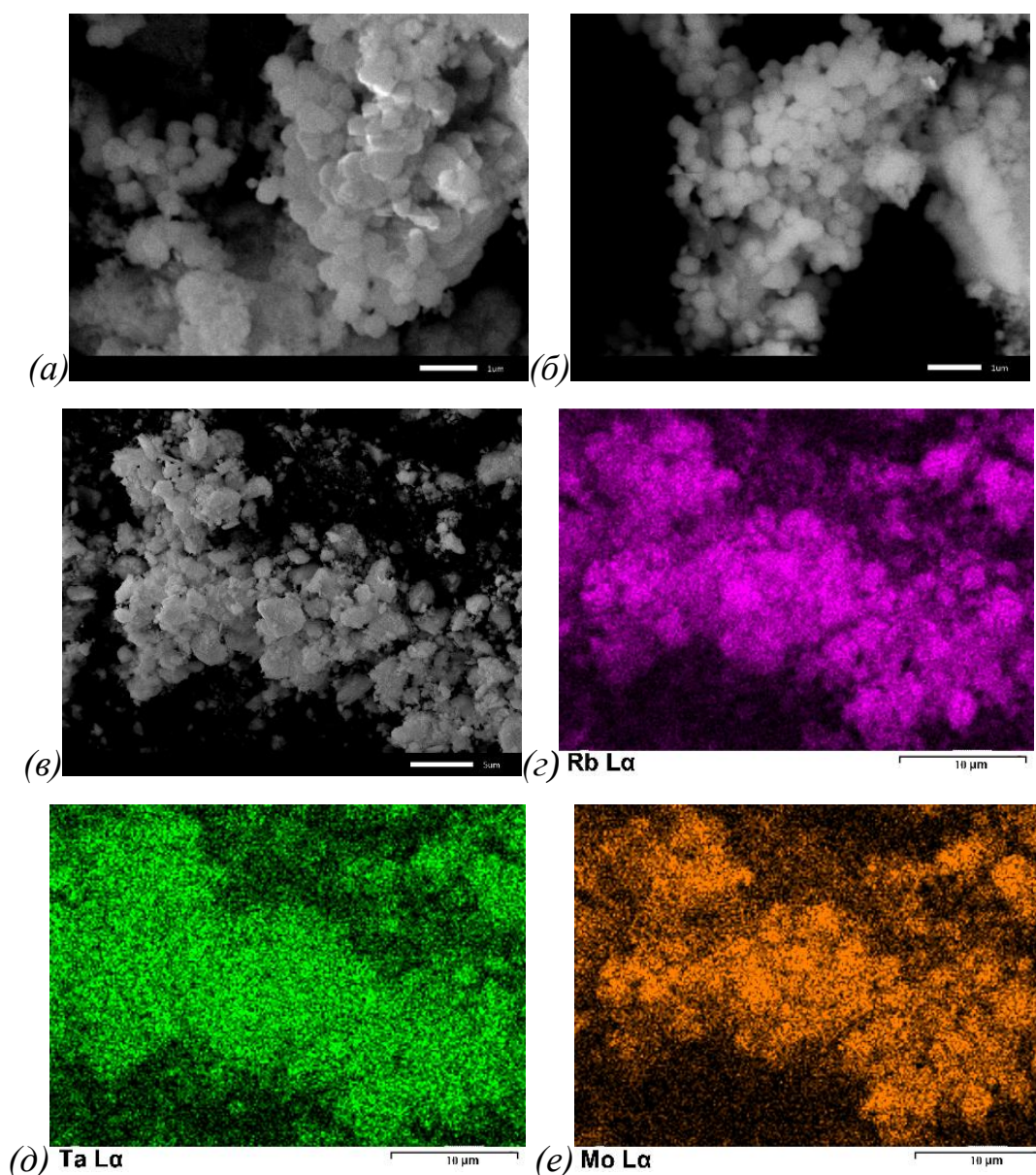


Рисунок 49. РЭМ-изображения (*а, б, в*) и карты распределения элементов (*г, д, е*) нанопорошка (*в*) $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$.

Для установления того, каким образом в кристалле распределены атомы разного сорта, были получены карты распределения элементов (рисунки 48 *г, д, е* и 49 *г, д, е*), на которых видно, что атомы Rb, Nb, Ta и Mo распределены равномерно. Примесные фазы не были обнаружены в пределах чувствительности метода. Результаты уточнения элементного состава методом РМА для различных точек в ряду твердых растворов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и соединения $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ приведены в таблице 26. Видно, что результаты определения количеств Nb, Ta и Mo совпадают с ожидаемыми в пределах

погрешности (± 0.05). Необходимо отметить, что для всех образцов наблюдается небольшой недостаток атомов Rb относительно ожидаемого ($\text{RbNb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$, $\text{RbTa}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.8}$), что исключает влияние статистической погрешности. Вероятно, кристаллическая структура β -пирохлоров $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ дестабилизирована достаточно сильно из-за перераспределения Nb, Ta и Mo по октаэдрическому каркасу с образованием кислородных вакансий, поэтому для ее формирования не требуется стехиометрическое количество атомов рубидия.

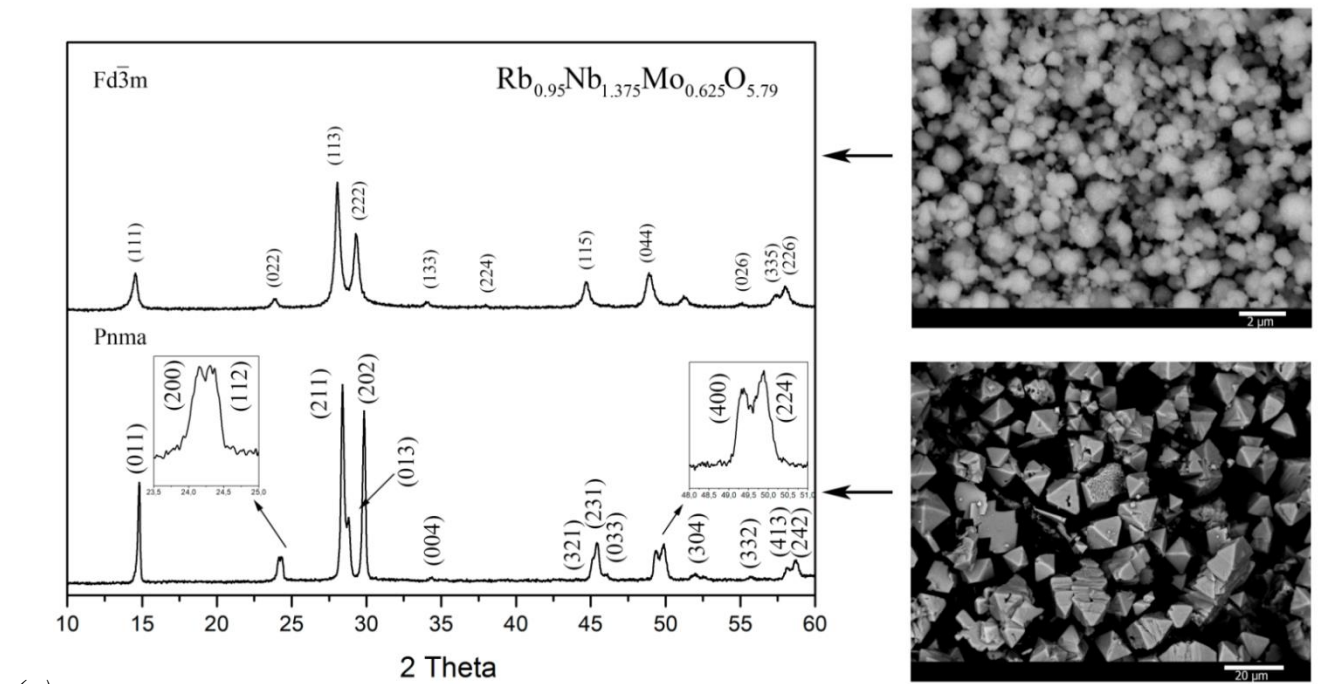
Таблица 26. Элементный состав, параметры элементарной ячейки и температуры разложения для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$.

№.	Мольное соотношение $0.5\text{Rb}_2\text{O} : 0.5\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$ в исходной смеси	Состав, полученный экспериментально	Параметры элементарной ячейки, Å	Температура разложения (± 2), °C
1	Rb:Nb:Mo=1:1.625:0.375	Rb:Nb:Mo=0.88:1.58:0.42	$a=7.408(5)$ $b=7.426(6)$ $c=10.179(15)$	758
2	Rb:Nb:Mo=1:1.563:0.438	Rb:Nb:Mo=0.89:1.53:0.47	$a=7.424(6)$ $b=7.418(5)$ $c=10.157(14)$	760
3	Rb:Nb:Mo=1:1.5:0.5	Rb:Nb:Mo=0.91:1.49:0.51	$a=7.412(6)$ $b=7.404(6)$ $c=10.137(14)$	758
4	Rb:Nb:Mo=1:1.438:0.563	Rb:Nb:Mo=0.9:1.41:0.59	$a=7.393(5)$ $b=7.393(15)$ $c=10.157(14)$	755
5	Rb:Nb:Mo=1:1.375:0.625	Rb:Nb:Mo=0.93:1.32:0.68	$a=7.388(5)$ $b=7.401(26)$ $c=10.217(15)$	749
6	Rb:Nb:Mo=1:1.313:0.688	Rb:Nb:Mo=0.94:1.28:0.72	$a=7.383(5)$ $b=7.432(11)$ $c=10.243(15)$	748
7	Rb:Ta:Mo=1:1.375:0.625	Rb:Ta:Mo=0.75:1.388:0.612	$a=10.471(4)$	750

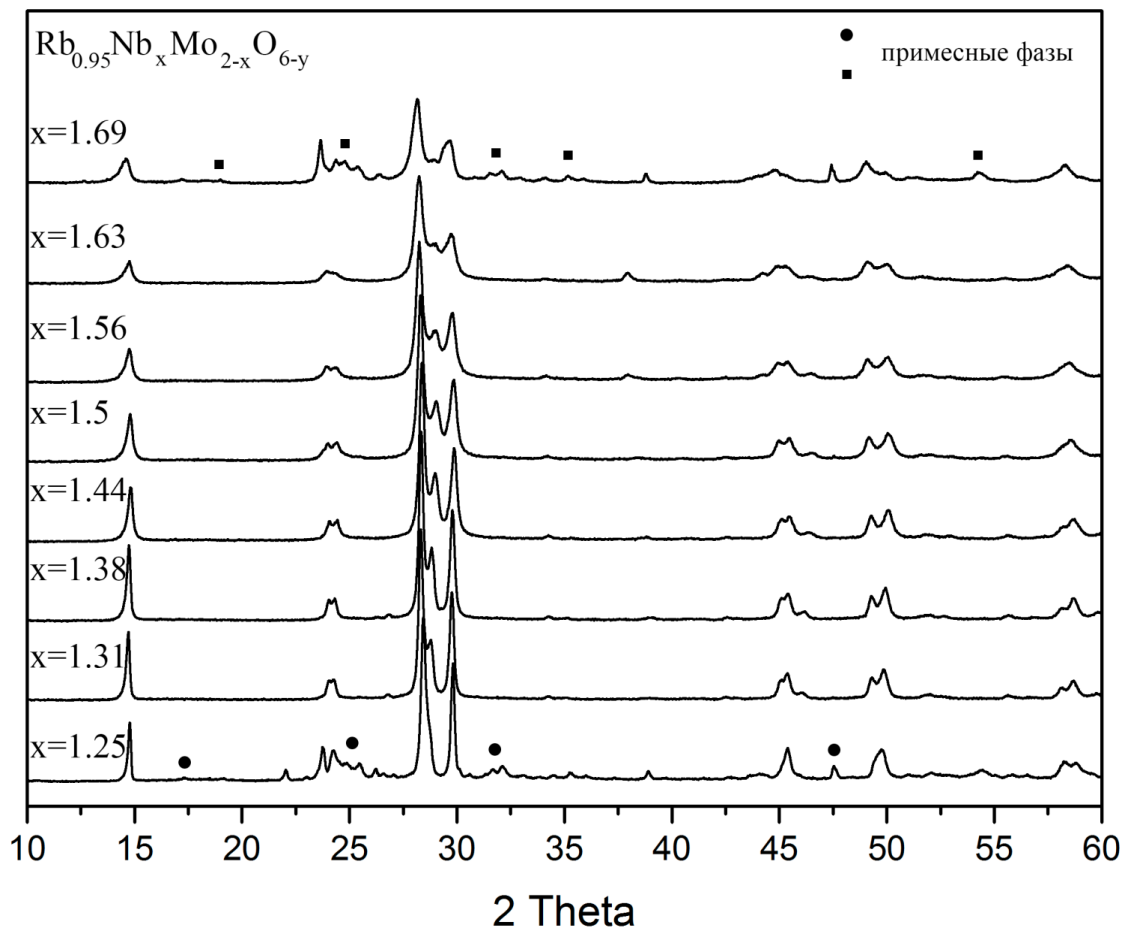
Вид рентгенограмм соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) сильно зависит от размера частиц, который определяется способом синтеза. Рост кристаллов в расплаве молибдата рубидия, как указано в разделе 2 «Экспериментальная часть», приводит к укрупнению частиц до 10–20 мкм и появлению октаэдрической огранки, как показано на рисунке 48. Однако мы обнаружили, что использование избытка нитрата рубидия в качестве расплава для выращивания приводит к формированию наноразмерных $\sim 400-800$ нм частиц соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) (рисунок 50 а).

Вид рентгенограмм наноразмерного порошка аналогичен рентгенограммам для структур β -пирохлора с кубической сингонией и пр.гр $Fd\bar{3}m$ (рисунок 50 а). Однако на рентгенограммах ограненных более крупных монокристаллов соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) наблюдается расщепление рефлексов (022), (113), (115) и (044) (рисунок 50 а). Данное расщепление говорит о появлении дополнительных плоскостей отражения, и, следовательно, о понижении симметрии структуры.

По-видимому, на стадии образования зародышей кристаллов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$), их структура формируется кубической. Однако с увеличением размеров кристаллов накапливается количество структурных искажений, что приводит к понижению симметрии.



(a)



(b)

Рисунок 50. Сравнение рентгенограмм в пр.гр. $Fd\bar{3}m$ и $Pnma$ (a), рентгенограммы соединений в ряду $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) (б).

Обнаружено, что полученные рентгенограммы соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) индицируются в рамках орторомбической сингонии с пр.гр. $Pnma$ [129]. Ранее данная симметрия наблюдалась в основном для неокислородных β -пирохлоров и для структуры $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.25}^{6+}\text{Te}_{0.25}^{4+})\text{O}_{5.75}$.

Рентгенограмма наноразмерного порошка соединения $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ также имеет вид типичный для рентгенограммы соединения со структурой классического β -пирохлора (рисунок 51) и индицируется в кубической сингонии с пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Однако это может быть связано с влиянием размера частиц, как и в случае ряда соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$). Поэтому исследование нетипичной для β -пирохлора кристаллической структуры соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$), с использованием ограненных монокристаллов, представляет большой интерес и будет приведено далее более подробно.

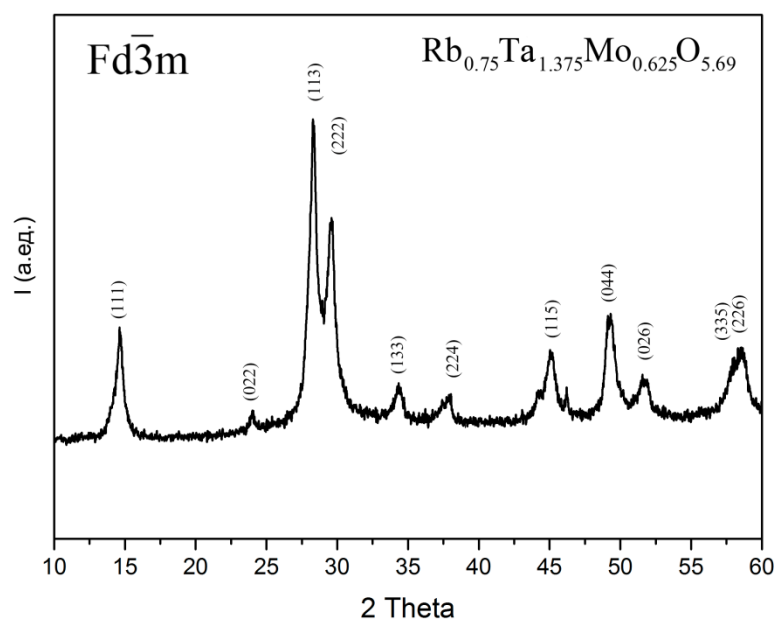


Рисунок 51. Рентгенограмма наноразмерного порошка соединения $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ в пр.гр. $Fd\bar{3}m$.

Таким образом, замещение Cs на Rb в структурах β -пирохлора CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 приводит к перераспределению между атомами Nb, Ta и Mo и потере части атомов кислорода, что в свою очередь оказывает влияние на симметрию

кристаллической структуры в случае Nb-содержащих соединений – понижая ее до орторомбической сингонии.

Кроме того, зависимость параметров элементарной ячейки и объема от состава (рисунок 52) оказывается нелинейной. В пределах погрешности для составов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.73}$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.56}\text{Mo}_{0.44}\text{O}_{5.70}$ параметры a и b наиболее близки, а параметр c принимает меньшие значения. При этом объем достигает минимума в пределах погрешности для точек $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.73}$. Объем ячейки $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.56}\text{Mo}_{0.44}\text{O}_{5.70}$ больше, так как параметры a и b хоть и близки по значениям, но больше, чем аналогичные для двух других составов. Вероятно, что в этом диапазоне составов симметрия структуры $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.73}$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.56}\text{Mo}_{0.44}\text{O}_{5.70}$ повышается и становится псевдотетрагональной.

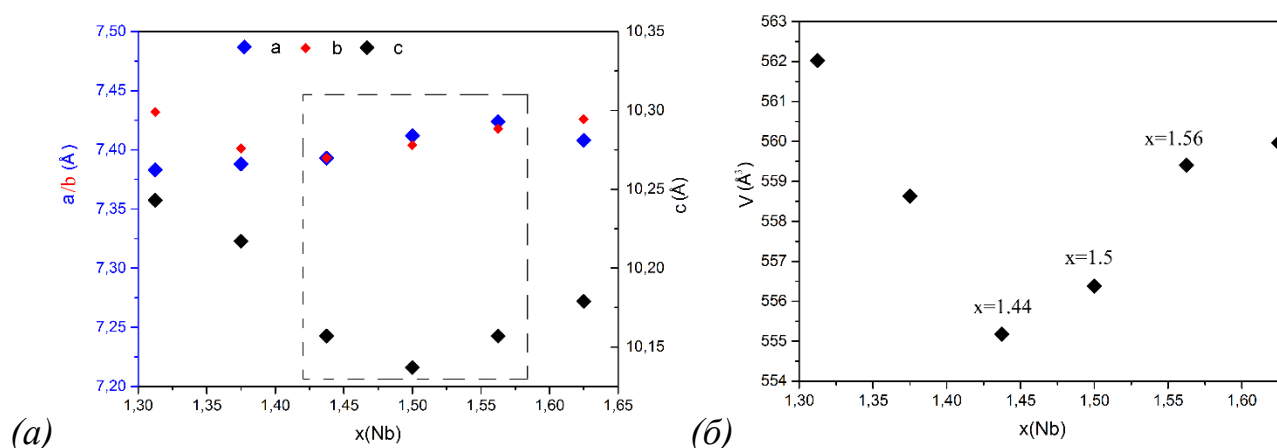


Рисунок 52. Зависимость параметров элементарной ячейки (а) и зависимость объема элементарной ячейки (б) от состава в ряду $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$).

Кристаллическая структура $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$. Уточнение структуры соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ мы провели методом Ритвельда (программный пакет TOPAS [81]) с использованием структуры $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.25}^{6+}\text{Te}_{0.25}^{4+})\text{O}_{5.75}$ (*Pnma*, орторомб. син.) [37], которая была подробно описана в разделе «Литературный обзор», в качестве модели. На рисунке 53 можно увидеть хорошее согласие между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами.

Параметры условий процедуры уточнения и факторы сходимости указаны в таблице 27. Значения параметра GOF ($=\chi^2=R_p/R_{\text{exp}}$) > 1 , так как значение фактора R_{exp} близко к 1. Это связано с количеством уточняемых параметров относительно количества рефлексов, а также с тем, что на рентгенограмме много удвоенных пиков, которые сложно разрешить. Значения координат, углов и длин связей представлены в таблицах 28, 29.

Таблица 27. Результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ методом Ритвельда.

Формула	$\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$
М, г/моль	1426.327
Сингония, пр.гр., Z	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , 4
a, Å	7.399(79)
b, Å	7.391(79)
c, Å	10.224(54)
Объем V, Å ³	559.089(95)
Рассчитанная плотность d_{calc} , г/см ³	4.269
$\lambda(\text{CuK}\alpha)$, Å	1.5406
Интервал $2\theta^\circ$	10–90
Время выдержки в точке, с	10
Шаг, °	0.024
Количество рефлексов	255
Zero shift $2\theta^\circ$	-0.00145(37)
Функция описания формы пика	PV MOD: $a+b\cdot\tan(\text{Th})+c/\cos(\text{Th})$
a (FWHM)	0.0243(12)
b (FWHM)	0.4306(47)
c (FWHM)	0.0012(11)
R_p	5.42
R_{wp}	7.18
R_{exp}	1.87
R_b	2.291
GOF	3.85

Таблица 28. Координаты атомов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$.

Атом	Заселенность	Позиция Вайкоффа	x	y	z	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Rb	0.95	4c	0	0.25	0.6036(55)	2.70(12)
Nb(1)	1	4c	0.2299(70)	0.25	0.2578(69)	2.48(13)
Nb(2)	0.375	4a	0	0.5	0	2.14(37)
Mo	0.625	4a	0	0.5	0	2.15(19)
O(1)	1	4c	0.4715(41)	0.25	0.1789(18)	1.71(54)
O(2)	0.6	4c	0.0028(88)	0.25	0.9452(29)	1.88(75)
O(3)	0.94	8d	0.1550(19)	0.4593(19)	0.1203(23)	1.50(53)
O(4)	1	8d	0.8133(20)	0.4392(19)	0.1390(26)	2.08(53)

Таблица 29. Выбранные значения длин связей и углов структуры $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$.

Длина связи, $\text{\AA}$		Угол между атомами, $^\circ$	
Nb(1)-O(1)	2.1229(1)	O(3)-Mo/Nb(2)-O(4)	96.78(4)
Nb(1)-O(1)'	2.1955(3)	O(3)'-Mo/Nb(2)-O(4)	83.21(6)
2Nb(1)-O(3)	2.1439(3)	O(2)-Mo/Nb(2)-O(4)	89.70(1)
2Nb(1)-O(4)	1.7665(7)	O(2)'-Mo/Nb(2)-O(4)	90.29(9)
2Mo/Nb(2)-O(2)	1.9481(5)	O(4)-Nb(1)-O(4)'	97.33(5)
2Mo/Nb(2)-O(3)	1.7482(7)	O(4)-Nb(1)-O(3)	86.26(4)
2Mo/Nb(2)-O(4)	2.0472(7)	O(4)-Nb(1)-O(1)	88.62(6)
2Rb-O(4)	3.31(9)	O(4)-Nb(1)-O(1)'	94.83(2)
2Rb-O(3)	3.37(6)	O(3)'-Nb(1)-O(1)'	84.59(2)
Rb-O(2)	3.40(9)	O(3)'-Nb(1)-O(1)	91.71(1)
Rb-O(1)	2.53(1)		

Из результатов уточнения структуры видно, что заселенность позиции атома Rb составляет ~95%, что подтверждает результаты РМА. Так, чтобы сохранялась электронейтральность элементарной ячейки, количество кислородных вакансий в структуре больше ожидаемого. Значения заселенностей позиций атомов подбирались вручную, чтобы факторы сходимости и тепловые параметры принимали минимальные значения.

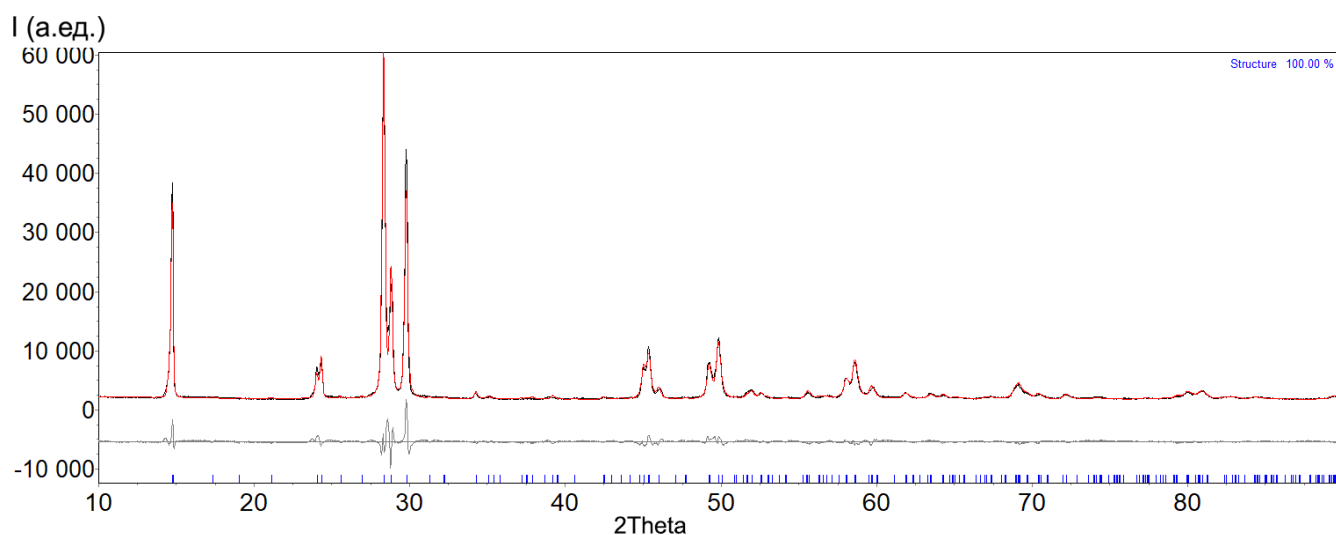


Рисунок 53. Экспериментальная (черный цвет), рассчитанная (красный цвет) и разностная (серый цвет) рентгенограммы соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$.

Элементарная ячейка структуры $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ изображена на рисунке 54 а. Она имеет структурное сходство с соединением $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.25}^{6+}\text{Te}_{0.25}^{4+})\text{O}_{5.75}$. Структура представляет собой слои из октаэдров $[\text{Nb}(1)/\text{Nb}(2)/\text{MoO}_6]$, связанные между собой межслоевыми октаэдрами $[\text{Nb}(2)/\text{MoO}_6]$ (рисунок 54 б). При этом в структуре наблюдается упорядочение: образуются проходящие сквозь слои цепочки из октаэдров $[\text{Nb}(2)/\text{MoO}_6]$. Эти цепочки преимущественно образованы атомами Mo, которые связаны между собой через атомы кислорода O(2), при этом заселенность позиции атома O(2) составляет всего 60% (рисунок 54 в). Таким образом, с высокой вероятностью в структуре реализуются группы из двух дефектных октаэдров $[\text{MoO}_5]$, которые теряют один общий кислород (рисунок 54 г). Кроме того, позиция атома кислорода O(3), который соединяет между собой Nb(1) и Mo/Nb(2), также имеет пониженную заселенность – 94%, что может объясняться статистической потерей атома кислорода структурой для сохранения электронейтральности.

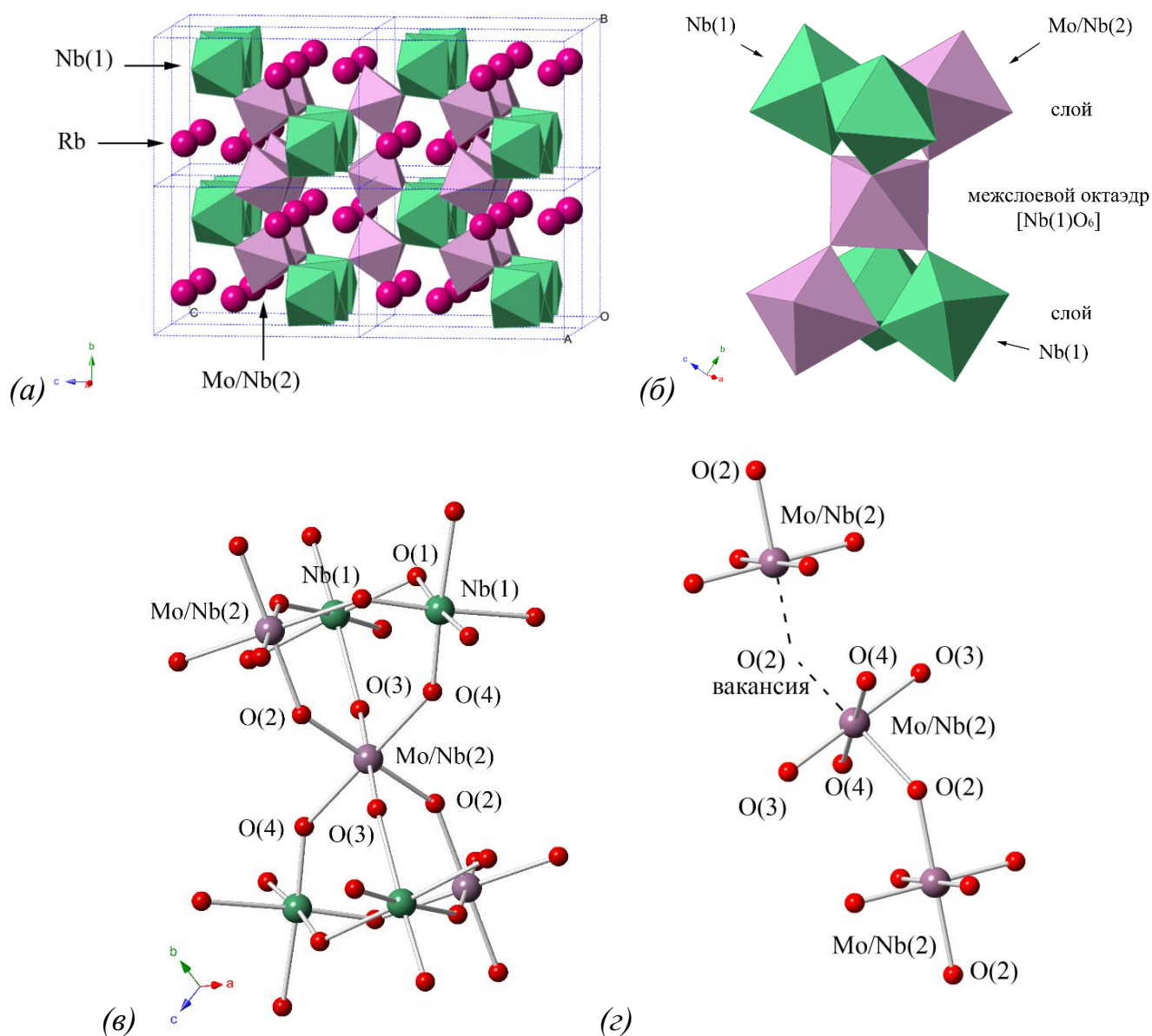


Рисунок 54. Элементарная ячейка (а) и фрагмент структуры (б, в, г) соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$.

Анализ длин связей (таблица 29) показывает, что химическая связь Nb(2)/Mo-O(3) сильно укорочена, однако заселенность этой позиции атомами кислорода также является пониженной.

Таким образом, полученная структурная модель соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ позволяет объяснить нелинейное изменение параметров элементарной ячейки в ряду твердых растворов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$).

Элементарная ячейка структуры кубического β -пирохлора AB_2O_6 содержит 16 позиций для атома В ($Z=8$), а наиболее стабильными их соотношениями являются 1:1 (8:8, $Z=8$) или 1.5:0.5 (12:4, $Z=8$). Хотя элементарная ячейка с орторомбической сингонией меньше, что с кубической ($Z=4$), она содержит 8 позиций для атома В. В полученном ряду твердых растворах $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) реализуются разные соотношения Nb:Mo в позиции В от 1.3:0.7 (5.25:2.75, $Z=4$) до 1.6:0.4 (6.5:1.5, $Z=4$). Минимальное значение параметра c и близкие значения параметров a и b соответствуют соотношению Nb:Mo близкому к 1.5:0.5 (6:2, $Z=4$), что является наиболее устойчивой композицией структуры β -пирохлора. Вероятно, при таких составах в структуре происходит упорядочение и повышение симметрии. Однако индицирование в различных пространственных группах орторомбической и тетрагональной сингонии показало, что выбранная модель является наиболее подходящей.

Термическая устойчивость. Термическое поведение в ряду твердых растворов $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) представлено на рисунке 55 а и является схожим для всех точек ряда. Потери массы при нагревании от 30 до 950°C не происходит. В этом диапазоне температур на кривых ДТА твердых растворов $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) наблюдается один эндотермический эффект, который соответствует процессу разложения соединения, что подтверждается исследованиями РФА (рисунок 55 б). Температуры разложения в ряду $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) представлены в таблице 24 и меняются в интервале 748–760°C. Дальнейшее нагревание выше 850°C приводит к плавлению образовавшейся смеси продуктов разложения.

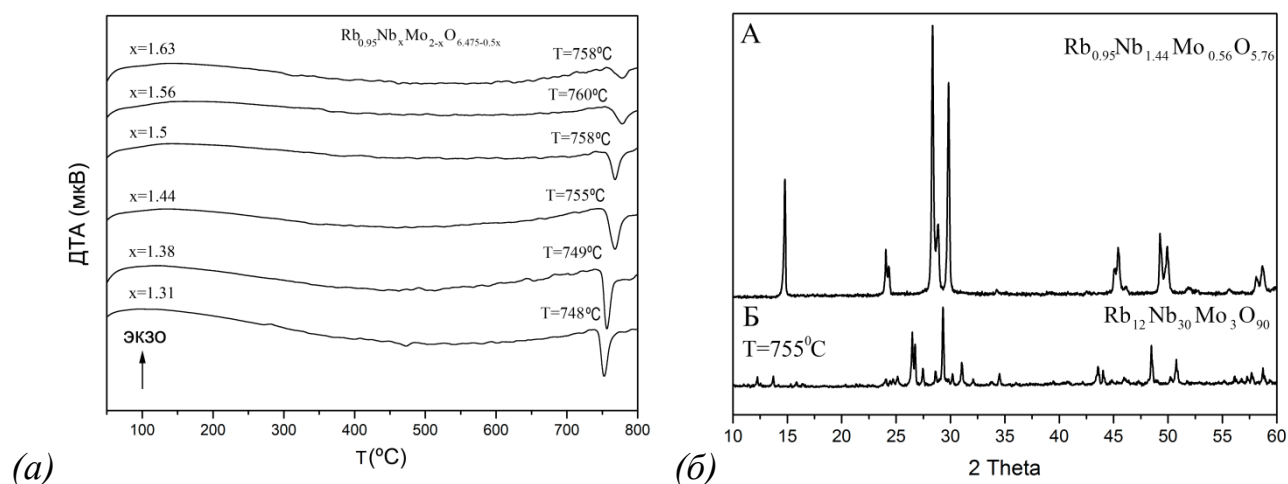


Рисунок 55. Результаты ДТА для $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31\text{--}1.625$) (а), результаты РФА (б): А – приготовленная фаза $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$, В – фаза $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$, прокаленная при 755°C .

Результаты эксперимента высокотемпературной рентгенографии приведены на рисунке 56. Видно, что при нагревании до температуры распада элементарная ячейка расширяется. Кроме того, при температурах 300°C и 700°C параметры a и b орторомбической ячейки сближаются в пределах погрешности, что может говорить о существовании псевдотетрагональной элементарной ячейки при этих температурах.

Исследования РФА показали (рисунок 55 б, 56 а), что при разложении твердых растворов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31\text{--}1.625$) образуется фаза $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ [130], а также предположительно молибдаты рубидия и оксиды ниобия и молибдена. Исследования при помощи РЭМ и РМА образцов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31\text{--}1.625$) после прокаливания при температуре разложения также подтверждают образования нескольких фаз.

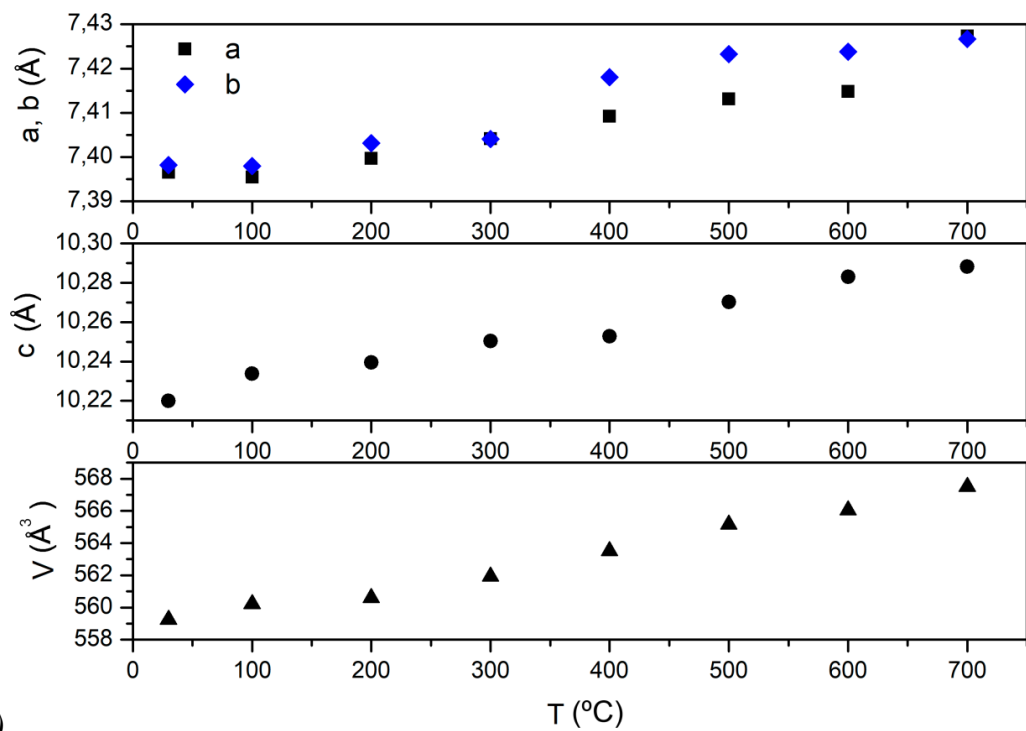
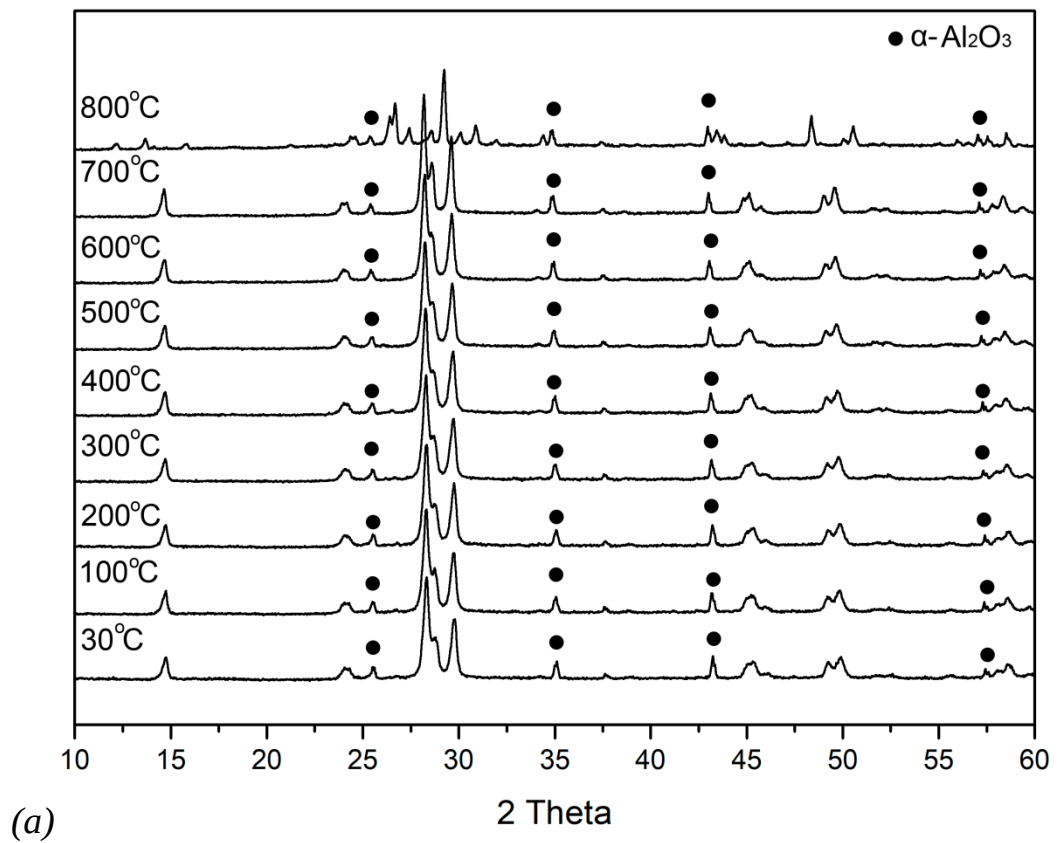


Рисунок 56. Рентгенограммы в интервале температур 30–800⁰С (а) и зависимость параметров элементарной ячейки и объема от температуры (б) для соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – фаза материала кюветы).

На картах распределения элементов рисунке 57 *з, д, е* по выделенной области (рисунок 57 *в*) образца $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$ после прокаливания видно, что одна фаза обогащена ниобием, а другая – молибденом. Первая представляет собой небольшие кристаллы в виде шестиугольных призм, имеющих состав близкий к $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ (рисунок 57 *а*), а вторая – представлена вытянутыми тонкими волокнами (рисунок 57 *б*).

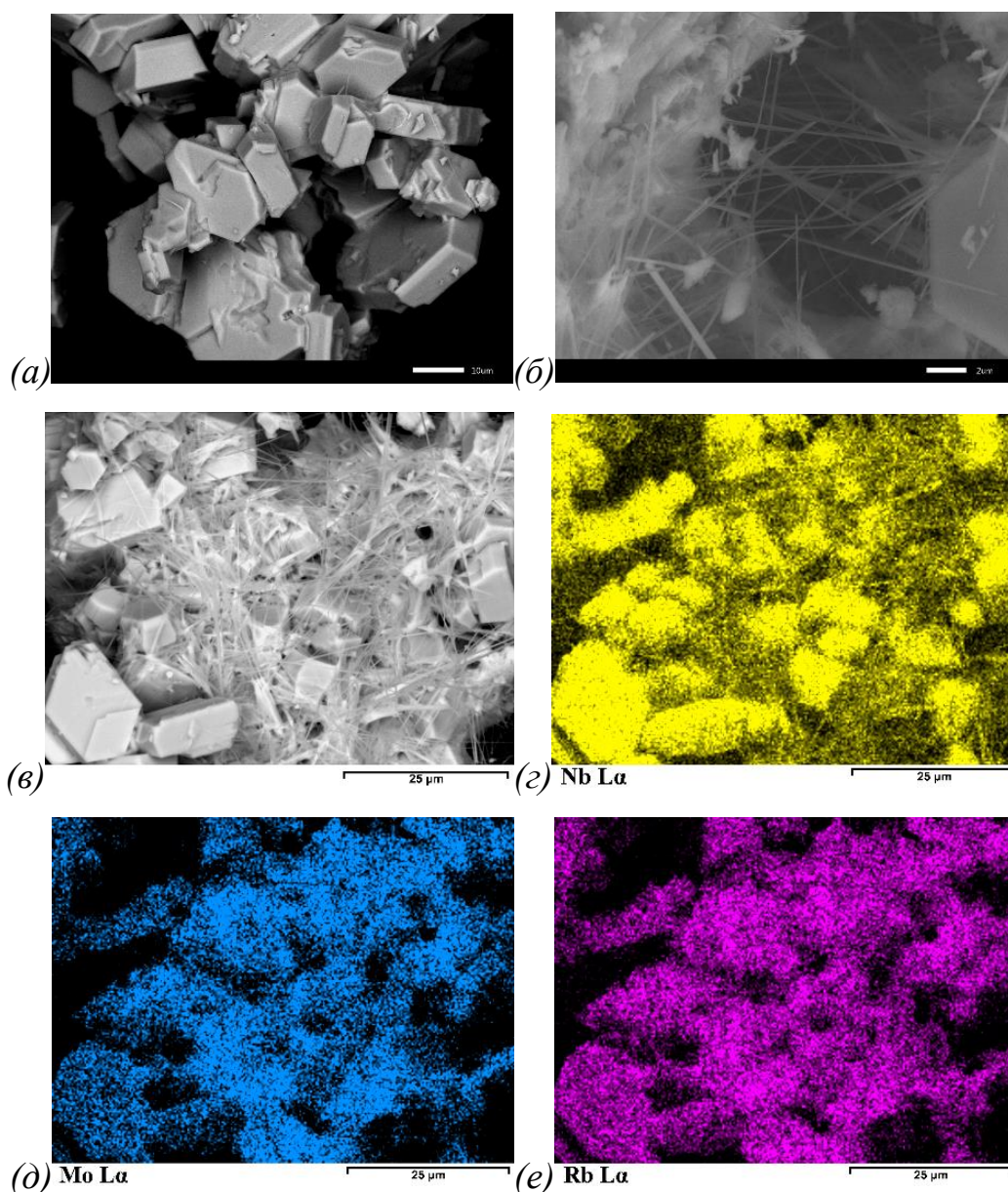


Рисунок 57. РЭМ-изображения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.44}\text{Mo}_{0.56}\text{O}_{5.76}$ после прокаливания при $T=755^\circ\text{C}$ (*а, б, в*) и EDSMA карты распределения элементов для области в (*г, д, е*).

Аналогичное термическое поведение наблюдается для $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$, которое разлагается при 750°C (рисунок 58 а).

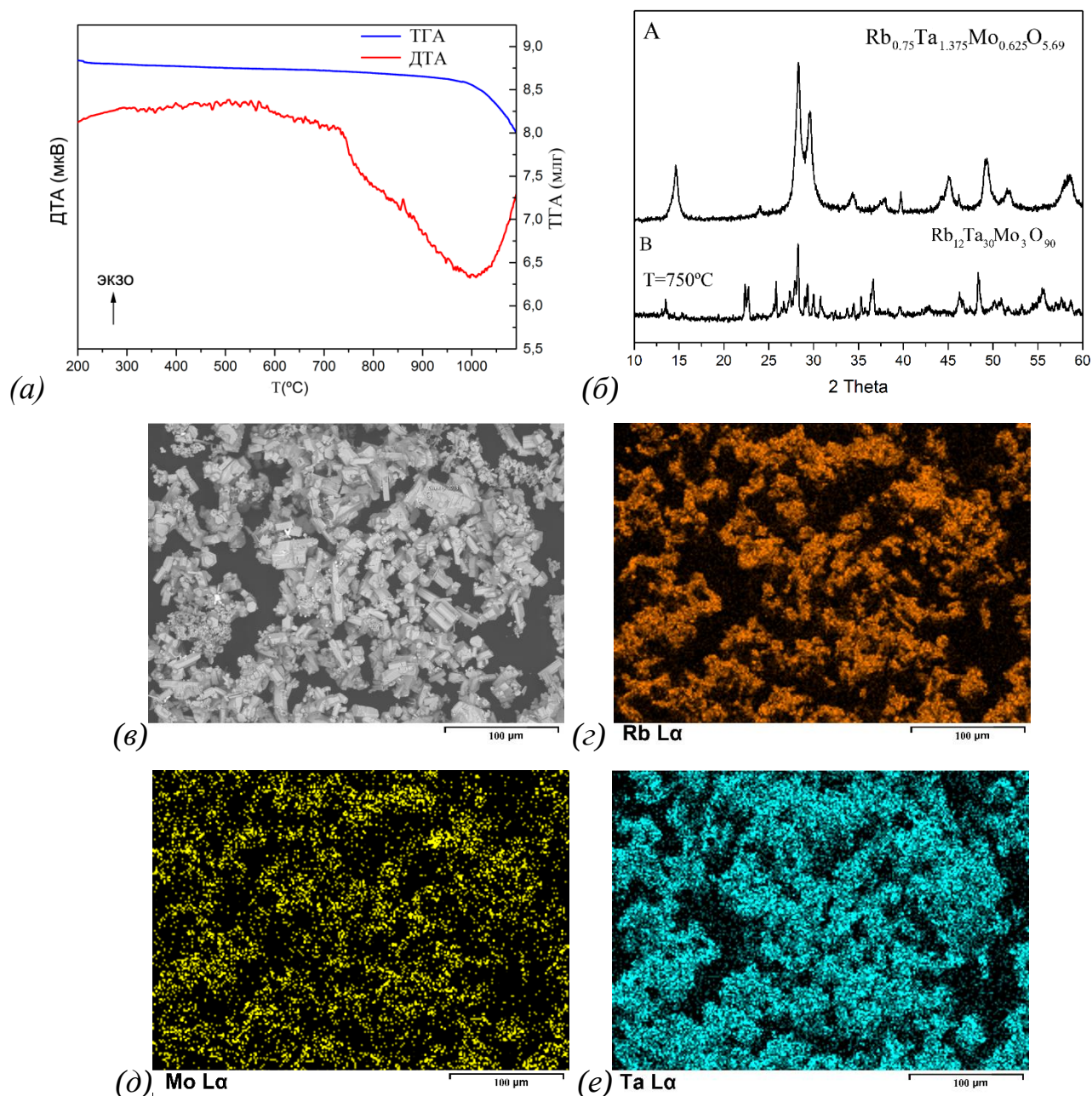
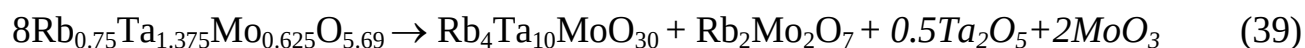
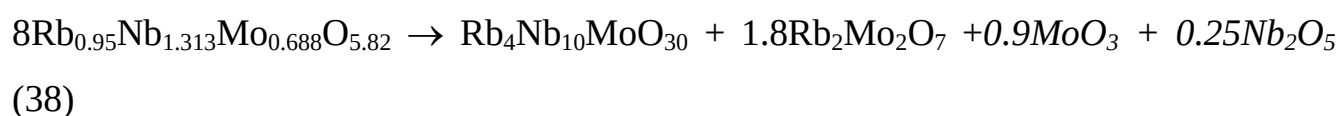
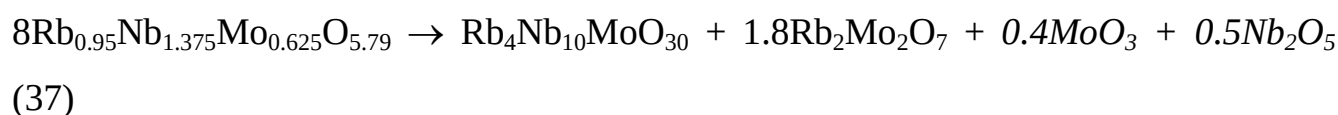
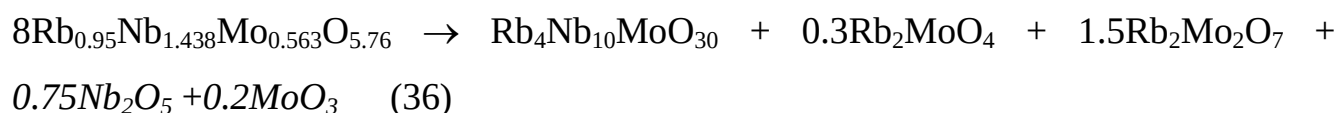
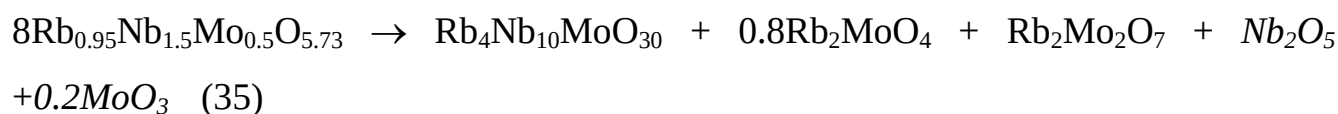
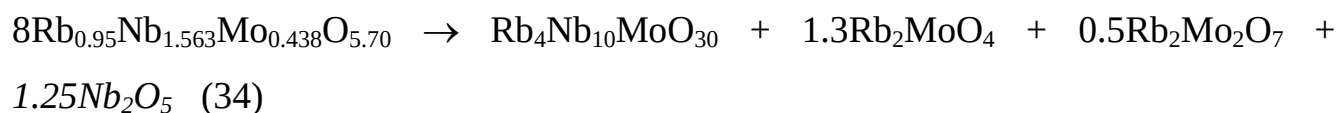
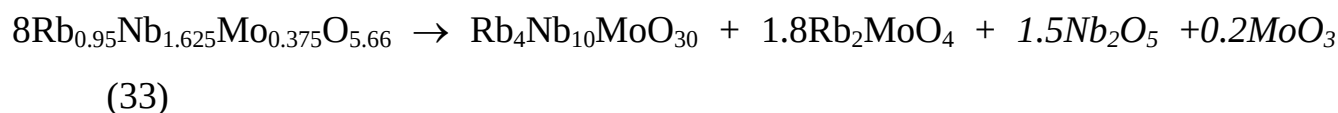


Рисунок 58. Результаты ДТА для $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ (а), результаты РФА (б): А – приготовленная фаза $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$, В – фаза $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$, прокаленная при 750°C ; карты распределения элементов (в, г, д) Rb, Mo, Ta образца $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$, прокаленного при 750°C .

Дальнейший нагрев выше 1000°C приводит, как видно на кривой ТГА, к потере массы, что связано с плавлением и сублимацией молибдатов рубидия.

Исследования РФА и РЭМ (рисунок 58 б, в, г, д, е) показывают образование фазы $\text{Rb}_4\text{Ta}_{10}\text{MoO}_{30}$ [130] и молибдатов рубидия после прокаливания при 750°C и отсутствие фазы молибдатов после прокаливании выше 1200°C .

Таким образом, уравнения термораспада можно представить, как



В уравнениях (33) – (39) оксиды ниобия, тантала и молибдена выделены курсивом, так как их фазы не были подтверждены экспериментально в силу небольшого содержания, однако они необходимы для уравнивания реакции.

В интервале $x=1.625$ – 1.438 температуры разложения практически не изменяются и являются достаточно высокими $\sim 760^\circ\text{C}$, а при увеличении содержания молибдена до $x=1.375$ – 1.313 температуры разложения несильно падают до $\sim 750^\circ\text{C}$ (таблица 24).

Согласно [130] кристаллическая структура $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ принадлежит к тригональной сингонии с пр.гр. $R\bar{3}m$ ($a=b=7.509(2)$ Å, $c=43.06(1)$ Å) и имеет сходство со структурой полученных нами фаз $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31$ – 1.625). Кристаллические ячейки и структурные единицы соединений приведены

для сравнения на рисунке 59. Видно, что структура $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ содержит структурные блоки схожие со структурой β -пирохлора. Структурная единица $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ представляет собой две группы из трех октаэдров, связанных между собой через вершины и располагающихся друг над другом. Однако, в случае структуры β -пирохлора такие группы из трех октаэдров связаны между собой через дополнительный «межслоевой» октаэдр через вершины, а в случае структуры $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ эти группы связаны друг с другом через общие ребра. На элементарную ячейку $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ приходится всего один атом Мо, который равновероятно может занимать каждую из трех возможных позиций в структуре. При замещении этого атома молибдена на ниобий получается ниобат рубидия $\text{Rb}_4\text{Nb}_{11}\text{O}_{30}$ (тетр. син., пр.гр. $R\bar{3}m$, $a=b=6.020(1) \text{ \AA}$, $c=38.7030(80) \text{ \AA}$) [131].

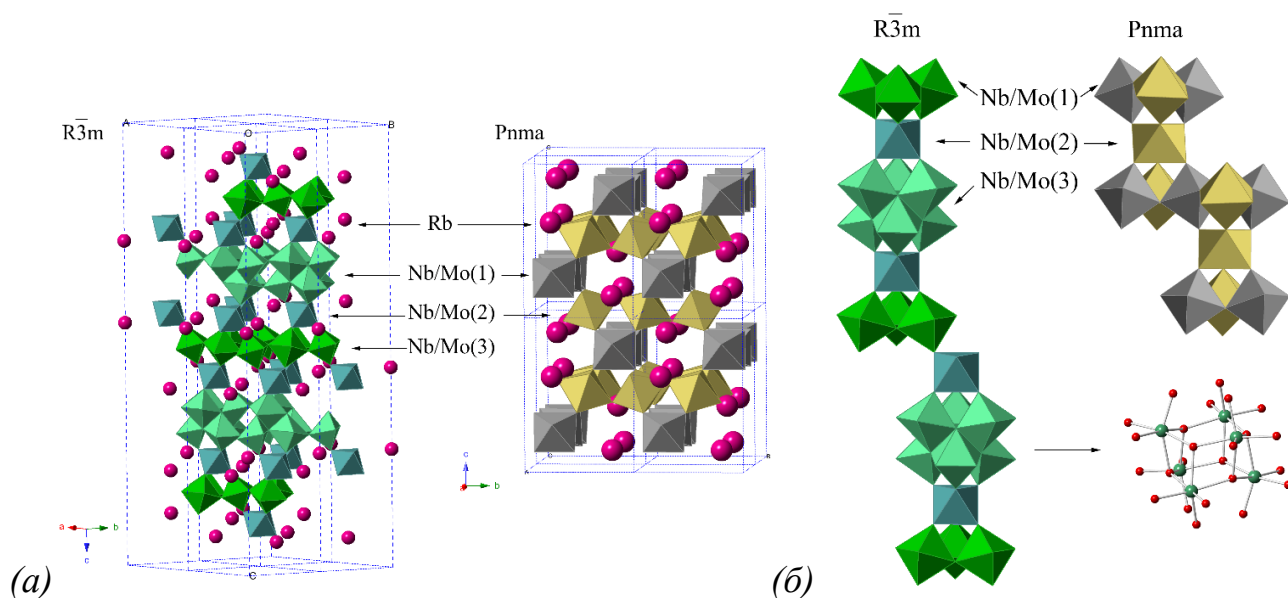


Рисунок 59. Сравнение кристаллической структуры (а) и структурных блоков (б) $\text{Rb}_4\text{Nb}_{10}\text{MoO}_{30}$ и $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$).

Сравнивая кристаллические структуры (рисунок 59) можно предположить, что увеличение количества молибдена в ниобате рубидия $\text{Rb}_4\text{Nb}_{11}\text{O}_{30}$ приводит к тому, что в группу из шести октаэдров $[\text{NbO}_6]$, связанных между собой через два ребра, между связанными через вершины единиц из трех октаэдров, внедряется дополнительный октаэдр, меняя структурный тип соединения на β -пирохлор.

Также образование промежутка между рядами октаэдров приводит к увеличению количества атомов рубидия.

3.3.3 Заключение к разделу 3.3.

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве выращены однородные монокристаллы β -пирохлоров CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 . Методом РСА определено, что соединения CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 имеют кубическую сингонию с пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 10.41039(8)$ и $10.3999(2)$ Å, соответственно. Оба соединения характеризуются искажением полиэдров $[\text{MO}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$), которого достаточно, чтобы понизить симметрию всей структуры до нецентросимметричной пр.гр. $F\bar{4}3m$. CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 обладают нелинейно-оптическими свойствами, причем интенсивность сигнала ГВГ CsNbMoO_6 в 19 раз выше, чем для CsTaMoO_6 вследствие более высоких значений поляризуемости и ковалентности связи Nb–O по сравнению с Ta–O. Исследуемые соединения CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 претерпевают фазовые переходы 1-го рода, соответствующие температурам $T = 437^\circ\text{C}$ и $T = 401^\circ\text{C}$. Выяснено, что при температуре фазового перехода прекращается генерация второй гармоники, что связано с повышением симметрии кристаллической решетки. Таким образом, соединения претерпевают фазовый переход из низкосимметричной модификации в высокосимметричную модификацию $F\bar{4}3m \leftrightarrow Fd\bar{3}m$ при нагревании. При дальнейшем нагревании фазы CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 плавятся без разложения при 834°C и 871°C соответственно.

Обнаружено, что в соединениях $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x = 1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ в области, обогащенной атомами ниобия или тантала, образуются фазы со структурой β -пирохлора. Изменение стехиометрии от Nb:Mo=1:1 приводит к возникновению кислородных вакансий в структурах $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x = 1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$, а также к понижению симметрии до орторомбической в случае Nb-содержащих соединений. Кристаллическая структура $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ была уточнена методом Ритвельда. Обнаружено, что в структуре образуются упорядоченные

цепочки из октаэдров, преимущественно заселенных атомами Мо. Кислородные вакансии преимущественно возникают в положениях, общих для двух октаэдров $[\text{MoO}_6]$, что говорит об образовании групп из $[\text{MoO}_5]$.

Так как октаэдрический каркас пирохлора $[(\text{Nb/Ta})/\text{MoO}_6]$ хуже стабилизируется небольшими атомами Rb, то фазы $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$ характеризуются меньшей термической устойчивостью по сравнению с CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 и распадаются в интервале температур 748–760°C.

3.4 Кристаллохимические закономерности образования пироклороподобных фаз

Как было показано в разделе 1 «Литературный обзор» фазы со структурой β -пироклора $A^I M_2 O_6$ традиционно принято представлять в виде трехмерного каркаса, построенного из октаэдров $[M_2 O_6]$, в пустотах которого располагаются катионы A^+ (рисунок 60 а). Это связано со строением и составом объектов, которые были получены и исследовались до недавнего времени: $A^I M^V M^{VI} O_6$ и $A^I M^{IV}_{0.5} M^{VI}_{1.5} O_6$ (куб. син., пр.гр. $Fd\bar{3}m$). Однако исследования последних лет в мире и в нашей научной группе показывают, что могут образовываться соединения со структурой β -пироклора, имеющие более сложный элементный состав в позиции М ($A^I M_2 O_6$). Используя общепринятую модель описания структуры сложно выявить причины, приводящие к нестандартной стехиометрии атомов в позиции М ($Rb_8 Nb_{11} Mo_5 O_{46.5}$ [41]) образованию дефектов по кислороду ($CsTe_2 O_{5.8}$ [39]) или изменению симметрии элементарной ячейки, которая может относиться не только к кубической, но и к тетрагональной, орторомбической, тригональной и моноклинной сингонии. Управление этими характеристиками позволит получать соединения с заранее заданной кристаллической структурой и физическими свойствами, например, такими как нелинейно-оптические, которые определяются симметрией кристалла.

Поэтому для формализации нарушений симметрии и стехиометрии мы предлагаем элементарную ячейку структуры $A^I M_2 O_6$ β -пироклора условно разделить на два сегмента – слоевой и межслоевой (рисунок 60 б). При этом среди атомов М в одной элементарной ячейке 12 будут относиться к слою, а 4 будут иметь межслоевое положение, тогда как на одну стандартную элементарную ячейку β -пироклора с кубической сингонией и пр.гр. $Fd\bar{3}m$, $Z=8$ приходится всего 16 атомов ($A^I_8 M_{16} O_{48}$).

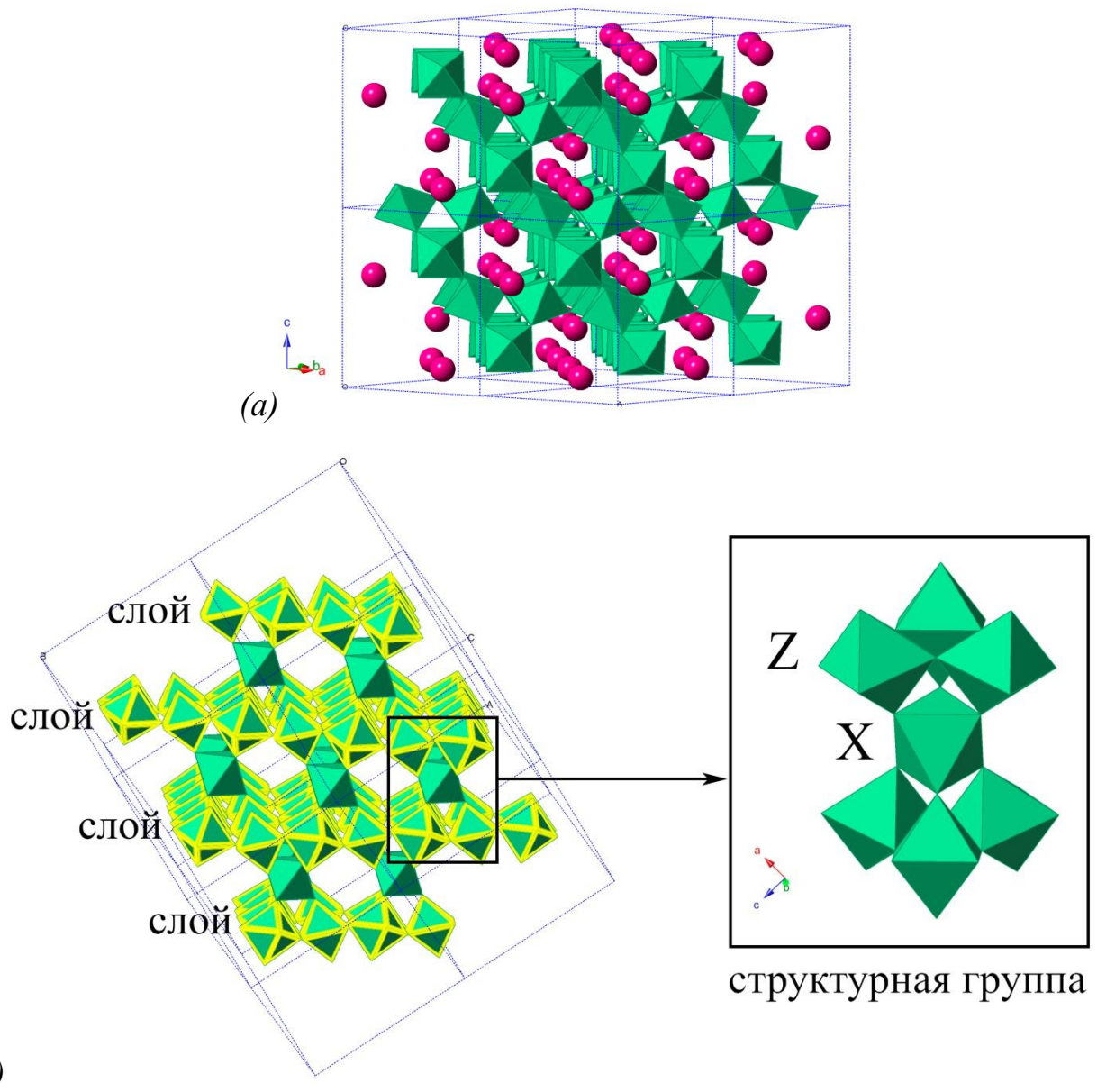


Рисунок 60. Стандартная элементарная ячейка кубического β -пироксена, представленная как трехмерный октаэдрический каркас (a) и как слоистая структура (б).

В общем виде, структура будет представлять собой слои перпендикулярно оси $[111]$, построенные из октаэдров Z, которые соединены в трехмерный каркас через вершины октаэдров X. Эти слои смещены друг относительно друга на вектор $\vec{N}$, величина которого определяется размерами «межслоевого» октаэдра (рисунок 61).

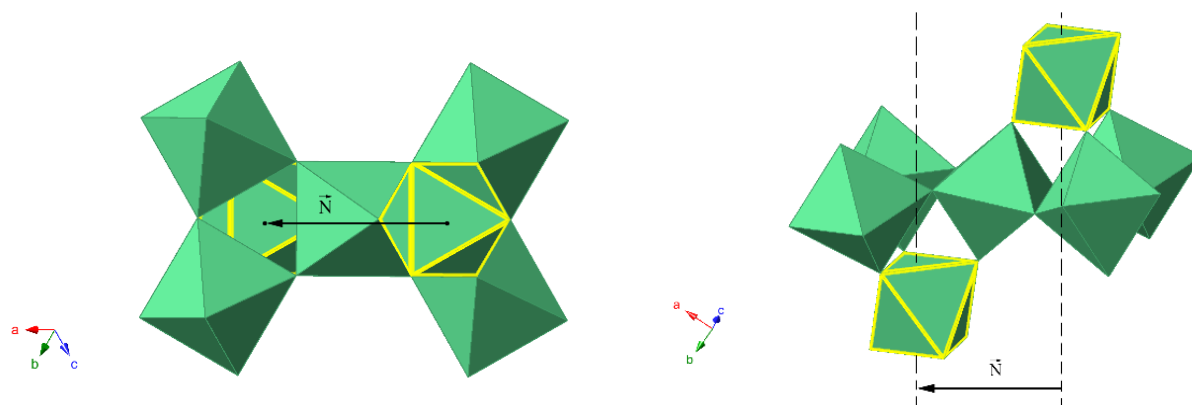


Рисунок 61. Вектор смещения $\vec{N}$ слоев друг относительно друга в слоевой модели структуры β -пирохлора в разных проекциях (межслоевые октаэдры выделены желтым цветом).

Поэтому общую формулу можно записать как $A^I_8X_4Z_{12}O_{48}$, где X и Z – это различные кристаллографические позиции (межслоевая и слоевая, соответственно), которые могут быть заселены как разными, так и одинаковыми атомами. Так как в позициях X и Z могут находиться атомы в различных степенях окисления, то электронейтральность элементарной ячейки достигается изменением количества атомов кислорода (возникновением кислородных вакансий). Таким образом, одна формульная единица структуры β -пирохлора может быть записана как $A^IX_{0.5}Z_{1.5}O_{6-y}$.

Похожая модель описания β -пирохлора в рамках сравнения со слоистой структурой вольфрамовой бронзы была впервые была приведена в работе 1971 года [20], однако не получила развитие в дальнейшем.

Так, обобщая, можно сказать, что слоевая модель позволяет рассматривать структуру β -пирохлора как некубическую с нестандартной стехиометрией, причем кубический β -пирохлор также описывается этой моделью как частный случай, где позиции X и Z будут кристаллографически неразличимы.

Такой способ перераспределения позиций 4 к 12 в структуре β -пирохлора объясняет возникновение сложной стехиометрии в полученных в данной работе и ранее в нашей научной группе пирохлороподобных структур: $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-}$

$_{0.5x}$ ($x=1.31-1.625$), $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$, $\text{K}_8\text{V}_6\text{Te}_{10}\text{O}_{49}$, $\text{Rb}_8\text{V}_7\text{Te}_9\text{O}_{48.5}$, $\text{Cs}_8\text{V}_6\text{Te}_{10}\text{O}_{49}$ (формулы приведены из расчета элементарной ячейки, $Z=8$) [44], CsTe_2O_6 и $\text{CsTe}_2\text{O}_{5.75}$ [39].

Таким образом, изменение стехиометрии связано с неравноценными позициями М в структуре $A^I\text{M}_2\text{O}_6$ β -пирохлора, а понижение симметрии начинается с селективного заселения атомами этих позиций Х и Z модели $A^IX_{0.5}Z_{1.5}\text{O}_{6-y}$ (или $A_8X_4Z_{12}\text{O}_{48-y}$ из расчета элементарной ячейки, $Z=8$), что мы и наблюдали на примере структуры из оксидов ниобия и молибдена с щелочным атомом рубидия – $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$).

Для сохранения целостности трехмерного каркаса структуры позиция М ($A^I\text{M}_2\text{O}_6$) должна быть полностью или практически полностью заселена атомами, способными к устойчивой октаэдрической координации (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Te^{6+}). Оставшуюся часть занимают атомы, склонные к образованию искаженных координационных октаэдров или к меньшему координационному числу (Mo^{6+} , V^{5+}). Это объясняет не только наличие нарушения стехиометрии, но также ее количественные характеристики. Количество атомов Mo^{6+} , V^{5+} и Te^{4+} в приведенных выше структурах β -пирохлора меняется вблизи 4, что соответствует количеству позиций Х в элементарной ячейке.

Если записать химические формулы полученных нами твердых растворов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) с орторомбической сингонией в виде модели $AX_{0.5}Z_{1.5}\text{O}_{6-y}$: $\text{Rb}(\text{Mo}_{0.375}\text{Nb}_{0.125})\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{5.66}$, $\text{Rb}(\text{Mo}_{0.438}\text{Nb}_{0.062})\text{Nb}_{1.501}\text{O}_{5.70}$, $\text{Rb}(\text{Mo}_{0.5})\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{5.73}$, $\text{RbMo}_{0.5}(\text{Mo}_{0.63}\text{Nb}_{1.438})\text{O}_{5.76}$, $\text{RbMo}_{0.5}(\text{Mo}_{0.125}\text{Nb}_{1.375})\text{O}_{5.78}$, $\text{RbMo}_{0.5}(\text{Mo}_{0.188}\text{Nb}_{1.313})\text{O}_{5.82}$, то можно заметить, что в интервале $x=1.56-1.63$ в междослойной позиции есть небольшое количество атомов Nb^{5+} , и наоборот, в интервале $x=1.31-1.44$ количество молибдена больше числа междослоевых позиций, поэтому он частично заселяет слои структуры. Такое статистическое заселение атомами Nb и Mo одних и тех же позиций, приближает симметрию структуры к кубической и может вызывать сложности при индентификации рентгенограммы. Также в ряд твердых растворов попадает точка $x=1.5$, где количество атомов

молибдена и ниобия совпадает с количеством неэквивалентных позиций, что может вызывать повышение симметрии до тетрагональной или псевдотетрагональной. В области твердых растворов около $x=1.5$, действительно, наблюдается сближение параметров ячейки a и b , а также уменьшение до значения параметра c .

Также необходимо отметить, что в случае β -пирохлоров $K_8V_6Te_{10}O_{49}$, $Rb_8V_7Te_9O_{48.5}$ и $Cs_8V_6Te_{10}O_{49}$ [44] количество кислорода в приведенных формулах рассчитано с условием, что элементы находятся в высших степенях окисления, однако, как показывают наши исследования, вероятнее образование кислородных вакансий как за счет перехода $Te^{6+} \rightarrow Te^{4+}$ с образованием пар полиэдров $[Te^{4+}O_5\Box]$, так и за счет формирования атомами V^{5+} более устойчивых координационных полиэдров $[V^{5+}O_5\Box]$. В случае соединений $Rb_8Nb_{11}Mo_5O_{46.5}$, $Rb_8Ta_{12}Mo_4O_{46}$ недостаток по кислороду стабилизируют атомы Mo^{6+} , которые теряют кислород и образуют более устойчивую для них конфигурацию $[Mo^{6+}O_5\Box]$.

Структура β -пирохлора $A^I M^V M^{VI} O_6$, где катионы распределены по позиции M как $M^V:M^{VI}=1:1$, является частным случаем представленной модели $A^I X_{0.5} Z_{1.5} O_{6-y}$. Например, формулу $A^I M^V M^{VI} O_6$ можно представить как $A^I (M_{0.25}^V M_{0.25}^{VI}) (M_{0.75}^V M_{0.75}^{VI}) O_6$. Упорядочение атомов M^V и M^{VI} по разным позициям не происходит, они равновероятно могут заселять как слои, так и межслоевое пространство. Это типично для структур, где оба атома M^V и M^{VI} способны к формированию устойчивого октаэдрического окружения.

Когда понижение симметрии происходит только в рамках кубической сингонии, то разупорядочение атомов M^V и M^{VI} по позициям X и Z также сохраняется. Например, в случае полученных соединений $Cs(Nb/Ta)MoO_6$ октаэдрический каркас $[(Nb^{5+}/Ta^{5+})/Mo^{6+}]$ характеризуется наличием геометрических искажений, однако атомы Nb и Mo не упорядочиваются по позициям X и Z , как в случае $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$). Крупные атомы Cs стабилизируют кристаллическую структуру, и понижение симметрии

происходит только в рамках кубической сингонии до пр.гр. $F\bar{4}3m$, связанное со смещением атомов кислорода из позиции 48f (пр.гр. $Fd\bar{3}m$).

Кроме того, если рассмотреть структурные изменения в теллур-содержащей системе $A^I\text{Te}^{\text{IV}}_{0.5}(\text{M}^{\text{VI}}_x\text{Te}^{\text{VI}}_{1.5-x})\text{O}_{6-x}$ ($A^I=\text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Mo}, \text{W}$) в более широких пределах x , то можно объяснить нарушение стехиометрии даже в кубических Те-содержащих β -пирохлорах с пр.гр. $Fd\bar{3}m$, полученных в данной работе. Рассмотрение структурных превращений на примере систем $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$ ($x=0-1.5$) и $\text{CsTe}^{\text{IV}}_{0.5}(\text{M}^{\text{VI}}_x\text{Te}^{\text{VI}}_{1.5-x})\text{O}_6$ ($x=0-1.5$, $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Mo}, \text{W}$), используя слоевую модель $A^IX_{0.5}Z_{1.5}\text{O}_{6-y}$ (X – позиции слоя, Z – межслоевые позиции), позволяет представить цепочку превращений кристаллической структуры β -пирохлора и упорядочения атомов по позициям.

Для наглядности представления структурных изменений на рисунке 62 изображены структурные единицы для соединений со структурой β -пирохлора $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$ ($x=0-1.15$) с различными симметриями. Соединения $\text{RbTe}_2\text{O}_{5.75}$ и $\text{CsTe}_2\text{O}_{4.85}$ являются изоструктурными [38, 51]. Из рисунка 62 видно, что понижение симметрии структуры β -пирохлора $\text{CsTe}_2\text{O}_{5.8}$ (куб. син., пр.гр. $Fd\bar{3}m$) связано с перераспределением различных атомов (в данном случае такими выступают Te^{4+} и Te^{6+}) по слоевым и межслоевым позициям. При этом образуются упорядоченные структуры CsTe_2O_6 (триг. син., $R\bar{3}m$) и $\text{CsTe}_2\text{O}_{5.75}$ (орторомб. син., $Pnma$). Потеря существенного количества атомов кислорода в случае соединений $\text{RbTe}_2\text{O}_{5.75}$ и $\text{CsTe}_2\text{O}_{4.85}$ с образованием квадратно-пирамидальных групп $[\text{TeO}_5]$ все еще позволяет сохранить структурный тип β -пирохлора.

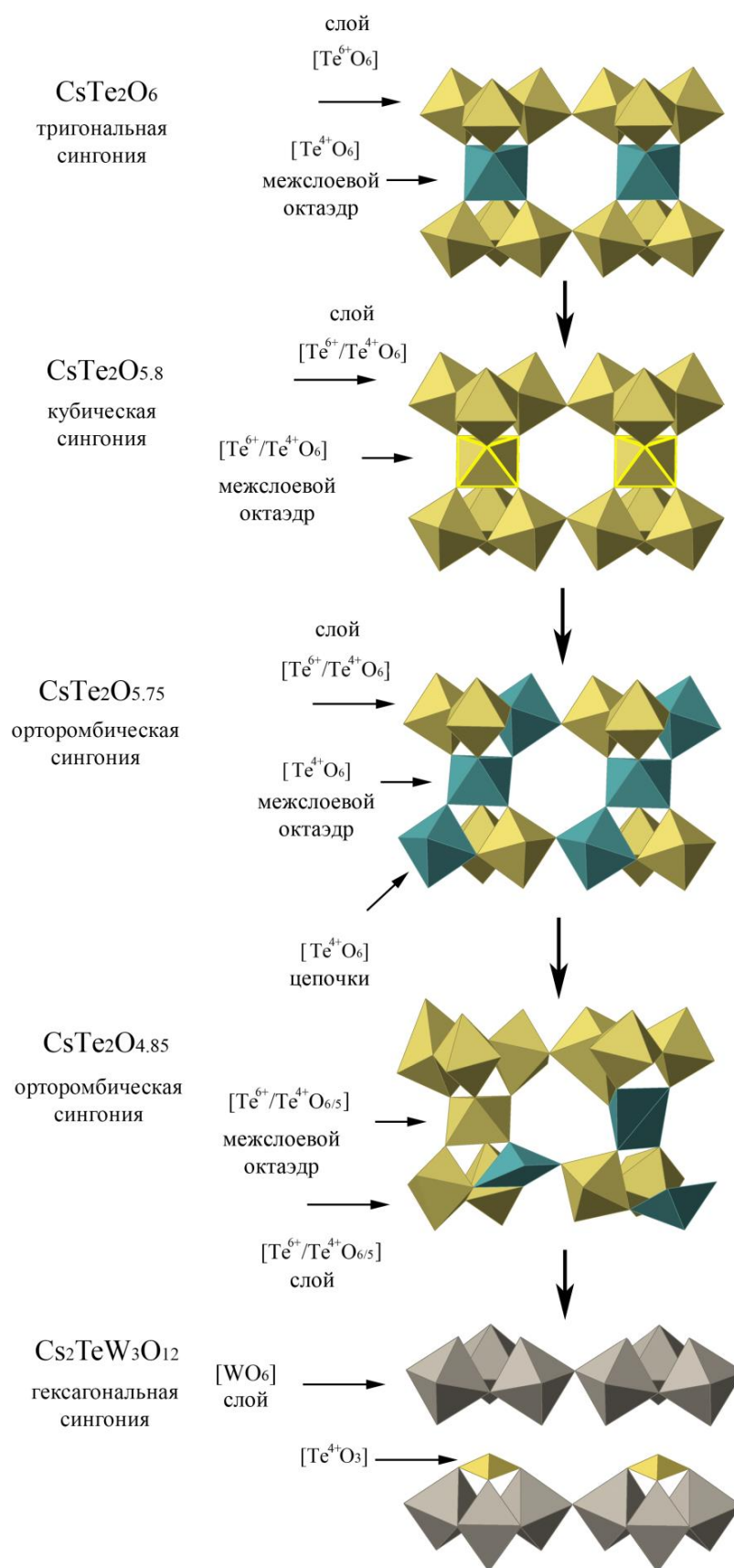


Рисунок 62. Структурные единицы соединений $\text{CsTe}^{4+}_{0.5}(\text{W}_x\text{Te}^{6+}_{1.5-x})\text{O}_{6-x}$ ($x=0-1.5$) [39, 119].

Когда в кристаллической структуре β -пирохлора $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}\text{Te}_{1.5}^{6+}\text{O}_6$ с тригональной сингонией часть Te^{6+} замещается на атомы W^{6+} , происходят структурные изменения, схожие с потерей этим соединением части атомов кислорода ($x=0.2$). При $0 < x < 0.125$ структура β -пирохлора, по-видимому, не является стабильной и образуется смесь фаз $\text{CsTe}_2\text{O}_{4.5}$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$.

В интервале $x=0.13-0.55$ соединения $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ кристаллизуются в кубической сингонии с пр.гр. $Fd\bar{3}m$, что подтверждается данными методов РФА и РСА для соединения $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ ($a=10.5437(2)$, $Z=8$). Замещение части теллура на вольфрам приводит к разупорядочению атомов Te^{6+} , W^{6+} и Te^{4+} по позиции 16с пр.гр. $Fd\bar{3}m$ кубической сингонии, что аналогично потере части атомов кислорода с образованием кубического β -пирохлора $\text{CsTe}_2\text{O}_{5.8}$. Однако наличие вольфрама в структуре не создает кислородных вакансий и перераспределения степеней окисления между Te^{4+} и Te^{6+} . Вероятно, это связано с тем, что атомы W^{6+} имеют более крупные размеры по сравнению с Te^{6+} и образуют более прочные химические связи с атомами кислорода.

В интервале $x=0.55-1.5$ ($\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.95}^{6+}\text{W}_{0.55}^{6+})\text{O}_6$) образуется смесь фазы β -пирохлора и соединения $\text{Cs}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ (гексагональная сингония, пр.гр. $R\bar{6}_3$, $a=b=7.3279(3)$ Å, $c=12.4075(5)$ Å, $Z=2$) [119], формулу которого можно записать в виде $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}\text{W}_{1.5}^{6+}\text{O}_6$. Видно, что это соединение формально является членом ряда $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ при $x=1.5$, когда весь Te^{6+} замещен на W^{6+} . Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ не принадлежит к структурному типу β -пирохлора, однако имеет с ней сходство (рисунок 63).

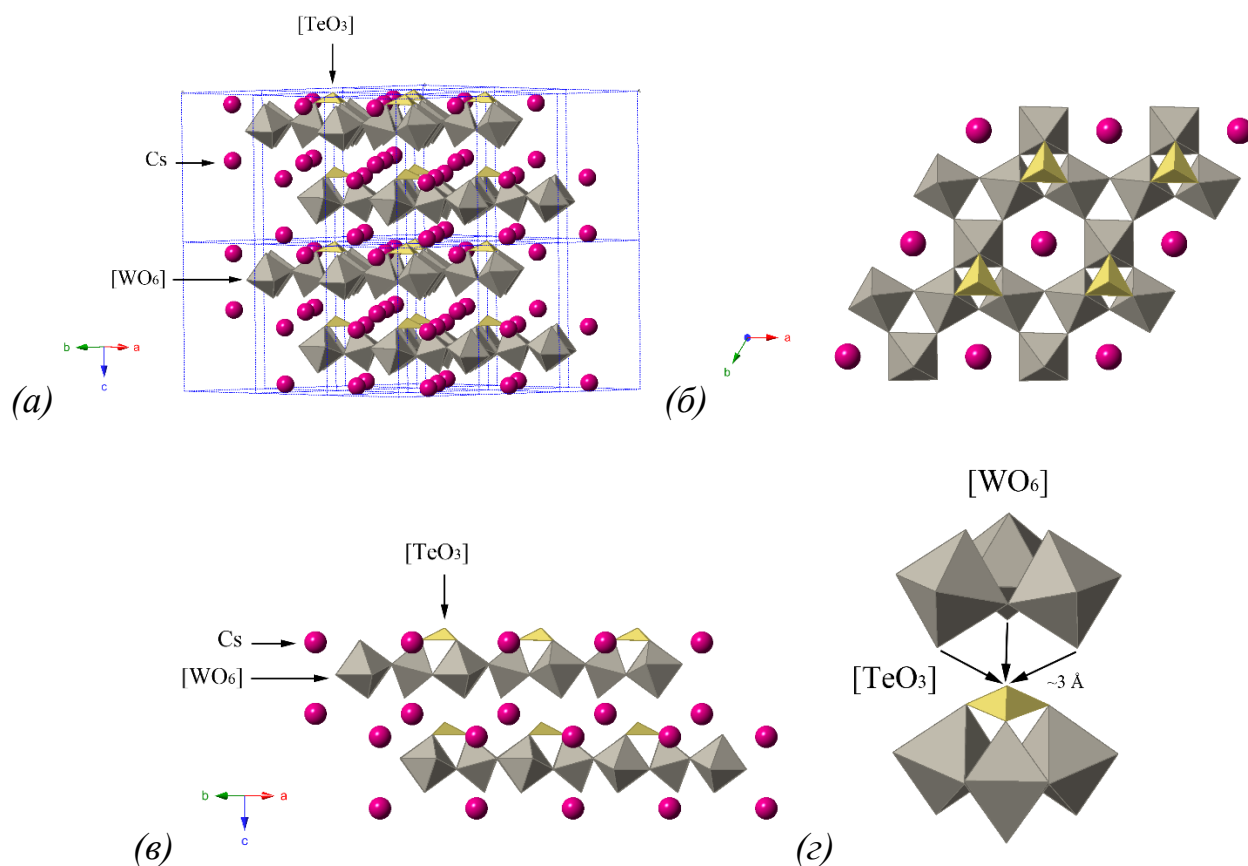


Рисунок 63. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ (а), вид на 1 слой структуры в плоскости ab (б), вид на 2 слоя вдоль оси c (в) и межслоевая структурная группа (г) [119].

Структура $\text{Cs}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ является слоистой, каждый слой состоит из колец 6 октаэдров $[\text{W}^{6+}\text{O}_6]$ и имеет вид, аналогичный слою структуры β -пирохлора. Каждое кольцо с одной стороны соединено с 3 блоками $[\text{Te}^{4+}\text{O}_3]$, которые представляют собой тетраэдр, где одно положение кислорода занято НЭП Te^{4+} . В межслоевом пространстве располагаются только атомы Cs^+ , связывающие слои между собой.

Вероятно, увеличение количества крупных атомов W^{6+} в кольцах октаэдров $[\text{W}^{6+}/\text{Te}^{6+}\text{O}_6]$ в структуре β -пирохлора $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ приводит к геометрическим изменениям и увеличению расстояния между слоями. При критическом количестве вольфрама, расстояние между этими слоями становится достаточно большим, и атомы Te^{4+} в межслоевом пространстве отдаляются от одного из слоев на расстояние, на котором невозможно образование химических

связей ($\sim 3 \text{ \AA}$). Так как атомы Te^{4+} способны к устойчивому тетраэдрическому окружению, то структура не разрушается, а переходит в более устойчивую конфигурацию. Таким образом, октаэдры $[\text{Te}^{4+}\text{O}_6]$, которые соединяли слои в трехмерный каркас β -пирохлора, разрушаются. Возникает структура схожая со структурой вольфрамовых бронз, однако слои в ней смещены друг относительно друга на вектор $\vec{N}$, как в случае структуры β -пирохлора.

В случае, когда атомы Te^{6+} замещаются на Mo^{6+} , в структуре происходит аналогичное разупорядочение атомов Te^{4+} , Te^{6+} и Mo^{6+} по одной позиции в структуре CsTe_2O_6 . Атомы Mo^{6+} также стабилизируют кислородное окружение, и вакансии по кислороду не возникают. Образуется ряд твердых растворов β -пирохлоров с кубической сингонией и пр.гр. $Fd\bar{3}m$ $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.875\text{--}1.06$), однако в более узком диапазоне x , что, вероятно, связано с меньшей способностью Mo^{6+} образовывать октаэдрическое окружение по сравнению с W^{6+} . При $x < 0.875$ $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ образование структуры β -пирохлора не происходит.

При $x > 1.06$ ряд твердых растворов $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ прерывается, однако при $x \sim 1.5$ происходит формирование фазы $\text{Cs}_2\text{TeMo}_3\text{O}_{12}$ (гексагональная сингония, $P6_3$, $a=b=7.4045(1) \text{ \AA}$, $c=12.2053(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$), которая является изоструктурной соединению $\text{Cs}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$, и отвечает составу ряда твердых растворов при $x=1.5$: $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}\text{Mo}_{1.5}^{6+}\text{O}_6$ [113]. Таким образом, при определенном количестве атомов молибдена в структуре наличие атомов Te^{6+} в слоях становится дестабилизирующим фактором. Сохранение структуры возможно только при полном замещении Te^{6+} на Mo^{6+} , что приводит к геометрическим изменениям и разрушению межслоевых октаэдров $[\text{Te}^{4+}\text{O}_6]$ с образованием пирамид $[\text{Te}^{4+}\text{O}_3]$, связанных только с одним слоем.

Структурные изменения в рядах твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25\text{--}0.63$) и $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5\text{--}0.75$) имеют схожую природу, однако на них оказывает существенное влияние природа катиона A^+ . Так как структура β -пирохлора имеет характер, близкий к слоистому, как было показано

нами выше, то чем равномернее распределен положительный заряд в «межслоевом» пространстве (ионы A^+ поляризуют слои слабо), тем стабильнее должна быть структура. При переходе от Cs^+ к Rb^+ размер атома уменьшается с сохранением заряда, что приводит к понижению температуры плавления (как показано в разделах 3.1, 3.2 и 3.3). Следовательно, ионы Cs^+ поляризуют «слои» меньше, чем Rb^+ . При этом ионы Li^+ , Na^+ и K^+ поляризуют «слои» сильнее, чем Cs^+ и Rb^+ , поэтому соединения со структурой β -пирохлора в их случае твердофазным методом синтеза формируются редко, а иногда их можно получить только ионным обменом.

Соединение $Rb_4Te_8O_{23}$ ($RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{1.25}^{6+}Te_{0.25}^{4+})O_{5.75}$) (орторомб. син., пр.гр. $Pna2_1$) [51] является структурным аналогом $CsTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.35}^{6+}Te_{1.15}^{4+})O_{4.85}$, где часть координационных октаэдров $[TeO_6]$ вырождена в квадратные пирамиды $[TeO_5]$. Твердофазным методом получить данное соединение не удалось ни в кубической, ни в орторомбической форме, ранее соединение было получено только гидротермальным методом синтеза, который обеспечивает более мягкие условия. Октаэдрический каркас $[Te^{4+}/Te^{6+}O_{6/5}]$ соединения $RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{1.25}^{6+}Te_{0.25}^{4+})O_{5.75}$ является не достаточно стабильным из-за потери части атомов кислорода и высокого содержания крупного атома Te^{4+} . Поэтому из-за сравнительно высокой поляризующей способности ионов Rb^+ формирования структуры β -пирохлора твердофазным способом не происходит.

Однако замещение части Te^{6+} на W^{6+} или Mo^{6+} стабилизирует кислородное окружение октаэдрического каркаса, позволяя компенсировать поляризующую способность Rb^+ , и приводит к возникновению разупорядоченности атомов $Te^{4+}/Te^{6+}/W^{6+}$ или $Te^{4+}/Te^{6+}/Mo^{6+}$ по одной кристаллографической позиции. Таким образом, ряды твердых растворов $RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{1.5-x}^{6+}W_x)O_6$ ($x=0.25-0.63$) и $RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{1.5-x}^{6+}Mo_x)O_6$ ($x=0.5-0.75$) кристаллизуются в кубической сингонии с пр.гр. $Fd\bar{3}m$, что было показано методами РФА и РСА соединений $RbTe_{0.5}^{4+}(Te^{6+}W_{0.5}^{6+})O_6$ и $RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.75}^{6+}Mo_{0.75}^{6+})O_6$. При $x<0.25$ и $x<0.5$

$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ и $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$, соответственно, структура β -пирохлора не образуется.

В случае $x > 0.625$ ряд твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$) также обрывается, и при $x \sim 1.5$ начинает образовываться тройное соединение $\text{Rb}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ (тригональная сингония, пр.гр. $P3_1c$, $a=b=7,2980(2) \text{ \AA}$, $c=12.064(2) \text{ \AA}$, $Z=2$) [119], которое отвечает точке $x=1.5$ ряда твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$), а также является структурным аналогом $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{W/Mo})_{1.5}^{6+}\text{O}_6$. В случае ряда $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) аналогичное соединение при $x=1.5$ не образуется. Видимо, размер атомов рубидия и его поляризующая способность в сочетании с менее устойчивым октаэдрическим каркасом из $[\text{Mo}^{6+}\text{O}_6]$ дестабилизирует структуру, близкую по строению к структуре β -пирохлора. Это объясняет тот факт, что при $x > 0.75$ в ряду твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) образуется аморфная фаза.

Гидротермальным методом синтеза авторами [106] было получено тройное соединение $\text{Rb}_4\text{Mo}_6\text{Te}_2\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония, пр.гр. $P2_1/c$, $a=10.0564(14) \text{ \AA}$, $b=9.877(8) \text{ \AA}$, $c=15.724(3) \text{ \AA}$, $\beta=109.988(11)^\circ$, $Z=2$), стехиометрия которого соответствует ожидаемой при $x=1.5$. Однако его кристаллическая структура сильно отличается от структуры β -пирохлора и аналога $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}\text{Mo}_{1.5}^{6+}\text{O}_6$.

На рисунке 64 обобщены и наглядно представлены изменения кристаллической структуры, происходящие с изменением содержания атомов вольфрама и молибдена в полученных рядах твердых растворов $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.25-0.63$), $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{W}_x)\text{O}_6$ ($x=0.13-0.55$), $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.5-0.75$) и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.5-x}^{6+}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ ($x=0.875-1.06$). При изменении x в этих системах количество атомов Te^{4+} не меняется и отвечает количеству межслоевых позиций структуры β -пирохлора. Поэтому можно предположить, что атомы Te^{4+} в полученных нами кубических β -пирохлорах, также селективно заселяют межслоевую позицию.

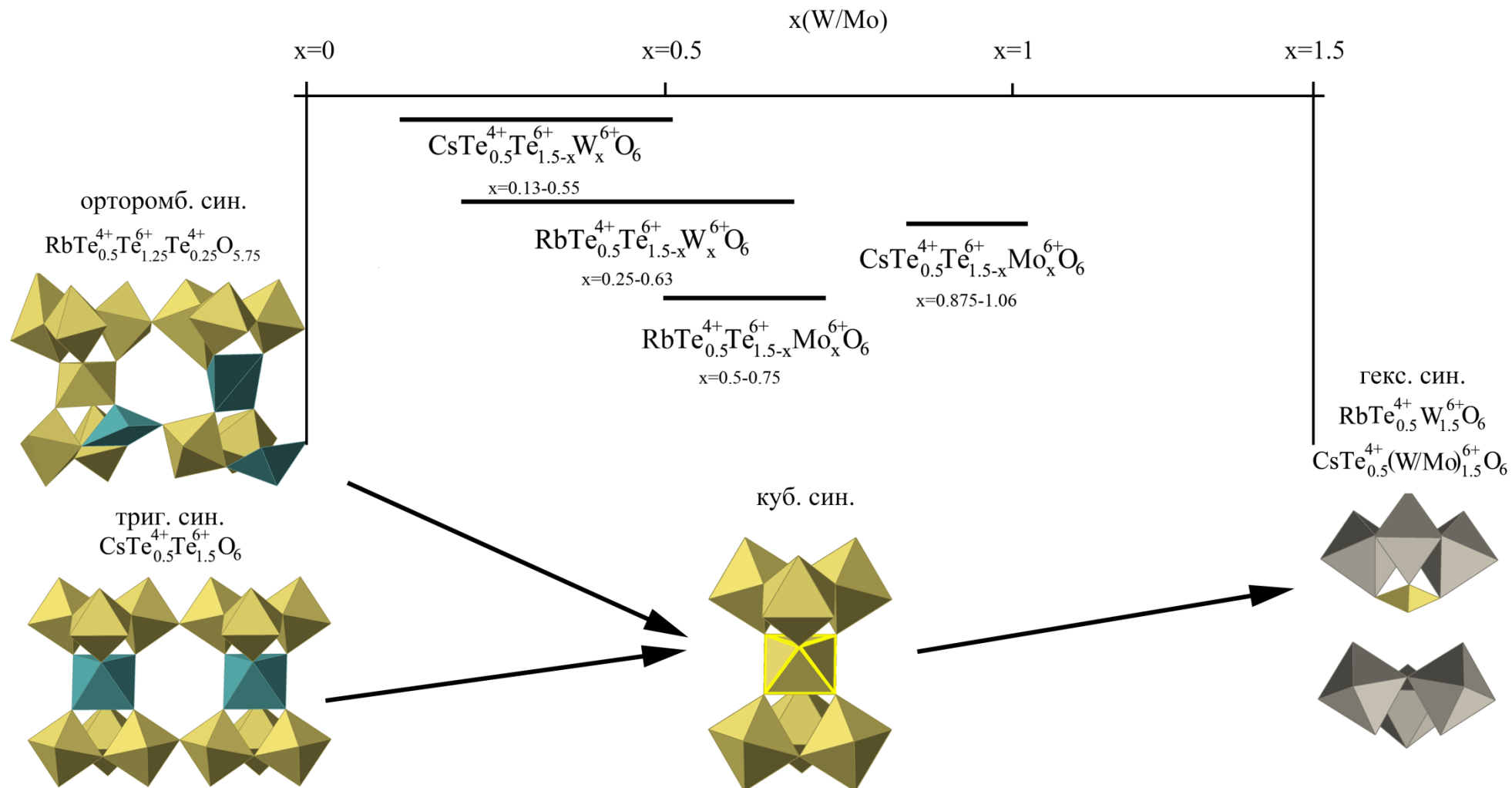
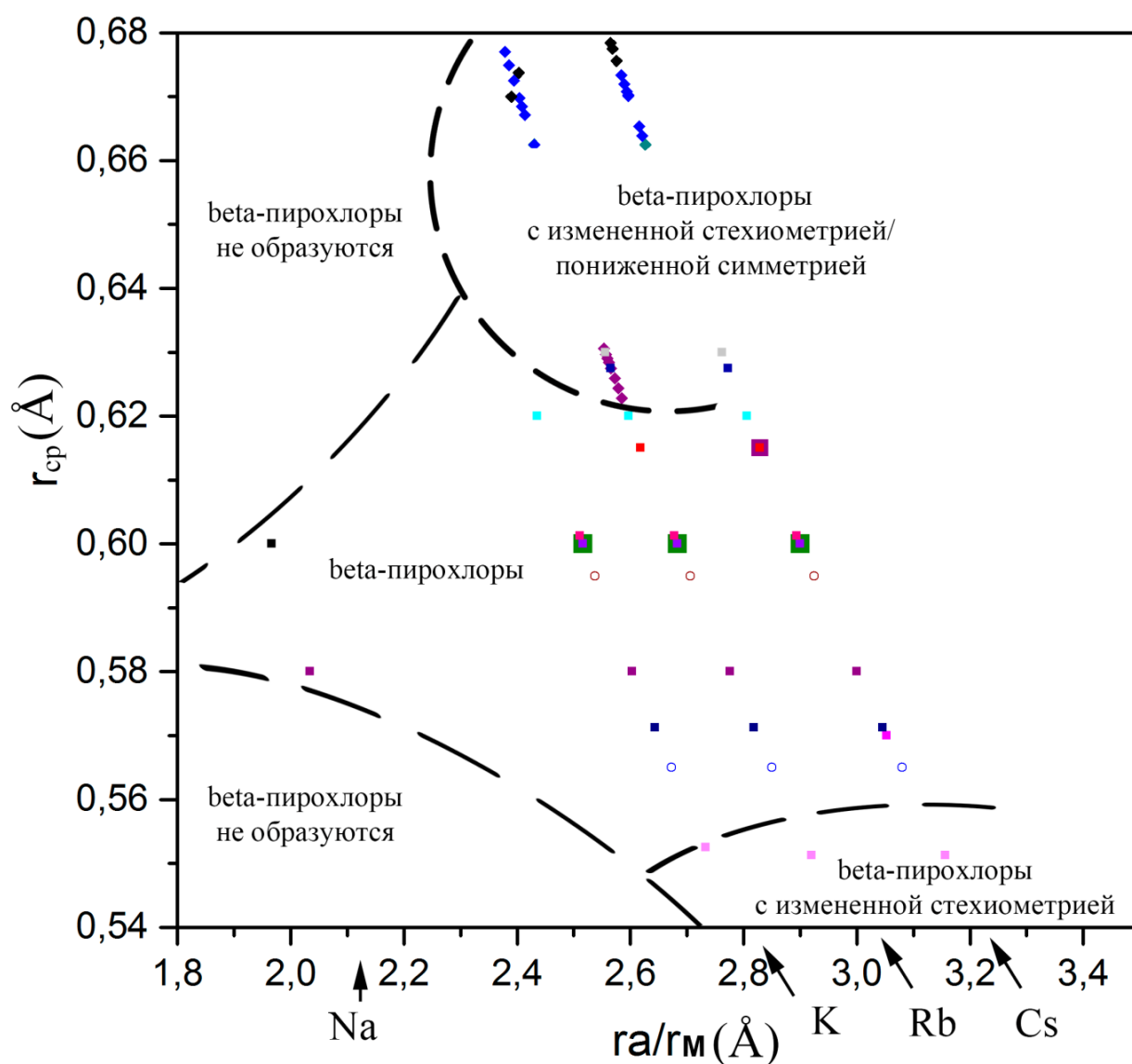


Рисунок 64. Изменения структурной группы в ряду твердых растворов $\text{A}^{\text{I}}\text{Te}^{\text{IV}}_{0.5}(\text{M}^{\text{VI}}_x\text{Te}^{\text{VI}}_{1.5-x})\text{O}_{6-x}$ ($\text{A}^{\text{I}}=\text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Mo}, \text{W}$).

В разделе «Литературный обзор» была представлена таблица 6, объединяющая известные фазы β -пирохлоров по среднему размеру атома, заселяющего октаэдрическую позицию. Если представить табличные данные в виде диаграммы и отметить фазы, полученные нами и имеющие неклассическую стехиометрию или симметрию, то можно заметить, что такие соединения хотя и располагаются в граничных положениях образования фазы β -пирохлора, все таки занимают значительную область (рисунок 65 *a*, *б*).



(a)

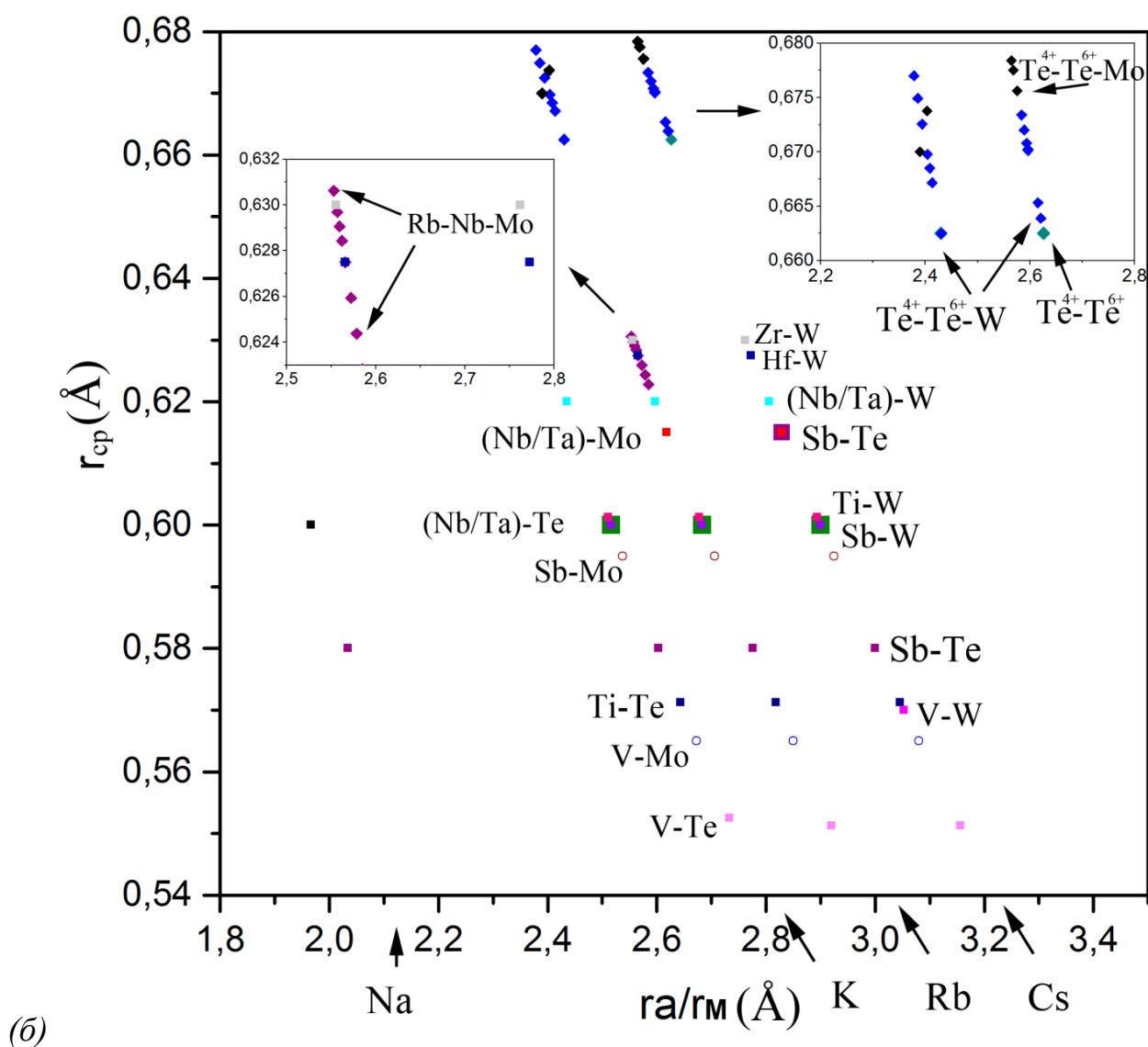


Рисунок 65. Диаграмма фазообразования структуры β -пирохлора в различных областях (а, б).

Таким образом, кристаллохимический анализ соединений показал, что структурный тип β -пирохлора устойчив в широких пределах изменения состава в позициях А и М (AM_2O_6). Заселение октаэдрического каркаса атомами с разными размерными и физическими характеристиками постепенно приводит к ряду последовательных искажений кристаллической структуры идеального β -пирохлора:

(1) смещение атомов кислорода из общей позиции 48f в частные 192i, 96h, 96g и 32e;

(2) понижение симметрии пространственной группы в пределах кубической сингонии;

(3) изменение кубической сингонии на менее симметричные, сопровождающееся появлением упорядоченных цепочек октаэдров атомов разного сорта.

На любой стадии искажения структуры могут наблюдаться серьезные изменения стехиометрического состава и возникновение кислородных вакансий, если это требуется для стабилизации структуры β -пирохлора. Этот вид искажений наиболее характерен для структур, в составе которых присутствуют атомы, способные к квадратно-пирамидальной или тетраэдрической координации, так как это компенсирует напряжение из-за образования дефектов по кислороду. Используя слоевое представление $A^I X_{0.5} Z_{1.5} O_{6-y}$, изменения симметрии структуры β -пирохлора можно представить, как:

$A^I(X+Z)O_{6-y}$ (куб. син., позиции X и Z кристаллографически не различимы) $\rightarrow$ $A^I X_{0.5} Z_{1.5} O_{6-y}$ (некуб. син.).

3.5 Электронная структура полученных соединений

Ширину запрещенной зоны E_g оценивали по краю поглощения методом Тауца [86] (рисунок 66). Спектры пропускания были измерены на образцах, спрессованных в таблетки. Однако качество спектров пропускания для образцов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 было низким из-за сильного поглощения и рассеяния материалом падающего излучения на его поверхности, поэтому в их случае были использованы спектры отражения. Значения измеренной ширины запрещенной зоны приведены в таблице 30.

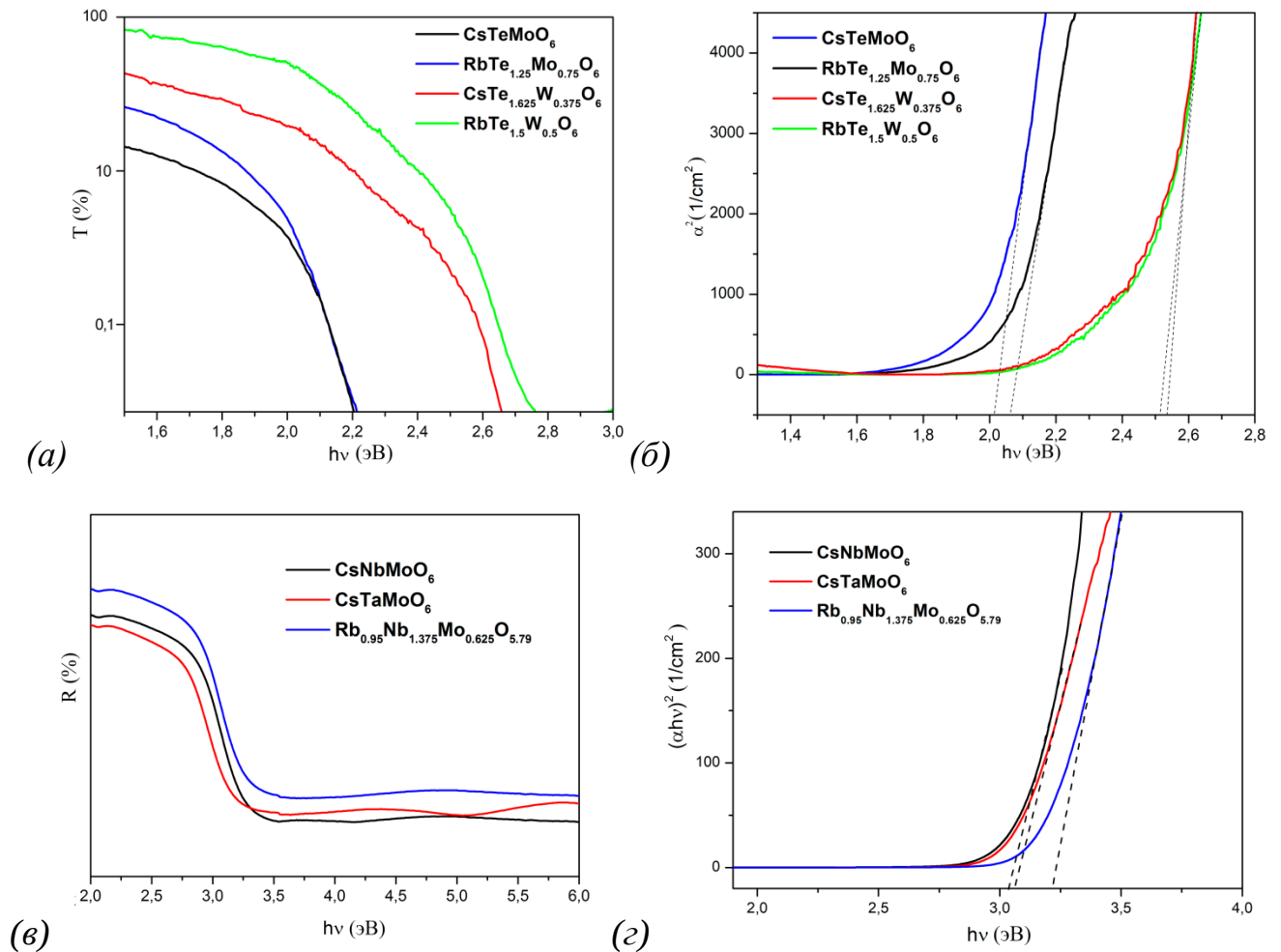


Рисунок 66. Спектры пропускания (логарифмическая шкала) (а), спектры отражения (в), зависимость $(\alpha)^2 = f(h\nu)$ (б) и зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (г) (экстраполяция методом Тауца) для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 .

Ширина запрещенной зоны для соединения $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}\text{Te}_{1.5}^{6+}\text{O}_6$, как было показано авторами [63], составляет всего 1.36 эВ, тогда как для его структурных аналогов $\text{ATe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{2-x}^{6+}\text{M}_x^{6+})\text{O}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), исследованных в данной работе, она принимает бóльшие значения. Следовательно, наличие в структуре β -пирохлора d-элементов Mo и W является причиной уширения запрещенной зоны.

Величина ширины запрещенной зоны соединений со структурой β -пирохлора $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 лежит в интервале 3-3.2 эВ, тогда как для $(\text{Rb/Cs})(\text{Nb/Ta})\text{WO}_6$ она составляет 3.6-3.8 эВ [77]. Таким образом, замена атомов W на атомы Mo в ряду изоструктурных соединений приводит к смещению края поглощения в сторону видимого диапазона. Как было показано авторами [132], это связано с существенным влиянием атомов Mo и W на положение зоны проводимости материала, тогда как на положение края валентного уровня они практически не оказывают влияние. В общем случае это объясняется тем, что для оксидов с d-элементами, их дно зоны проводимости состоит в основном из d-орбиталей, которые в случае оксидов MoO_3 и WO_3 остаются частично незаполненными [70].

Таблица 30. Значения ширины запрещенной зоны и положения уровней валентной зоны для исследованных соединений относительно уровня вакуума. Значение E_v (вак) получено методом РФЭС, E_v (вода) рассчитано из эмпирического приближения [73], χ - атомная электроотрицательность соединения [133].

Соединение	E_g , эВ	E_v (вак), эВ	E_v (вода), эВ	χ
$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$	2.07	-6.40	-7.0	6.0
$\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$	2.02	-7.24	-6.90	5.89
$\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$	2.51	-6.62	-7.35	6.09
$\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$	2.52	-6.89	-7.33	6.07
$\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$	3.24	-6.99	-7.35	5.73
CsNbMoO_6	3.04	-8.14	-7.20	5.69
CsTaMoO_6	3.07	-7.48	-7.25	5.71

Влияние замещения атомов Nb на Ta на величину ширины запрещенной зоны существенно ниже и приводит лишь к небольшому сдвигу края поглощения в коротковолновую область [77], поэтому значения E_g для CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 практически совпадают.

Ширина запрещенной зоны соединений $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ отвечает поглощению длин волн в диапазоне 500–600 нм, что соответствует максимуму интенсивности солнечного спектра. Это делает изученные материалы привлекательными для дальнейших исследований в качестве фотокатализаторов. Тогда как соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 поглощают свет в диапазоне 300–400 нм – на границе основной и менее интенсивной части спектра солнечного излучения. Однако, использование солнечного света для инициирования реакции фотокатализа все еще возможно.

Положения края валентной зоны (E_v) материалов были определены линейным приближением края полосы валентной зоны, полученной методом РФЭС. Положения валентной зоны показаны на рисунке 67, а значения приведены в таблице 30.

Видно, что замена атомов Rb на Cs в парах структурных аналогов $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ - $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ - $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, CsNbMoO_6 - $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, приводит к понижению края валентной зоны.

Чем ниже располагается край валентного уровня, тем большая энергия нужна для отрыва валентного электрона. Так как у оксидных материалов валентный уровень образован O2p электронами, то на положение края валентной зоны основное влияние будет оказывать природа химической связи Me-O.

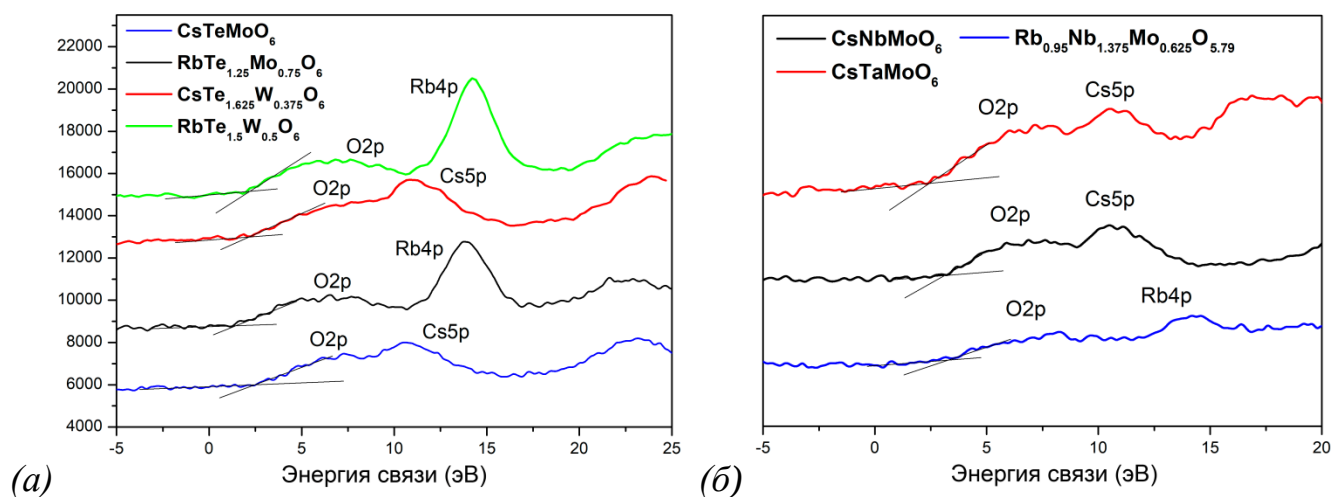


Рисунок 67. Положение уровня валентной зоны (РФЭС спектр) (а) $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, (б) $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 .

Положение краев полосы относительно уровней окислительно-восстановительного потенциала воды существенно зависит как от материала, его кристаллической структуры и характеристик поверхности, так и от рабочей среды фотокатализатора. В разделе «Литературный обзор» было подробно разобрано, каким образом осуществляется смещение электронных уровней в рабочей среде фотокатализатора – воде. Для того, чтобы оценить это смещение согласно теории для сложных оксидов, были рассчитаны значения атомной электроотрицательности соединений по формуле (4). Значения электроотрицательностей атомов по Пирсону [133] составляют $\chi(\text{O}) = 7.54$, $\chi(\text{Cs}) = 2.18$, $\chi(\text{Rb}) = 2.34$, $\chi(\text{Te}) = 5.49$, $\chi(\text{Nb}) = 4$, $\chi(\text{Ta}) = 4.11$, $\chi(\text{W}) = 4.4$ и $\chi(\text{Mo}) = 3.9$. Значения χ атомных электроотрицательностей соединений и края валентной зоны в воде (E_v (вода)), рассчитанные согласно формулам (2) и (4), приведены в таблице 30.

Схематичная энергетическая зонная диаграмма полученных соединений представлена на рисунке 68.

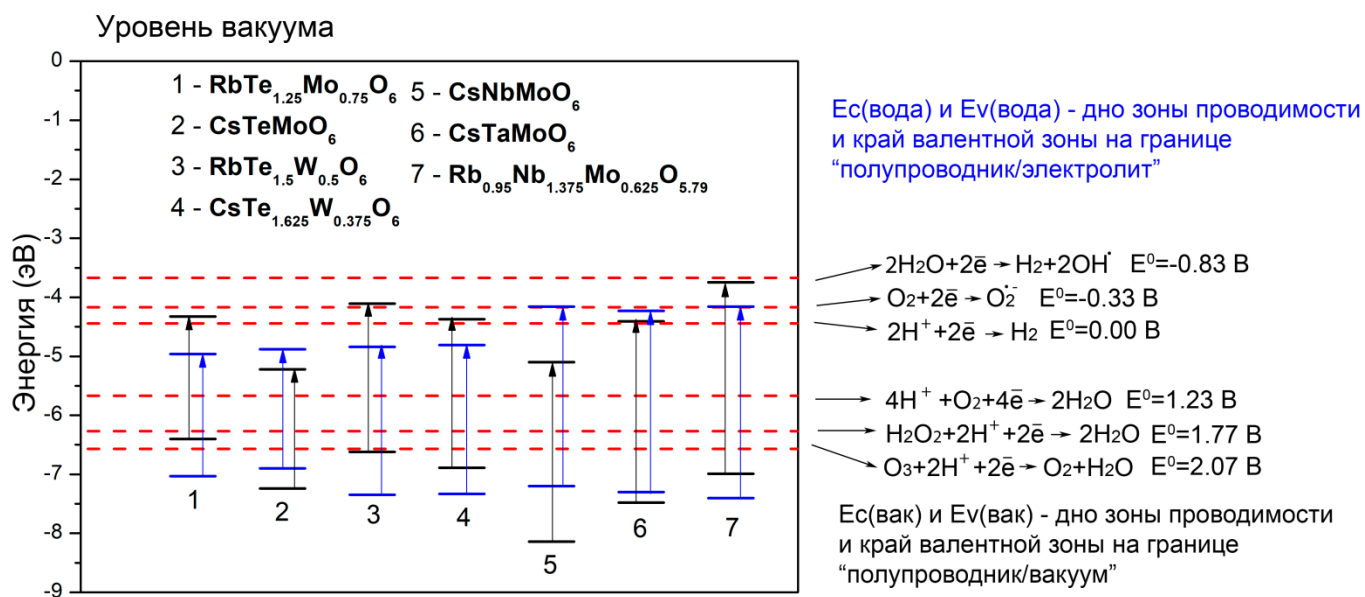


Рисунок 68. Схематическая электронная диаграмма для $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 .

Одновременно способностью к фотокаталитическому окислению органических примесей и разложению воды (газ.) до водорода в воздушной среде будут обладать только $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ и CsTaMoO_6 , так как стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 В, -5.67 эВ относительно уровня вакуума) и $2\text{H}^+/\text{H}_2$ (0.00 В, -4.44 эВ относительно уровня вакуума) располагаются между уровнем валентной зоны и дном зоны проводимости этих соединений. Запрещенная зона соединений $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ и CsNbMoO_6 перекрывает стандартные окислительно-восстановительные потенциалы реакций окисления $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 В), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.77 В) и $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (2.07 В), поэтому эти соединения будут способны фотокатализировать только реакции окисления органических примесей.

Энергетические уровни полученных соединений в воде смещены так, как показано на рисунке 68 синим цветом. При этом дно зоны проводимости Те-содержащих соединений оказывается ниже на ~ 0.5 эВ окислительно-восстановительного потенциала $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Это означает, что реакция

фотокаталитического разложения воды не может протекать, однако учитывая погрешность метода оценки положений электронных уровней, которая составляет ~ 0.5 эВ, только проведение эксперимента по определению фотокаталитической активности сможет однозначно показать возможность фотокаталитического разложения воды до водорода с использованием $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$.

Аналогичная ситуация наблюдается в случае соединений $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 . Их электронные уровни в воде смещены так, что формально все соединения оказываются способны фотокатализировать процесс разложения воды до водорода, однако положение дна зоны проводимости превышает значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала менее чем на 0.5 эВ. Поэтому только эксперимент по определению фотокаталитической активности сможет дать однозначный ответ, и в случае CsTaMoO_6 такой эксперимент был поставлен ранее [132], а в его ходе была подтверждена способность этого соединения к разложению воды с образованием водорода.

Кроме того в водной среде все полученные соединения могут генерировать «дырки» под действием света с энергией достаточной, чтобы окислять H_2O с образованием активных компонентов O_2 , H_2O_2 и O_3 , которые в свою очередь будут участвовать в реакциях окисления органических загрязнений.

Таким образом, полученные в работе соединения со структурой β -пирохлора $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$, $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$, $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$, $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$, CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 обладают хорошим потенциалом для использования в качестве фотокатализаторов как в воздушной, так и в водной среде.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены области существования фаз со структурой β -пирохлора в системах $0.5A^I_2O-(TeO_2/TeO_3)-(Mo/W)O_3$ и $0.5A^I_2O-0.5(Nb/Ta)_2O_5-MoO_3$ ($A^I = Rb, Cs$) и разработаны методики синтеза твердых растворов $RbTe_{2-x}Mo_xO_6$ ($x=0.5-0.75$), $CsTe_{2-x}Mo_xO_6$ ($x=0.875-1.06$), $RbTe_xW_{2-x}O_6$ ($x=1.28-1.77$), $CsTe_xW_{2-x}O_6$ ($x=1.46-1.86$), $Rb_{0.95}Nb_xMo_{2-x}O_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и соединения $Rb_{0.75}Ta_{1.375}Mo_{0.625}O_{5.69}$.

2. Разработаны условия выращивания монокристаллов $RbTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.75}^{6+}Mo_{0.75})O_6$, $CsTe_{0.5}^{4+}(Te_{0.5}^{6+}Mo)O_6$, $RbTe_{0.5}^{4+}(Te^{6+}W_{0.5}^{6+})O_6$, $CsTe_{0.5}^{4+}(Te_{1.125}^{6+}W_{0.375}^{6+})O_6$, для которых методом РСА расшифрованы структуры (куб. син., пр.гр. $Fd\bar{3}m$). Для остальных членов ряда твердых растворов $RbTe_{2-x}Mo_xO_6$ ($x=0.5-0.75$), $CsTe_{2-x}Mo_xO_6$ ($x=0.875-1.06$), $RbTe_xW_{2-x}O_6$ ($x=1.28-1.77$) и $CsTe_xW_{2-x}O_6$ ($x=1.46-1.86$) методом РФА проведено индицирование и найдены параметры элементарных ячеек.

3. Показано, что в системах $0.5A^I_2O-(TeO_2/TeO_3)-(Mo/W)O_3$ и $0.5A^I_2O-0.5(Nb/Ta)_2O_5-MoO_3$ ($A^I=Na, K$) фазы со структурой β -пирохлора не образуются твердофазным методом синтеза. Вблизи области формирования структуры β -пирохлора были получены новые тройные соединения $Na_{1.5}Te_2Mo_{0.5}O_{6.25}$ и $K_6(Te_9^{4+}Te^{6+})Mo_6O_{42}$, выращены их монокристаллы и методом РСА установлена их кристаллическая структура. Обнаружены их структурные сходства со структурой β -пирохлора.

4. Выращены монокристаллы соединений $CsM^V MoO_6$ ($M^V=Nb, Ta$) и расшифрована их структура методом РСА. Установлено, что они претерпевают обратимый фазовый переход при температурах $412^\circ C$ и $376^\circ C$, ниже которых реализуется нецентросимметричная пр.гр. $F\bar{4}3m$, что приводит к возникновению нелинейно-оптической активности. При нагревании выше температур фазового перехода происходит повышение симметрии до пр.гр. $Fd\bar{3}m$. Превращения в ходе фазового перехода связаны с искажением кислородного окружения октаэдров $[Nb/Ta/MoO_6]$.

5. Кристаллическая структура соединения $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.79}$ была определена методом полнопрофильного рентгенофазового анализа, и характеризуется орторомбической сингонией с пр.гр. $Pnma$. Установлено, что кислородные вакансии возникают преимущественно в положениях, общих для октаэдров $[\text{MoO}_6]$. Для остальных членов ряда твердых растворов $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) методом РФА найдены параметры элементарных ячеек.

6. На основании полученных структурных данных предложена слоевая модель описания структуры β -пирохлора, где атомы слоя распределены по позициями Z (12 позиций на эл. ячейку) и соединены в трехмерный каркас межслоевыми позициями X (4 позиций на эл. ячейку), с общей формулой $A^I\text{X}_{0.5}\text{Z}_{1.5}\text{O}_{6-y}$. Использование такой модели объясняет отклонения от традиционной стехиометрии ($M^V:M^{VI}=1:1$) и симметрии (куб. син., пр.гр. $Fd\bar{3}m$) с сохранением структурного типа β -пирохлора.

7. Установлены пределы термической устойчивости полученных соединений: Те-содержащие фазы плавятся при температурах 500–600°C, а Nb/Ta-содержащие соединения – при 800–900°C. Соединения $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}_{0.5}^{6+})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{1.125}^{6+}\text{W}_{0.375}^{6+})\text{O}_6$ плавятся без разложения, тогда как $\text{RbTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.75}^{6+}\text{Mo}_{0.75})\text{O}_6$ и $\text{CsTe}_{0.5}^{4+}(\text{Te}_{0.5}^{6+}\text{Mo})\text{O}_6$ разлагаются, однако после плавления и кристаллизации фазы β -пирохлора восстанавливаются. Cs-содержащие соединения $\text{Cs}(\text{Nb/Ta})\text{MoO}_6$ более устойчивы, чем их Rb-содержащие аналоги $\text{Rb}_{0.95}\text{Nb}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_{6.475-0.5x}$ ($x=1.31-1.625$) и $\text{Rb}_{0.75}\text{Ta}_{1.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_{5.69}$, которые претерпевают термораспад в интервале температур $T=748-760^\circ\text{C}$.

8. Установленные методом РФЭС и спектроскопии поглощения в области УФ и видимого излучения взаимные положения края валентной зоны и дна зоны проводимости полученных соединений показывают, что соединения обладают хорошим потенциалом для проведения реакций фотокаталитического разложения воды и окисления органических примесей.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА

Статьи в журналах и сборниках:

1. **Фукина Д.Г.**, Сулейманов Е.В., Фукин Г.К., Боряков А.В., Титаев Д.Н. Кристаллическая структура CsNbMoO_6 // ЖНХ – 2016 – Т. 61, № 6. – С. 803–808.
2. **Fukina D.G.**, Suleimanov E.V., Yavetskiy R.P., Fukin G.K., Boryakov A.V., Borisov E.N. Single crystal structure and SHG of defect pyrochlores $\text{CsB}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) // J. Solid State Chem. – 2016. – Т. 41. – С. 64–69.
3. **Fukina D.G.**, Suleimanov E.V., Fukin G.K., Boryakov A.V., Protasova S.G., Ionov A.M., Guseinov D.V., Istomin L.A. Crystal structure and thermal behavior of pyrochlores CsTeMoO_6 and $\text{RbTe}_{1.25}\text{Mo}_{0.75}\text{O}_6$ // J. Solid State Chem. – 2019. – Т. 272. – С. 47-54.
4. **Fukina D.G.**, Suleimanov E.V., Nezhdanov A.V., Istomin L.A. The new tellurium compounds: $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ and $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ // J. Solid State Chem. – 2019. – Т. 277. С. 337–345.
5. **Fukina D.G.**, Suleimanov E.V., Fukin G.K., Boryakov A.V., Zubkov S.Yu., Istomin L.A. Crystal structure features of the mixed-valence tellurium β -pyrochlores: $\text{CsTe}_{1.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_6$ and $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ // J. Solid State Chem. – 2020. – Т. 286. С. 121267.

Тезисы конференций

1. **Фукина Д.Г.**, Явецкий Р.П., Сулейманов Е.В., Фукин Г.К., Боряков А.В., Борисов Е.Н. Структура и нелинейно-оптические свойства микрокристаллов на основе дефектных пирохлоров CsBMoO_6 ($\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ - 2016), 30 мая – 3 июня 2016 года, г. Москва, Зеленоград / Сборник тезисов. – Москва, 2016. – С. 644-645.
2. **Фукина Д.Г.**, Сулейманов Е.В., Фукин Г.К., Титаев Д.Н., Боряков А.В., Лякаев Д.В., Борисов Е.Н. Особенности кристаллической структуры CsMMoO_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // Первый Российский кристаллографический конгресс, 21–26 ноября 2016 года, г. Москва / Сборник тезисов. – Москва, 2016. – С.109.
3. **Fukina D.G.**, Suleimanov E.V., Boryakov A.V., Fukin G.K., Protasova S.G., Ionov A.M. Mixed-valent tellurium oxides $\text{ATe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{B} = \text{Mo}, \text{W}$) with Pyrochlore-related structure // XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals, 2– 5 июля 2019 года, г. Апатиты / Сборник тезисов. – Апатиты, 2019. – С. 156.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Пр.гр. – пространственная группа

КЧ – координационное число

ХЧ – химически чистый

УФ - ультрафиолетовый

ДТА – дифференциально термический анализ

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

РСА – рентгеноструктурный метод анализа

РФА – рентгенофазовый метод анализа

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РМА – рентгеновский микрозондовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

НЭП – неподеленная электронная пара

Син. – сингония

Куб. – кубическая

Орторомб. – орторомбическая

Тетраг. – тетрагональная

Мон. – моноклинная

Триг. – тригональная

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Z. G., Ouyang J. H., Sun K. N. Electrical Conductivity Improvement of $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Ceramic Co-doped with G_2O_3 and ZrO_2 // *FuelCells*. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 153-157.
2. Kar T., Choudhary R. N. P. Structural, dielectric and electrical conducting properties of $\text{CsB}'\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{B}'=\text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{B}''=\text{W}, \text{Mo}$) ceramics // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2002. – Т. 90. – С. 224-233.
3. Wang J., Zhang F., Lian J., Ewing R. C., Becker U. Energetics and concentration of defects in $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore at high pressure // *ActaMater*. – 2011. – Т. 59. – С. 1607-1618.
4. Mallat T., Baiker A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts // *Chem.Rev.* – 2004. – Т. 104. – С. 3037–3058.
5. Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide pyrochlores - a review // *Prog. Solid St. Chem.* – 1983. – Т. 15. – С. 55-143.
6. Trump B. A., Koohpayeh S. M., Livi K. J. T. Universal geometric frustration in pyrochlores // *Nat. Commun.* – 2018. – Т. 9. – С. 1-10.
7. Gardner J. S., Gingras M. J. P., Greedan J. E. Magnetic pyrochlore oxides // *Rev. Mod. Phys.* – 2010. – Т. 83. – С. 53-107.
8. Jitta R. R., Gundeboina R., Veldurthi N. K., Guje R., Muga V. Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications - a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2015. – Т. 90. – С. 1937–1948.
9. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal—pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Т. 95, № 11. – С. 5949-5971.
10. Lang M., Zhang F., Zhang J. Review of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. – 2010. – Т. 268. – С. 2951–2959.
11. Ohgushi K., Yamaura J., Ichihara M. Structural and electronic properties of pyrochlore-type $\text{A}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{and Pb}$) // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Т. 83. – С. 125103–125108.

12. Theoretical crystal chemistry. / Urusov V. S. – Moscow: Moscow: MSU, 1987. – 275 с.
13. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* – 1976. – С. 751-767.
14. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ. / Гринвуд Н. Н., Эрншо А. – Москва: БИНОМ, 2008. – 601 с.
15. Pearson R. G. Concerning Jahn-Teller Effects // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 1975. – Т. 72, № 6. – С. 2104-2106.
16. Aleshin E., Roy R. Crystal Chemistry of Pyrochlore // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1962. – Т. 45. – С. 18-25.
17. Longo J. M., Raccach P. M., Goodenough J. B. $\text{Pb}_2\text{M}_2\text{O}_{7-x}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Re}$) — Preparation and properties of oxygen deficient pyrochlores // *Mat. Res. Bull.* – 1962. – Т. 4, № 3. – С. 191-202.
18. Sleight A. W. New ternary oxides of mercury with the pyrochlore structure // *Inorg. Chem.* – 1968. – Т. 7, № 9. – С. 1704-1708.
19. Pannetier J., Lucas J. Nouvelle description de la structure pyrochlore le compose $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ // *Mat. Res. Bull.* – 1970. – Т. 5, № 9. – С. 797-805.
20. Darriet B., Rat M., Galy J. Sur quelques nouveaux pyrochlores Des systemes $\text{MTO}_3 - \text{WO}_3$ et $\text{MTO}_3 - \text{TeO}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Mat. Res. Bull.* – 1971. – Т. 6. – С. 1305–1315.
21. Князев А. В., Черноруков Н. Г., Кузнецова Н. Ю. Кристаллохимическая систематика соединений $\text{M}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{WO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{H}_3\text{O}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{V}, \text{Nb}, \text{Sb}, \text{Ta}$) // *Вестник ННГУ.* – 2011. – Т. 3, № 1. – С. 102-105.
22. Lukaszewicz K., Pietraszko A., Stepen-Damm Y., Kolpakova N. N. Temperature dependence of the crystal structure and dynamic disorder of cadmium in cadmium pyroniobates ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$) // *Mat. Res. Bull.* – 1994. – Т. 29, № 9. – С. 987-992.
23. Babel D., Pausewang G., Viebahn W. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxid-fluoride AMe_2X_6 : Der RbNiCrF_6 // *Zeitschrift für Naturforschung, B.* – 1967. – Т. 22. – С. 1219-1220

24. McCauley R. A. Structural characteristics of pyrochlore formation // J. Appl. Phys. – 1980. – T. 51, № 1. – С. 290-294.
25. Chakoumakos B. C. Systematics of the Pyrochlore Structure Type, Ideal $A_2B_2X_6Y$ // J. Solid State Chem. – 1984. – T. 53. – С. 120-129.
26. Chakoumakos B. C. Pyrochlore // McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology. – 1987. – С. 393-395.
27. Reid A. F., Li C., Ringwood A. E. High-pressure silicate pyrochlores, $Sc_2Si_2O_7$ and $In_2Si_2O_7$ // J. Solid State Chem. – 1977. – T. 20, № 3. – С. 219-226.
28. Ковалев О. В. Возможные изменения симметрии $O7h$ при фазовом переходе второго рода // Физика твердого тела. – 1960. – Т. 2, № 6. – С. 1105–1106.
29. Hirata Y., Kakajima M., Nomura Y. Mechanism of Enhanced Optical Second-Harmonic Generation in the Conducting Pyrochlore-Type $Pb_2Ir_2O_{7-x}$ Oxide Compound // Phys. Rev. Let. – 2013. – T. 110. – С. 187402–187406.
30. Schuck G., Kazakov S. M., Rogacki K. Crystal growth, structure, and superconducting properties of the beta-pyrochlore KOs_2O_6 // Phys. Rev. B. – 2006. – T. 73. – С. 144506–144514.
31. Perottoni C. A., Haines J., Jornada J. A. H. Crystal Structure and Phase Transition in the Defect Pyrochlore NH_4WO_6 // J. Solid State Chem. – 1998. – T. 141. – С. 537–545.
32. Wingefeld G., Hoppe R. Über $KCuAlF_6$ // Z. Anorg. Allg.Chem. – 1984. – T. 516, № 9. – С. 223-228.
33. Komornicka D., Wołczyrz M., Pietraszko A. Modal disorder and phase transition in $Rb_{0.91}Nb_{0.96}W_{1.04}O_{5.98}$. Interpretation of X-ray diffuse scattering using the group theory approach // J. Solid State Chem. – 2015. – T. 230. – С. 325–336.
34. Fleischer T., Hoppe R. Zur Kenntnis der $RbNiCrF_6$ -Familie (1,2,3): Neue Fluoride $A(I)M(II)M(III)F_6$ ($A(I) = Cs, Rb$; $M(II) = Mg, Ni, Cu, Zn$; $M(III) = Al, V, Fe, Co, Ni$) // J. Fluorine Chem. – 1982. – T. 19. – С. 529–552.
35. Subramanian M. A., Marshall W. J., Harlow R. L. NH_4CoAlF_6 : a pyrochlore-related phase existing in both ordered and disordered forms // Mat. Res. Bull. – 1996. – T. 31. – С. 585–591.

36. Kissel D., Hoppe R. Zur Kristallstruktur von KCuCrF_6 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1988. – T. 557. – C. 161–170.
37. Siritanon T., Li J., Stalick J. K., Macaluso R. T., Sleight A. W., Subramanian M. A. $\text{CsTe}_2\text{O}_{6-x}$: Novel Mixed-Valence Tellurium Oxides with Framework-Deficient Pyrochlore-Related Structure // *Inorg. Chem.* – 2011. – T. 50. – C. 8494–8501.
38. Loopstra B. O., Goubitz K. The Structures of Four Caesium Tellurates // *Acta Cryst. C.* – 1986. – T. 42. – C. 520-523.
39. Siritanon T. Structure-Property Relationships in Oxides Containing Tellurium; Oregon State University. – USA, Oregon, 2012. – 216 c.
40. Zhang F. X., Tracy C. L., Shamblin J., Palomares R. I., Lang M., Park S., Park C., Tkachev S., Ewing R. C. Pressure-induced phase transitions of b-type pyrochlore CsTaWO_6 // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6. – C. 94287–94293.
41. Черноруков Н. Г., Егоров Н. П., Сулейманов Е. В. Исследование сложных оксидов состава $\text{CsB}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}\text{O}_6$ // *ЖНХ.* – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 197-199.
42. Chernorukov N. G., Egorov N. P., Suleimanov E. V. Thermochemistry of the $\text{A(II)(B(V)UO(6))(2) center dot nH(2)O}$ Compounds ($\text{A(II)} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $\text{B(V)} = \text{P, As}$): The Enthalpies of Formation, Dehydration, and Ion Exchange // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1989. – T. 34. – C. 2995-2997.
43. Castro A., Rasines I., Sanchez-Martos M. C. Novel Deficient pyrochlores A(MoSb)O_6 ($\text{A}=\text{Rb, Cs}$) // *J. Mat. Sc. Lett.* – 1987. – T. 6. – C. 1001-1003.
44. Сулейманов Е. В., Черноруков Н. Г., Голубев А. В. Синтез и исследование новых представителей структурного типа дефектного пироклора // *ЖНХ.* – 2004. – Т. 49, № 3. – С. 357.
45. Kar T. Studies on Structural and Dielectric Properties of Defect Pyrochlore-type ABMoO_6 Ceramics // *Pramana Research.* – 2019. – Т. 9, № 5. – С. 964-969.
46. Hong Y. S., Darriet J., Yoon J. B., Choy J. H. X-Ray Absorption Near Edge Structure and X-Ray Diffraction Studies of New Cubic CsVTeO_5 and CsVTeO_6 Compounds // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1999. – Т. 38. – C. 1506–1509.
47. Rozier P., Vendier L., Galy J. KVTeO_5 and a redetermination of the Na homologue. // *Acta Crystallogr. C.* – 2002. – Т. 58. – C. i111-i113.

48. Darriet B., Galy J. Une Nouvelle Structure ii Tunnels : $K_xV_xMo_{1-x}O_J$ ($x = 0.13$) // J. Solid State Chem. – 1973. – T. 8. – C. 189-194.
49. Whittle K. R., Lumpkin G. R., Ashbrook S. E. Neutron diffraction and MAS NMR of Cesium Tungstate defect pyrochlores // J. Solid State Chem. – 2006. – T. 179. – C. 512–521.
50. Castro A., Rasines I., Turrillas X. M. Synthesis, X-Ray Diffraction Study, and Ionic Conductivity of New AB_2O_6 Pyrochlores // J. Solid State Chem. – 1989. – T. 80. – C. 227-234.
51. Minimol M. P., Vidyasagar K. Syntheses and Structural Characterization of New Mixed-Valent Tellurium Oxides, $A_4[Te_5^{6+}Te_3^{4+}]O_{23}$ ($A = Rb$ and K) // Inorg. Chem. – 2005. – T. 44, № 25. – C. 9369-9373.
52. Yamaura J., Ohgushi K., Ohsumi H., Hasegawa T., Yamauchi I., Sugimoto K., Takeshita S., Tokuda A. Tetrahedral Magnetic Order and the Metal-Insulator Transition in the Pyrochlore Lattice of $Cd_2Os_2O_7$ // Phys. Rev. Lett. – 2012. – T. 108. – C. 247205-247209.
53. Fujimoto S. Geometrical-Frustration-Induced (Semi)Metal-to-Insulator Transition // Phys. Rev. Lett. – 2002. – T. 89. – C. 226402-226405.
54. Raju N. P., Dion M., Gingras M. J. P., Mason T. E., Greedan J. E. Transition to long-range magnetic order in the highly frustrated insulating pyrochlore antiferromagnet $Gd_2Ti_2O_7$ // Phys. Rev. B. – 1999. – T. 59, № 22.
55. Istomin S. Y., Dyachenko O. G., Antipov E. V., Svensson G. Synthesis and characterization of reduced niobates $CaLnNb_2O_7$, $Ln = Y, Nd$ with a pyrochlore structure // Mater. Res. Bull. – 1997. – T. 32, № 4. – C. 421-430.
56. Taguchi Y., Tokura Y. Magnetotransport phenomena in a metallic ferromagnet on the verge of Mott transition: $Sm_2Mo_2O_7$ // Phys. Rev. B. – 1999. – T. 60, № 14.
57. Hiroi Z., Yamaura J. I., Yonezawa S., Harima H. Chemical trends of superconducting properties in pyrochlore oxides // Physica C. – 2007. – T. 460–462 –C. 20–27.

58. Sakai H., Yoshimura K., Ohno H., Kato H., Kambe S., Walstedt R. E., Matsuda T. D., Haga Y. Superconductivity in a pyrochlore oxide, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ // J. Condens. Matter Phys. – 2001. – Т. 13, № 33.
59. Weller M. T., Hughes R. W., Rooke J., Knee C. S., Reading J. The pyrochlore family – a potential panacea for the frustrated perovskite chemist // Dalton Trans. – 2004. № 19. – С. 3032-3041.
60. Sleight A. W., Zumsteg F. C., Barkley J. R. Acentricity and phase transitions for some AM_2X_6 compounds // Mater. Res. Bull. – 1978. – Т. 13. – С. 1247–1250.
61. Прикладная нелинейная оптика. / Дмитриев В. Г., Тарасов Л. В. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
62. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Т. 38. – С. 253–278.
63. Waehayee A., Eknapakul T., Chanlek N., Kongnok T., Rattanasuporn S., Nakajima H., Meevasana W., Siritanon T. Electrical properties of $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ (A = K and Rb) mixed valence pyrochlores // J. Alloys Compd. – 2017. – Т. 718. – С. 215-222.
64. Kamarulzaman N., Kasim M. F., Chayed N. F. Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ band gap changes // Results Phys. – 2016. – Т. 6. – С. 217–230.
65. Qiu Y., Pan Z., Chen H., Ye D., Guo L., Fan Z., Yang S. Current progress in developing metal oxide nanoarrays-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting // Sci. Bull. – 2019. – Т. 64. – С. 1348–1380
66. Xu Y., Schoonen M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals // Am. Mineral. – 2000. – Т. 85. – С. 543–556.
67. Bernas A., Ferradini C., Jay-Gerin J.-P. On the Electronic Structure of Liquid Water: Facts and Reflections // Chem. Phys. – 1997. – Т. 222. – С. 151 – 160.
68. Nozik A. J., Memming R. Physical Chemistry of Semiconductor - Liquid Interfaces // J. Phys. Chem. – 1996. – Т. 100. – С. 13061 - 13078.

69. Park K.-W., Kolpak A. M. Optimal methodology for explicit solvation prediction of band edges of transition metal oxide photocatalysts // *Comm. Chem.* – 2019. – T. 2, № 79. – C. 1-10.
70. Greiner M. T., Helander M. G., Tang W.-M., Wang Z.-B., Qiu J., Lu Z.-H. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides // *Nature Mat.* – 2012. – T. 11. – C. 76-87.
71. Butler M. A., Ginley D. S. Correlation of photosensitive electrode properties with electronegativity // *Chem. Phys. Let.* – 1977. – T. 47, № 2. – C. 319-321.
72. Butler M. A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_3 // *J. Appl. Phys.* – 1977. – T. 48, № 5. – C. 1914-1920.
73. Butler M. A., Ginley D. S. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor – Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – T. 125, № 2. – C. 228-232.
74. Zahedi E., Hojamberdiev M. A first-principles study on polar hexagonal $\text{Cs}_2\text{TeM}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$): New visible-light responsive photocatalyst // *J. Solid State Chem.* – 2017. – T. 252. – C. 129-137.
75. Guje R., Ravi G., Palla S., Rao K. N., Vithal M. Synthesis, characterization, photocatalytic and conductivity studies of defect pyrochlore $\text{KM}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ and Fe) // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2015. – T. 198. – C. 1-9.
76. Kako T., Kikugawa N., Ye J. Photocatalytic activities of AgSbO_3 under visible light irradiation // *Catal Today.* – 2002. – T. 131. – C. 197-202.
77. Ikeda S., Itani T., Nango K., Matsumura M. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure // *Cat. Let.* – 2004. – T. 98, № 4. – C. 229-233.
78. Sheldrick G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* – 2015. – T. 71. – C. 3-8.
79. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – T. 71. – C. 3-8.

80. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // J. Appl. Cryst. – 2015. – Т. 48. – С. 3-10.
81. Coelho A. A. TOPAS // Book TOPAS / Editor. – Karlsruhe, Germany: Bruker AXS GmbH, 2003.
82. Нелинейная оптика: конспект лекций. Электронный учебно-методический комплекс. / Слабко В. В. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 103 с.
83. Оптика. Учебное пособие: Для вузов. / Ландсберг Г. С. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.
84. Сомов Н. В., Чупрунов Е. В. Программа pseudosymmetry для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов // Кристаллография. – 2014. – Т. 59, № 1. – С. 151 – 153.
85. Иванов В. А., Бурдов В. А., Марычев М. О., Титаев Д. Н., Фаддеев М. А., Чупрунов Е. В. О влиянии структурных и симметричных особенностей кристаллов титанил-фосфата калия с различной степенью легирования ниобием, сурьмой и цирконием на интенсивность возбуждаемой в них второй гармоники // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 714 – 719.
86. Amorphous and Liquid Semiconductors /. – London, New York: Plenum, 1974. – 441 с.
87. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Nezhdanov A. V., Istomin L. A. The new tellurium compounds: $\text{Na}_{1.5}\text{Te}_2\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6.25}$ and $\text{K}_6(\text{Te}_9^{4+}\text{Te}^{6+})\text{Mo}_6\text{O}_{42}$ // J. Solid State Chem. – 2019. – Т. 277. – С. 337-345.
88. Arnaud Y., Guidot J. Structure cristalline de l'oxyde mixte de molybdène-tellure: $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$ // Acta Cryst. B. – 1977. – Т. 33. – С. 2151-2155.
89. Tagg S. L., Huffman J. C., Zwanziger J. W. Crystal Structure of Sodium Ditellurite, $\text{Na}_4\text{Te}_4\text{O}_{10}$ // Acta Chem. Scand. – 1997. – Т. 51. – С. 118-121
90. Tagg S. L., Huffman J. C., Zwanziger J. W. Crystal Structure and Sodium Environments in Sodium Tetratellurite, $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, and Sodium Tellurite, Na_2TeO_3 , by X-ray Crystallography and Sodium-23 NMR // J. Mater. Chem. – 1994. – Т. 6, № 10. – С. 1884-1889

91. Andersen L., Langer V., Strömberg A., Strömberg D. The structure of K_2TeO_3 - an experimental and theoretical study // *Acta Cryst. B.* – 1989. – T. 45. – C. 344-348.
92. Daniel F., Moret J., Maurin M., Philippot E. Structure cristalline d'un oxotellurate mixte, Te^{IV} et Te^{VI} : $K_2Te^{IV}Te^{VI}O_{12}$. Pentacoordination du tellure(IV) par les atomes d'oxygène // *Acta Cryst. B.* – 1978. – T. 34. – C. 1782-1786
93. Becker C. R., Tagg S. L., Huffman J. C., Zwanziger J. W. Crystal Structures of Potassium Tetratellurite, $K_2Te_4O_9$, and Potassium Ditellurite, $K_2Te_2O_5$, and Structural Trends in Solid Alkali Tellurites // *Inorg. Chem.* – 1997. – T. 36. – C. 5559-5564
94. Thümmel H. J., Hoppe R. Tellurites M_2TeO_3 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) // *Z. Naturforsch. B J. Chem. Sci.* – 1974. – T. 29, № 2. – C. 28-31
95. Singh Mudher K. D., Keskar M., Krishnan K., Venugopal V. Thermal and X-ray diffraction studies on Na_2MoO_4 , $Na_2Mo_2O_7$ and $Na_2Mo_4O_{13}$ // *J. Alloys Compd.* – 2005. – T. 396. – C. 275–279
96. Haas H., Jansen M. Na_4SeO_5 , ein neues Pentaoxoselenat(VI) – Synthese, Charakterisierung und Vergleich mit isotypem Na_4MoO_5 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – T. 627, № 4. – C. 755-760.
97. Gatehouse B. M. Alkali metal and silver molybdates and polymolybdates some recently determined structures // *J. Less Common Met.* – 1974. – T. 36. – C. 53-59
98. Chen S. C., Wang B., Greenblatt M. Reduced molybdenum-niobium oxides. 1. Synthesis, structure, and physical properties of $K_2Mo_4Nb_3O_{20}$ // *Inorg. Chem.* – 1993. – T. 32. – C. 4306-4310.
99. Torardi C. C., Calabrese J. C. Hydrothermal synthesis of a new molybdenum hollandite containing tetranuclear metal-atom clusters. X-ray crystal structure of $K_2Mo_8O_{16}$ // *Inorg. Chem.* – 1984. – T. 23. – C. 3281-3284.
100. Eda K., Kunotani F., Uchiyama N. Low-temperature synthetic route based on the amorphous nature of giant species for preparation of lower valence oxides // *J. Solid State Chem.* – 2005. – T. 178. – C. 1471-1477.
101. Guarnieri A. A., Moreira A. M., Pinheiro C. B., Speziali N. L. Structural and calorimetric studies of mixed $K_2Mo_xW_{(1-x)}O_4$ ($0 < x < 1$) compounds // *Physica B.* – 2003. – T. 334. – C. 303-309.

102. Gudkova I. A., Solodovnikova Z. A., Solodovnikov S. F., Zolotova E. S., Kuratieva N. V. Phase formation in $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ba}$) systems and the crystal structure of $\alpha\text{-KLiMoO}_4$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – T. 56. – C. 1443-1452
103. Eda K., Chin K., Sotani N., Whittingham M. S. $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ phases prepared by hydrothermal synthesis // *J. Solid State Chem.* – 2004. – T. 177, № 3. – C. 916-921.
104. Arumugam N., Peters E. M., Jansen M. Synthesis and Crystal Structure of $\text{K}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ // *J. Chem. Sci.* – 2007. – T. 62, № 1. – C. 1-4.
105. Zhang W., Sun J., Wang X. Crystal growth and optical properties of a noncentrosymmetric molybdenum tellurite, $\text{Na}_2\text{Te}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *CrysEngComm.* – 2012. – T. 14. – C. 3490-3494.
106. Vidyavathy B., Vidyasagar K. Low-Temperature Syntheses and Characterization of Novel Layered Tellurites, $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{TeO}_{12}$ ($\text{A} = \text{NH}_4, \text{Cs}$), and “Zero-Dimensional” Tellurites, $\text{A}_4\text{Mo}_6\text{Te}_2\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$) // *Inorg. Chem.* – 1998. – T. 37. – C. 4764-4774.
107. Vidyavathy B., Vidyasagar K. Syntheses and Characterization of Novel Three-Dimensional Tellurites, $\text{Na}_2\text{MTe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$), with Intersecting Tunnels // *Inorg. Chem.* – 1999. – T. 38. – C. 5809-5813.
108. Tromel M., Hotzler W., Mench E. J. Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures // *J. Less Common Met.* – 1985. – T. 110. – C. 421-424.
109. Szaller Z., Poppl L., Lovas G. Study of the Formation of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ // *J. Solid State Chem.* – 1996. – T. 121. – C. 251–261.
110. Masson O., Thomas P., Durand O. On the structure of the disordered $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ phase // *J. Solid State Chem.* – 2004. – T. 177. – C. 2168–2176.
111. Mirgorodsky A. P., Merle-Mejean T., Champarnaud J. C. Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new gamma- and delta-phases // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – T. 61. – C. 501–509.

112. Vidyavathy B., Vidyasagar K. Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Novel Two-Dimensional Tellurite of Molybdenum(VI), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{Te}_8\text{O}_{43} \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Inorg. Chem. – 1999. – T. 38. – C. 3458-3462.
113. Zhang J., Tao X., Sun Y. Top-Seeded Solution Growth, Morphology, and Properties of a Polar Crystal $\text{Cs}_2\text{TeMo}_3\text{O}_{12}$ // Cryst. Growth Des. – 2011. – T. 11. – C. 1863–1868.
114. Swartz W. E., Kenneth J., Wyanne J. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Group VI-A Elements // Anal. Chem. – 1971. – T. 43. – C. 1884-1887.
115. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. / Crist B. V.: XPS International, 2004.
116. Yamaura J. I., Yonezawa S., Muraoka Y. Crystal structure of the pyrochlore oxide superconductor KOs_2O_6 // J. Solid State Chem. – 2006. – T. 179. – C. 336-340.
117. Saburi T., Murata H., Suzuki T. Oxygen Plasma Interactions with Molybdenum: Formation of Volatile Molybdenum Oxides // J. Plasma Fusion Res. – 2002. – T. 78. – C. 3-4.
118. Su W. F., Lu Y. T. Synthesis, phase transformation and dielectric properties of sol–gel derived $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics // Mater. Chem. Phys. – 2003. – T. 80. – C. 632–637.
119. Goodey J., Ok K. M., Broussard J., Hofmann C., Escobedo F. V., Halasyamani P. S. Syntheses, structures, and second-harmonic generating properties in new quaternary tellurites: $\text{A}_2\text{TeW}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{K}$, Rb , or Cs) // J. Solid State Chem. – 2003. – T. 175. – C. 3–12.
120. Fukina D. F., Suleimanov E. V., Yavetskiy R. P., Fukin G. K., Boryakov A. V. Single crystal structure and SHG of defect pyrochlores $\text{CsB}^{\text{V}}\text{MoO}_6$ ($\text{B}^{\text{V}}=\text{Nb}, \text{Ta}$) // J. Solid State Chem. – 2016. – T. 41. – C. 64–69.
121. Fukina D. F., Suleimanov E. V., Fukin G. K., Boryakov A. V., Titaev D. N. Crystal Structure of CsNbMoO_6 // Russ. J. Inorg. Chem. – 2016. – T. 61. – C. 803-808.
122. Brown I. D., Altermatt D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Cryst. B. – 1985. – T. 41. – C. 244-247.

123. Brese N. E., O'Keffe M. Bond-Valence Parameters for Solids // *Acta Cryst. B.* – 1991. – T. 47. – C. 192-197.
124. Bydanov N. N., Chernaya T. S., Muradyan L. A. A neutron-diffraction refinement of RbNbWO_6 and TiNbWO_6 crystal structures // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1987. – T. 3. – C. 363-370.
125. Chernaya T. S., Bydanov N. N., Muradyan L. A. Structural features that cause different ionic conductivity in RbNbWO_6 and TiNbWO_6 // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1988. – T. 33. – C. 40-46.
126. Nonlinear Optical Borate Crystals. / Chen C., Sasaki T., Li R. – Germany, Boschstr. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. – 387 c.
127. Halasyamani P. S. Asymmetric Cation Coordination in Oxide Materials: Influence of Lone-Pair Cations on the Intra-octahedral Distortion in d^0 Transition Metals // *Chem. Mater.* – 2004. – T. 16. – C. 3586-3592.
128. Bergman J. G., Crane G. R. Structural Aspects of Nonlinear Optics-Oxide Systems ABO_x // *J. Solid State Chem.* – 1975. – T. 12. – C. 172–175.
129. International Tables for Crystallography /. – Denmark: SPRINGER, 2005. – 911 c.
130. Michel C., Guyomarc'h A., Raveau B. Nouveaux Echangeurs Cationiques avec une Structure a Tunnels Entrecroises: Les Oxydes $\text{A}_{12}\text{M}_{33}\text{O}_{90}$ et $\text{A}_{12}\text{M}_{33}\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *J. Solid State Chem.* – 1977. – T. 22. – C. 393-403.
131. Dewan J. C., Edwards A. J., Jones G. R. Crystal structures of octacaesium and octarubidium docosaniobates // *J. Chem. Soc.* – 1978. № 8. – C. 968-972.
132. Schwertmann L., Grünert A., Pougin A., Sun C., Wark M., Marschall R. Understanding the Influence of Lattice Composition on the Photocatalytic Activity of Defect-Pyrochlore-Structured Semiconductor Mixed Oxides // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – C. 1-8.
133. Pearson R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry // *Inorg. Chem.* – 1988. – T. 27. – C. 734-740