

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

К 70-летию Института кристаллографии РАН

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  
ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ© 2013 г. О. А. Алексеева, А. М. Антипин, А. Гагор\*, А. Петрашко\*, Н. Е. Новикова,  
Н. И. Сорокина, Е. П. Харитоновна\*\*, В. И. Воронкова\*\*

Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: olalex@ns.crys.ras.ru

\* Институт низких температур и структурных исследований ПАН, Вроцлав, Польша

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

Поступила в редакцию 11.09.2012 г.

Выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования монокристаллов двух составов  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.78}\text{V}_{0.22}\text{O}_{8.89}$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.64}\text{V}_{0.36}\text{O}_{8.82}$ . Установлено, что аналогично структуре метастабильной  $\beta_{\text{MC}}$ -фазы чистого  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в допированных ванадием соединениях наблюдается смещение атомов La, Mo и одного из трех атомов кислорода относительно тройной оси, на которой находятся эти атомы в высокотемпературной  $\beta$ -фазе. В структуре имеются две не полностью заселенные позиции атомов кислорода. Показано, что часть атомов молибдена замещается атомами ванадия, которые не вовлечены в процесс разупорядочения, располагаются на оси третьего порядка и сдвинуты в направлении одного из атомов кислорода, что согласуется с изменениями, происходящими в структуре  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  при повышении температуры, и с изменениями их свойств при введении в структуру ванадия.

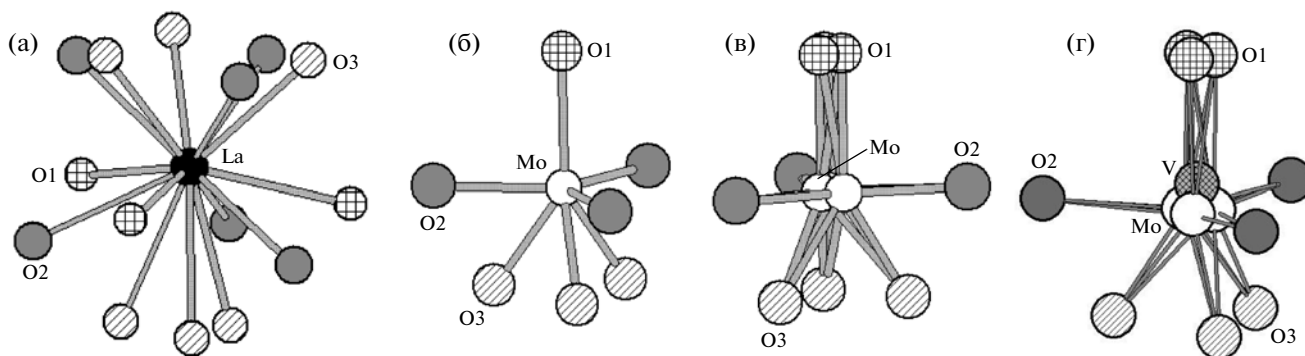
DOI: 10.7868/S0023476113060039

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические материалы с высокой электропроводностью, связанной с аномальной подвижностью анионов кислорода, представляют значительный интерес как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения, в частности в связи с перспективами их использования в качестве кислородообменных мембран, сенсоров и других устройств. Высокая кислородная проводимость (0.06 См/см при 800°C) соединения с собственными кислородными вакансиями состава  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LM) в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$  была открыта в 2000 г. группой Лакорре [1]. При температуре 580°C это соединение испытывает фазовый переход первого рода: низкотемпературная моноклинная  $\alpha$ -фаза ( $P2_1$ ) переходит при нагреве в высокотемпературную кубическую  $\beta$ -фазу ( $P2_13$ ) с увеличением проводимости на два порядка [1, 2]. В зависимости от скорости охлаждения образцов после процесса их приготовления они могут существовать при комнатной температуре как в виде стабильной моноклинной  $\alpha$ -фазы, так и в виде кубической метастабильной  $\beta_{\text{MC}}$ -фазы или смеси этих фаз [3, 4]. При медленном охлаждении LM испытывает фазовый переход типа динамический беспорядок ( $\beta$ -фаза)  $\rightarrow$  статический порядок ( $\alpha$ -фаза), при закалке образец LM оказывается в метастабильной фазе  $\beta_{\text{MC}}$ , в которой имеет место статический беспорядок атомов кислорода. При последующем нагреве, как правило,

эта фаза переходит в  $\alpha$ -фазу с ее переходом при 580°C в  $\beta$ -фазу [4]. Существование метастабильной кубической  $\beta_{\text{MC}}$ -фазы при комнатной температуре связано со сложностью упорядочения большого количества атомов кислорода, которые присутствуют в структуре высокотемпературной кубической  $\beta$ -фазы в состоянии динамического разупорядочения. Структура высокотемпературной кубической  $\beta$ -фазы исследовалась в [2]. Ее особенность состоит в наличии собственных кислородных вакансий. Из трех позиций кислорода полностью заполненной оказалась только одна O1, в остальных двух позициях O2 и O3 существуют кислородные вакансии, ответственные за высокую проводимость LM. В структуре высокотемпературной  $\beta$ -фазы атомы La окружены 15 атомами кислорода (рис. 1а), атомы Mo — семью атомами кислорода: три O2 в экваториальной плоскости, один O1 над плоскостью в апикальной позиции, три O3 под плоскостью (рис. 1б). В метастабильной кубической  $\beta_{\text{MC}}$ -фазе катионы лантана и молибдена имеют аналогичное окружение, однако атомы La, Mo и O1 разупорядочены по трем позициям каждый [5].

При определенной концентрации многие из примесей подавляют переход  $\alpha \rightarrow \beta$  и приводят к переходу высокотемпературной кубической  $\beta$ -фазы с динамическим беспорядком атомов кислорода при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$  в кубическую  $\beta_{\text{MC}}$ -фазу со статическим беспорядком этих атомов



**Рис. 1.** Координационное окружение атомов La (а) и Mo (б) в структуре высокотемпературной кубической  $\beta$ -фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [2]; атома Mo в структуре метастабильной кубической  $\beta_{\text{MC}}$ -фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [5] и атома Mo в допированной ванадием структуре  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (г).

[6–11]. В [11] сделана попытка проследить динамику фазообразования низкотемпературной  $\alpha$ , высокотемпературной  $\beta$  и метастабильной  $\beta_{\text{MC}}$  фаз керамических образцов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , легированных ванадием, в зависимости от концентрации примеси. Авторами данной работы твердофазным синтезом были приготовлены керамические образцы  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_9$  с различным содержанием ванадия ( $0 < x < 0.2$ ). По калориметрическим данным, с помощью рентгенофазового анализа и изучения проводящих свойств образцов установлено, что при  $x \geq 0.06$  стабилизируется кубическая и исчезает моноклинная фаза, подавляется основной переход  $\alpha \rightarrow \beta$ . По данным дифференциального термического анализа при содержании ванадия  $x \geq 0.06$  в области  $450\text{--}470^\circ\text{C}$  наблюдается слабая тепловая аномалия, свидетельствующая о переходе  $\beta_{\text{MC}} \rightarrow \beta$ .

Цель настоящей работы – получить при разных температурах с помощью прецизионного рентгеноструктурного эксперимента наиболее полные и точные данные о структуре серии монокристаллов метастабильной кубической  $\beta_{\text{MC}}$ -фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , допированных ванадием.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы двух составов  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.78}\text{V}_{0.22}\text{O}_{8.89}$  (LM:12%V) и  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.64}\text{V}_{0.36}\text{O}_{8.82}$  (LM:18%V) получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{MoO}_3\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$  по методике, описанной в [3].

Для рентгеноструктурного анализа отбирались наиболее совершенные монокристаллы. С целью наиболее корректного учета эффекта поглощения рентгеновских лучей кристаллам путем обкатки придавалась форма, близкая к сферической. Диаметр образцов не превышал 0.2 мм. Полученные образцы подвергались первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого были выбраны по одному монокристаллу

каждого состава с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений.

Полные дифракционные эксперименты для данных монокристаллов получены для каждого из составов при  $T = 110$  и  $295$  К на дифрактометре Kuma KM4-CCD, оборудованном двумерным CCD-детектором, с шагом  $\Delta\omega = 1^\circ$ . Время экспозиции, зависящее от угла дифракции, составляло 12, 30, 55 и 60 с/фрейм. Для проведения эксперимента при  $T = 110$  К использовалась криосистема Oxford Cryosystem с открытым потоком азота. Интегрирование пиков проведено по программе, входящей в пакет математического обеспечения дифрактометров [12].

Поиск элементарных ячеек исследуемых монокристаллов завершился выбором кубических ячеек с параметрами для LM:12%V  $a = 7.1381(10)$ ,  $a = 7.1498(15)$  Å и для LM:18%V  $a = 7.1271(13)$ ,  $a = 7.1437(3)$  Å при температурах 110 и 295 К соответственно. Как и ожидалось, при понижении температуры образца параметры ячейки уменьшаются для обоих составов. Наблюдается уменьшение параметров ячейки с увеличением концентрации ванадия в  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , что связано с внедрением в структуру более мелкого катиона ( $r(\text{V}^{5+}) = 0.54$ ,  $r(\text{Mo}^{6+}) = 0.59$ ,  $r(\text{La}^{3+}) = 1.032$  Å для КЧ = 6 [13]).

Структуры уточнены с помощью программы JANA2006 [14] методом наименьших квадратов. При учете эффекта экстинкции наилучший результат дала модель Беккера–Коппенса – разориентировка блоков мозаики [15].

Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения изученных монокристаллов приведены в табл. 1, значения координат атомов, заселенности позиций  $q$  и эквивалентных тепловых параметров – в табл. 2, основные величины межатомных расстояний – в табл. 3.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур LM : 12%V (I и II), LM : 18%V (III и IV)

	I	II	III	IV
Химическая формула	La <sub>2</sub> Mo <sub>1.78</sub> V <sub>0.22</sub> O <sub>8.89</sub>		La <sub>2</sub> Mo <sub>1.64</sub> V <sub>0.36</sub> O <sub>8.82</sub>	
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3, 4			
<i>a</i> , Å	7.1498(15)	7.1381(10)	7.1437(3)	7.1271(13)
<i>V</i> , Å	365.50(13)	363.69(1)	364.6(1)	362.02(11)
<i>D</i> , г/см <sup>3</sup>	5.4245	5.4317	5.3878	5.4164
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71069			
μ, мм <sup>-1</sup>	14.716	14.798	14.695	14.804
<i>T</i> , К	295	110	295	110
Диаметр образца, мм	0.20(1)		0.20(1)	
Дифрактометр	Kuma KM4-CCD			
Тип сканирования	Ω			
Учет поглощения;	Сфера;	Сфера;	Сфера;	Сфера;
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.87573/1.0000	0.61760/1.00000	0.9444/1.0000	0.83776/1.00000
θ <sub>max</sub> , град	43.95	42.62	47.4	42.99
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13; -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12; -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 11; -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13; -13 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ), <i>R</i> <sub>int</sub> /с <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	11957/488, 0.0386/468	13246/550, 0.0450/546	10504/418, 0.0361/412	12018/492, 0.0453/480
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>			
Число уточняемых параметров	52			
Учет экстинкции	По Беккеру–Коппенсу (тип 1, Лоренц)			
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>1</sub>	1.68/2.21	2.10/2.70	1.55/2.00	1.88/2.34
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>2</sub>	1.70/2.22	2.11/2.70	1.67/2.04	1.98/2.36
<i>S</i>	1.11	1.30	1.00	1.11
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	-0.29/0.29	-0.43/0.37	-0.25/0.25	-0.35/0.40
Программы	CrysAlis [12], JANA2006 [14]			

Информация об исследованных структурах депонирована в Банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 425841, 425842, 425843, 425844).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходной модели для уточнения строения исследуемых в данной работе монокристаллов взяты координаты атомов изученной ранее структуры β<sub>mc</sub>-фазы La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [5]. Установлено, что аналогично структуре β<sub>mc</sub>-фазы чистого La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в допированных ванадием соединениях наблюдается смещение атомов La, Mo и O1 относительно тройной оси, на которой находятся эти атомы в высокотемпературной кубической β-фазе [2, 16, 17]. В результате вокруг осей третьего порядка образуется по три позиции La, Mo и O1 с заселенностями 1/3. Как в чистом La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, так и в

допированных ванадием его соединениях имеются две не полностью заселенные позиции атомов кислорода O2 и O3. Значения заселенности позиций этих атомов совпадают в пределах погрешности для изучаемых структур и равны 0.73 и 0.36 для позиций атомов O2 и O3 соответственно (табл. 2). Отметим, что изменение температуры практически не влияет на форму их тепловых эллипсоидов. Это указывает на то, что атомы кислорода O2 и O3 находятся в данной структуре в статическом беспорядке.

Исходя из близости величин ионных радиусов молибдена и ванадия (*r*(Mo<sup>6+</sup>) = 0.59, *r*(V<sup>5+</sup>) = 0.54 Å) и относительной дальности величин ионных радиусов ванадия и лантана (*r*(V<sup>5+</sup>) = 0.60, *r*(La<sup>3+</sup>) = 1.032 Å) [13], сделано предположение о том, что ванадий находится в позициях атомов молибдена. Анализ вычисленных синтезов раз-

**Таблица 2.** Координаты атомов, заселенности позиций ( $q$ ), и эквивалентные тепловые параметры атомов структур LM : 12%V при  $T = 295$  К (I) и  $T = 110$  К (II), LM : 18%V при  $T = 295$  К (III) и  $T = 110$  К (IV)

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$q$	$U_{\text{ЭКВ}}$
La (12b)					
I	0.8465(8)	0.8481(5)	0.8715(6)	0.3333	0.0451(6)
II	0.8719(6)	0.8474(5)	0.8477(8)	0.3333	0.0410(6)
III	0.8507(8)	0.8687(6)	0.8465(5)	0.3333	0.0496(6)
IV	0.8492(9)	0.8700(7)	0.8479(5)	0.3333	0.0448(6)
Mo (12b)					
I	0.1795(12)	0.1431(5)	0.1745(10)	0.294(3)	0.0363(9)
II	0.1746(9)	0.1429(6)	0.1793(12)	0.299(4)	0.0351(10)
III	0.1800(15)	0.1726(17)	0.1413(5)	0.272(4)	0.0356(12)
IV	0.1786(15)	0.1741(13)	0.1411(6)	0.275(3)	0.0340(11)
V (4a)					
I	0.1885(14)	0.1885(14)	0.1885(14)	0.12(1)	0.024(2)
II	0.1883(18)	0.1883(18)	0.1883(18)	0.12(1)	0.022(4)
III	0.1906(9)	0.1906(9)	0.1906(9)	0.18(1)	0.025(1)
IV	0.1904(8)	0.1904(8)	0.1904(8)	0.18(1)	0.022(1)
O1 (12b)					
I	0.328(2)	0.294(3)	0.316(3)	0.3333	0.075(6)
II	0.316(5)	0.296(3)	0.329(5)	0.3333	0.067(7)
III	0.330(4)	0.316(5)	0.290(3)	0.3333	0.076(7)
IV	0.330(3)	0.314(3)	0.292(3)	0.3333	0.076(7)
O2 (12b)					
I	0.9861(7)	0.3407(10)	0.1874(14)	0.73(2)	0.090(3)
II	0.9861(7)	0.1879(16)	0.3416(12)	0.73(2)	0.088(3)
III	0.9872(7)	0.1886(13)	0.3405(10)	0.73(2)	0.086(3)
IV	0.9874(7)	0.1880(14)	0.3404(10)	0.73(2)	0.085(3)
O3 (12b)					
I	0.918(2)	0.544(2)	0.544(2)	0.37(2)	0.137(11)
II	0.919(3)	0.650(4)	0.543(2)	0.34(2)	0.109(10)
III	0.916(2)	0.645(4)	0.546(2)	0.38(2)	0.137(11)
IV	0.914(2)	0.642(3)	0.5465(18)	0.36(2)	0.111(8)

ностной электронной плотности показал, что наиболее мощные пики остаточной электронной плотности находятся вблизи позиций атомов молибдена – на оси третьего порядка. На основании изложенного было решено, что часть атомов молибдена в структуре замещается атомами ванадия, которые не вовлечены в процесс разупорядочения и располагаются на оси третьего порядка.

Согласно полученным значениям заселенности позиций атомов в структурах (табл. 2), химические формулы исследованных монокристаллов  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.78}\text{V}_{0.22}\text{O}_{8.58}$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.64}\text{V}_{0.36}\text{O}_{8.60}$ . Дефицит атомов кислорода в них по сравнению с электро-нейтральными формулами  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.78}\text{V}_{0.22}\text{O}_{8.89}$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.64}\text{V}_{0.36}\text{O}_{8.82}$  связан с высокой степенью

разупорядоченности атомов кислорода в структуре и невозможностью их полной локализации методом рентгеноструктурного анализа.

В структурах LM:12%V и LM:18%V атомы ванадия располагаются вблизи позиций атомов молибдена на осях третьего порядка и немного сдвинуты в направлении атома O1 (рис. 1, табл. 3). В результате значение самого большого расстояния V–O1 уменьшается, а значение расстояния V–O3 увеличивается по сравнению с соответствующими значениями для атомов Mo. Средние расстояния La–O, Mo–O и V–O совпадают в пределах погрешности для всех изученных структур (табл. 3). Расстояния между расщепленными позициями La–La сокращаются с увеличением кон-

**Таблица 3.** Межатомные расстояния (Å) в структурах LM : 12%V при  $T = 295$  К (I) и  $T = 110$  К (II), LM : 18%V при  $T = 295$  К (III) и  $T = 110$  К (IV)

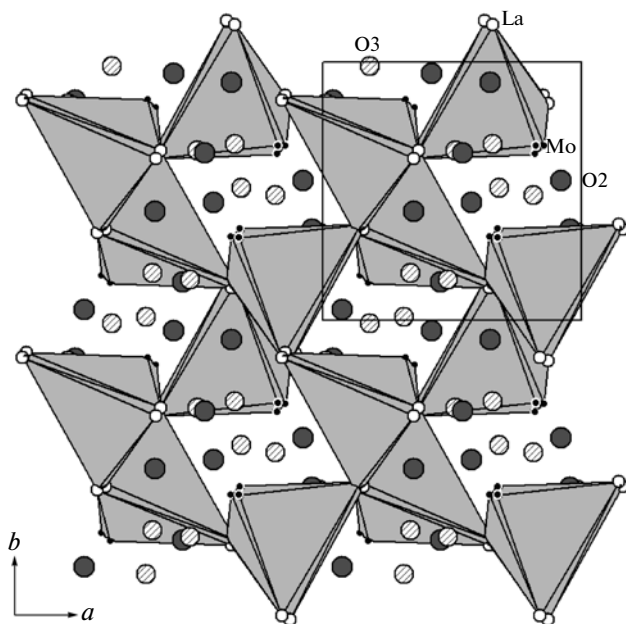
Расстояние	I	II	III	IV	Расстояние	I	II	III	IV		
La–O1	2.95(2)	2.93(3)	2.94(3)	2.94(2)	Среднее	1.82(2)	1.83(3)	1.82(3)	1.82(2)		
	2.88(2)	2.87(3)	2.93(3)	2.89(2)		1.84	1.85	1.84	1.84		
	2.72(2)	2.70(3)	2.76(3)	2.73(2)		Mo–O2	1.98(1)	1.98(1)	1.98(1)	1.97(1)	
	2.71(2)	2.70(3)	2.66(3)	2.67(2)			1.80(1)	1.80(1)	1.78(1)	1.79(1)	
	2.69(2)	2.69(4)	2.66(3)	2.67(2)			1.64(1)	1.64(1)	1.63(1)	1.62(1)	
	2.65(2)	2.65(3)	2.64(3)	2.64(2)		Среднее	1.81	1.81	1.80	1.79	
	2.62(2)	2.63(3)	2.63(3)	2.63(2)			Mo–O3	1.73(2)	1.73(2)	1.73(2)	1.72(2)
	2.47(2)	2.46(3)	2.48(3)	2.47(2)				1.64(2)	1.63(2)	1.63(2)	1.64(2)
	2.46(2)	2.46(3)	2.46(3)	2.47(2)		1.52(2)		1.52(2)	1.51(2)	1.51(2)	
Среднее	2.68	2.67	2.68	2.68	Среднее	1.63	1.63	1.63	1.62		
La–O2	2.84(1)	2.84(1)	2.83(1)	2.83(1)	O1–O2	2.85(2)	2.82(3)	2.87(3)	2.85(2)		
	2.71(1)	2.69(1)	2.68(1)	2.70(1)		2.82(2)	2.80(3)	2.84(3)	2.83(2)		
	2.63(1)	2.63(1)	2.66(1)	2.65(1)		2.66(2)	2.65(3)	2.66(3)	2.66(2)		
	2.57(1)	2.57(1)	2.56(1)	2.56(1)		2.64(2)	2.63(3)	2.64(3)	2.62(2)		
	2.42(1)	2.42(1)	2.45(1)	2.43(1)		2.48(2)	2.48(3)	2.46(3)	2.44(2)		
	2.41(1)	2.40(1)	2.41(1)	2.41(1)		2.43(2)	2.43(3)	2.39(3)	2.40(2)		
	Среднее	2.60	2.59	2.60		2.60	O1–O3	2.84(3)	2.82(3)	2.86(3)	2.84(3)
La–O3	2.79(2)	2.79(2)	2.72(2)	2.79(2)	O2–O3	2.83(2)	2.81(4)	2.83(4)	2.84(3)		
	2.78(2)	2.78(2)	2.63(2)	2.75(2)		2.56(2)	2.55(3)	2.53(3)	2.55(3)		
	2.75(2)	2.74(2)	2.70(2)	2.73(2)		2.85(2)	2.84(2)	2.86(2)	2.87(2)		
	2.72(2)	2.73(2)	2.73(2)	2.70(2)		2.85(2)	2.84(2)	2.86(2)	2.87(2)		
	2.70(2)	2.70(2)	2.78(2)	2.68(2)		2.73(2)	2.75(2)	2.73(2)	2.70(2)		
	2.62(2)	2.61(2)	2.77(2)	2.63(2)		2.21(2)	2.22(2)	2.19(2)	2.17(2)		
Среднее	2.73	2.73	2.72	2.72	1.60(3)	1.58(3)	1.60(3)	1.61(2)			
V–O1	1.55(2) × 3	1.55(3) × 3	1.51(3) × 3	1.51(2) × 3	O3–O3	1.69(3)	1.71(3)	1.70(3)	1.69(3)		
–O2	1.81(1) × 3	1.81(1) × 3	1.81(1) × 3	1.80(1) × 3	La–La	0.24(1)	0.25(1)	0.21(1)	0.22(1)		
–O3	1.85(2) × 3	1.84(1) × 3	1.88(2) × 3	1.88(2) × 3	Mo–V	0.35(1)	0.35(1)	0.38(1)	0.38(1)		
Mo–O1	1.85(2)	1.86(3)	1.86(3)	1.85(2)	Mo2–Mo2	0.35(1)	0.35(1)	0.36(1)	0.36(1)		
	1.84(2)	1.85(3)	1.85(3)	1.84(2)	O1–O1	0.31(3)	0.29(4)	0.36(4)	0.33(3)		

центрации примеси в соединении и остаются неизменными (в пределах погрешности) при различных температурах. Расстояния между расщепленными позициями Mo–Mo и O1–O1 не меняются ни с изменением концентрации примеси, ни с изменением температуры.

Описание структур соединений семейства LAMOX с использованием координатных полиэдров La и Mo не является простым и удобным. Поэтому предложен способ описания подобных структур, основанный на антиполиэдрах, которые формируют катионы La и Mo вокруг атома O1 [18]. Эти антитетраэдры – наиболее стабильная часть структуры (рис. 2). Каждый из O1-антитетраэдров соединен по трем вершинам с другими антитетраэдрами. Все La-вершины тетраэдров поделены, тогда как вершины, в которых нахо-

дится Mo, остаются “висячими”, т.е. неподделенными с другими тетраэдрами. В результате образуется трехмерный каркас с каналами, в которых расположены частично заселяющие свои позиции атомы O2 и O3. Наличие этих каналов по всем трем направлениям в кристалле обеспечивает трехмерную проводимость по кислороду соединений семейства LAMOX.

Отметим, что заселенность позиций атомов O1 в сумме равна единице, в то время как вероятность присутствия атома O3 равна всего 35%. Аналогичные изменения в окружении атомов молибдена наблюдаются и при введении в структуру  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  атомов сурьмы ( $\text{La}_2\text{Mo}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_{8.17}$ ) [19], висмута ( $\text{La}_{1.82}\text{Bi}_{0.18}\text{Mo}_2\text{O}_{8.76}$ ) [20, 21] или иттрия ( $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) [17]. Авторами [17, 19] уста-



**Рис. 2.** Кристаллическая структура метастабильной кубической  $\beta_{MC}$ -фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [5]. Атомы O1 расположены в центрах антитетраэдров, образованных атомами La и Mo.

новлено, что эти изменения подобны тем изменениям в окружении атомов молибдена, которые происходят в структуре  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  при повышении температуры [22]. Таким образом, внедрение атомов ванадия, сурьмы, висмута и иттрия в структуру LM способствует стабилизации при комнатной температуре кубической фазы. Результаты структурных исследований хорошо согласуются с выводами [11, 17, 19, 20] о том, что при определенной концентрации указанные примеси подавляют переход  $\alpha \rightarrow \beta$  и приводят к переходу при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$  высокотемпературной кубической  $\beta$ -фазы с динамическим беспорядком атомов кислорода в кубическую  $\beta_{MC}$ -фазу со статическим беспорядком этих атомов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00243а), Программы фундаментальных исследований ОФН РАН и Ведущих научных школ (грант НШ-2883.2012.5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al.* // Nature. 2000. V. 404. P. 856.
2. *Goutenoire F., Isnard O., Retoux R. et al.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2575.
3. *Воронкова В.И., Яновский В.К., Харитонова Е.П.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 943.
4. *Selmi A., Corbel G., Kojikian S. et al.* // Eur. J. Inorgan. Chem. 2008. P. 1813.
5. *Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Верин И.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 26.
6. *Goutenoire F., Isnard O., Suard E. et al.* // J. Chem. Mater. 2001. V. 11. P. 119.
7. *Marrero-Lopez D., Perez-Coll D., Ruiz-Morales J.C. et al.* // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 5219.
8. *Li C., Wang X.P., Li D.* // Mater. Res. Bull. 2007. V. 42. P. 1077.
9. *Marozau I.R., Shaula A.L., Kharton V.V. et al.* // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. P. 361.
10. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Krasilnikova A.E.* // Phys. Status. Solidi. A. 2009. № 11. P. 2564.
11. *Воронкова В.И., Харитонова Е.П., Красильникова А.Е.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 306.
12. CrysAlisCCD CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.42, release 29-05-2009 CrysAlis171.
13. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
14. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* JANA. Structure Determination Software Programs. Czech Republic. 2000.
15. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
16. *Lacorre P., Goutenoire F., Altorfer F. et al.* // Adv. Sci. Technol. 2003. V. 33. P. 737.
17. *Georges S., Goutenoire F., Altorfer F. et al.* // Solid State Ionics. 2003. V. 161. P. 231.
18. *Corbel G., Lalignant Y., Goutenoire F. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 4678.
19. *Алексеева О.А., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 470.
20. *Алексеева О.А., Верин И.А., Сорокина Н.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 626.
21. *Алексеева О.А., Верин И.А., Новикова Н.Е. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 225.
22. *Tealdi C., Malavasi L., Ritter C. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 603.