На правах рукописи

ТУШИНОВА ЮННА ЛУДАНОВНА

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $Ln_2O_3 - ZrO_2 - MoO_3$ (Ln = La – Lu, Y, Sc)

специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск
2005

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования СО РАН

Научные руководители	доктор химических наук, профессор Ж.Г. Базарова
	кандидат физико-математических наук, доцент Б.Г. Базаров
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Г.И. Смирнов
	доктор химических наук, профессор А.А. Евдокимов
Ведущая организация	Восточно-Сибирский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится 6 апреля 2005 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 в Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, химический факультет, к. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 Скорниковой С.А.

Автореферат разослан «_4_» _марта_ 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.х.н., доцент Скорникова С.А.

2006-4
9505
2158633

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современных технологий актуализирует разработку новых высокоэффективных материалов и совершенствование технологий получения существующих. Эти задачи непосредственно связаны с фундаментальной проблемой материаловедения - созданием материалов с заданными свойствами. В основе решения этой проблемы лежит комплексное физико-химическое исследование конкретных систем.

Среди многообразия изученных систем заметное место занимают оксидные системы с участием кислородных соединений молибдена и РЗЭ. К настоящему времени молибдаты представляют один из обширных по химическому составу класс соединений, наряду с силикатами, фосфатами и другими. Кислородные соединения РЗЭ традиционно представляют большой практический интерес, поскольку обладают целым комплексом исключительно ценных физических свойств (люминесцентных, лазерных, пьезо- и сегнетоэлектрических). Так, среди молибдатов и вольфраматов найдено множество соединений, обладающих полезными для практического применения свойствами: простые молибдаты РЗЭ и некоторые двойные молибдаты одно- или двухвалентных элементов и РЗЭ являются перспективными для ряда областей современной техники. Накопленный фактический материал нашёл своё отражение в многочисленных обзорных статьях, а также – в монографиях и справочниках. В то же время химия сложных молибдатов, содержащих четырёхвалентный катион, остаётся малоизученной областью, и сейчас интенсивно изучаются системы, в которых могут быть получены сложные молибдаты, содержащие четырехвалентный катион. Возможность же получения двойных молибдатов трех- и четырехвалентных элементов к моменту начала наших исследований не рассматривалась.

Изучение фазообразования в системах Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3, где Ln - редкоземельный элемент, представляет собой большой теоретический и практический интерес, позволяя раскрыть характер фазовых соотношений в системах в зависимости от кристаллохимических свойств исходных компонентов и открывая возможность проведения детального анализа закономерностей образования двойных молибдатов. При этом двойные молибдаты трех- и четырехвалентных элементов представляют собой отдельные группы двойных молибдатов, способные стать основой для систематического изучения изменения свойств соединений при изменении химического состава. Соединения с РЗЭ являются удобными модельными объектами, на которых можно прослеживать периодичность изменения различных физико-химических характеристик в лантанидном ряду при изменении величин их ионных радиусов, при вариациях состава и т.д.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 300 Экз. 164

Полученные при этом сведения позволяют находить корреляции между составом, структурой и свойствами веществ. Таким образом, исследование свойств двойных молибдатов трех- и четырехвалентных элементов является актуальной задачей материаловедения.

Диссертационная работа являлась частью систематических исследований, проводимых в Бурятском институте естественных наук СО АН СССР, а в дальнейшем, Байкальском институте природопользования СО РАН и выполнялась в рамках Координационного плана Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов АН по проблемам "Физико-химические основы полупроводникового материаловедения" (2.21.1), "Неорганический синтез" (2.17.1) и приоритетного направления фундаментальных исследований РАН "Химические науки и науки о материалах (Раздел 3.12)" по темам "Исследование закономерностей синтеза и изучение физико-химических свойств двойных, тройных молибдатов и вольфраматов; молибденовых и вольфрамовых гетерополисоединений" (1990-1997 г.г., № ГР 01950000923), "Разработка научных основ получения сложнооксидных и высокомолекулярных соединений и материалов на их основе" (1998-2000 г.г., № ГР 01980008521), "Разработка научных основ получения новых соединений и материалов на основе синтетических и природных веществ" (2001-2003 г.г., № ГР 01200113788).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01-02-17890а – 2001-2003 г.г., грант № 04-03-32714а – 2004-2007 г.г.) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН "Направленный синтез неорганических и металлсодержащих соединений, в том числе сложнооксидных соединений молибдена (VI) и вольфрама (VI)" (№9.4, 2003-2006 г.г.).

Целью настоящей работы являлось:

1. Установление фазовых равновесий в тройных оксидных системах Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3, где Ln - редкоземельный элемент.
2. Определение кристаллической структуры, кристаллографических, термических, спектроскопических, электрофизических характеристик выявленных фаз.
3. Выявление закономерностей фазообразования в зависимости от природы трехвалентных металлов (ионных радиусов, заряда и электроотрицательности).

Научная новизна работы. Впервые исследованы фазовые равновесия в субсолидусной области тройных оксидных систем Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3, где Ln=La-Lu, Y, Sc. Построены T-x диаграммы систем $Ln_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La, Sm, Tb). Выявлено три новых семейства двойных молибдатов циркония и редкоземельных элементов и синтезировано двадцать три

двойных молибдата составов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=La-Tb), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (Ln=Sm-Tb, Y), $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln=Tb-Lu, Y).

Выращены монокристаллы двойного молибдата $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ - представителя семейства $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$, и определена его кристаллическая структура. Показана изоструктурность соединений семейства $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ диспрозий-гафниевому молибдату аналогичного состава. Определены кристаллографические, термические характеристики синтезированных соединений, изучены их спектроскопические и электрофизические свойства.

Установлено влияние особенностей (ионный радиус, заряд, электроотрицательность) трехвалентных элементов на характер взаимодействия в двойных и тройных системах типа: $Ln_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ и Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3.

Практическая значимость работы. Результаты определения фазовых равновесий в тройных оксидных и двойных солевых системах, а также сведения о составе и структуре новых соединений, их кристаллографические, термические и спектроскопические характеристики являются востребованным материалом при исследовании сложнооксидных систем, для справочной литературы и могут быть использованы при чтении курсов по неорганической химии, кристаллохимии, спецкурсов на химических факультетах университетов.

Рентгенографические данные девяти новых соединений составов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ и $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ включены в международную базу данных ICDD (International Center for Diffraction Data) с высшим знаком качества и используются при проведении рентгенофазового анализа для идентификации соответствующих фаз или же в качестве исходных сведений для дальнейших исследований. Полученные структурные характеристики $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ полезны при проведении кристаллохимического анализа и нахождении закономерностей в строении солей с тетраэдрическими анионами. Полученные данные о новых двойных молибдатах расширяют знания о химии двойных солей и представляют фундаментальный интерес с точки зрения корреляций состав – структура – свойства.

Изучение электрофизических свойств двойных молибдатов РЗЭ и циркония, полупроводниковый характер проводимости, позволяют отнести синтезированные соединения к классу полупроводников. Исследования люминесцентных свойств полученных соединений показывают их перспективность в качестве люминофоров.

На защиту выносятся:

1 Выявленные закономерности фазообразования в тройных оксидных системах Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3 (Ln = La-Lu, Y, Sc) в субсолидусной области.

2. Особенности структур новых двойных молибдатов.

3. Физико-химические характеристики обнаруженных двойных молибдатов РЗЭ и циркония: $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=La-Tb), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (Ln=Sm-Tb, Y), $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln=Tb-Lu, Y).
4. Установленные взаимосвязи между природой трехвалентных элементов и характером взаимодействия в бинарных солевых системах $Ln_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La-Lu, Y, Sc).

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации доложены и обсуждены на Международной конференции «Редкоземельные металлы: переработка сырья; производство соединений и материалов на их основе» (Красноярск, 1995); на Всероссийской конференции "Материалы Сибири" (Новосибирск, 1996); III Международном семинаре по новым материалам, посв. памяти М.В. Мохосоева (Иркутск, 1996); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и новые материалы» (Екатеринбург, 1996); научной конференции преподавателей и научных работников с участием проектных и производственных организаций ВСГТУ (Улан-Удэ: 1998, 1999); VII Международной конференции по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 1998); Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (Хабаровск: 1998, 2002); школе-семинаре молодых ученых "Проблемы устойчивого развития региона", посв. 275-летию РАН (Улан-Удэ, 1999); Third APAM topical seminar "Asian Priorities in Materials Development" (Novosibirsk, 1999); International Conference "Fundamental Processes of the XXI Century" (Baikalsk, 1999); Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (Александров: 1999, 2003); VII Всероссийской школе-семинаре "Люминесценция и сопутствующие явления" памяти заслуженного деятеля науки РФ проф. И.А. Парфиановича (Иркутск, 2001); научно-практической конференции преподавателей, сотрудников и аспирантов БГУ (Улан-Удэ, 2002); II семинаре «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002); региональной научно-практической конференции "Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях" (Улан-Удэ, 2002); Всероссийских научных чтениях с международным участием, посв. 70-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2002); International Symposium on the Sustalnable Development of Mongolia and Chemistry (Ulaanbaator, 2002); научных сессиях БИП СО РАН, посв. Дню науки (Улан-Удэ: 1998, 2004).

По материалам диссертации опубликовано 26 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания исходных веществ и экспериментальных методик (глава 2), изложения основных результатов

исследования (глава 3 и 4), обсуждения результатов, общих выводов, списка цитируемой литературы (252 наименования) и приложения. Работа изложена на 200 страницах печатного текста, включает 50 рисунков и 33 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлена информация по имеющимся в литературе фазовым диаграммам систем Ln_2O_3-MoO_3 (Ln = La-Lu, Y, Sc) и ZrO_2-MoO_3, рассмотрены и обобщены литературные данные по синтезу и физико-химическим свойствам молибдатов редкоземельных элементов, а также молибдата циркония.

Во второй главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и исследования.

В качестве исходных веществ использовали диоксид циркония (ос.ч.), триоксид молибдена (ч.д.а., х.ч.), оксиды редкоземельных элементов (с содержанием основного вещества не менее 99.9%), а в случае церия – гексагидрат нитрата церия (ч.д.а.). Ввиду повышенной способности некоторых оксидов РЗЭ поглощать пары воды и углекислоту из воздуха, они (кроме Tb_4O_7) прокаливались перед каждым синтезом в течение 8 часов при 850°С. В некоторых случаях для получения диоксида циркония применяли дигидрат оксинитрата циркония (ч.д.а), который отжигали в интервале температур 300-800°С в течение 100 ч.

Отжиг образцов осуществляли в силитовых или муфельных печах СНОЛ 1,6.2,5.1/9-И5 или СНОЛ 1,6.2,5.1/11-И2. Температуру регулировали потенциометром КСП-4 с точностью ±10°С. Платино-платинородиевая термопара помещалась в рабочем пространстве печи в непосредственной близости от образцов.

Вопрос о квазибинарности разрезов решали по методу "пересекающихся разрезов". Для детального изучения выявленных квазибинарных разрезов использовали синтезированные методом твердофазных реакций молибдаты редкоземельных элементов и молибдат циркония, рентгенографические характеристики которых соответствовали литературным данным.

При исследовании твердофазных взаимодействий в системах реакционные смеси готовили через 5-10 мол.%, а в ряде случаев через 2-3 мол.%. Навеска составляла 1 г. Смеси из рассчитанных количеств исходных компонентов тщательно перетирали в среде этанола. Процедуру гомогенизации периодически повторяли через 16-24 ч отжига.

Прокаливание образцов проводили в фарфоровых и корундовых тиглях, последовательно повышая температуру через 50-100°С Выбор первоначальной температуры отжига определялся свойствами исходных соединений. Время отжига варьировалось от 15 до 200 часов. Достижение равновесия в образцах контролировали рентгенографически.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и ДРОН-3М (CuK_{α}-излучение). Дифрактограммы, по которым в дальнейшем проводилось индицирование, снимали со скоростью 0.5-1 град/мин. Для повышения точности съемку проводили с использованием в качестве внешнего стандарта кремния или германия. Рентгенограммы отдельных соединений получали в высокоразрешающей фокусирующей камере-монохроматоре FR-552 фирмы Enraf-Nonius ($CuK_{\alpha 1}$-излучение, внутренний стандарт – Ge). При использовании камеры-монохроматора чувствительность РФА составляла 0.5-1 вес.% примесной фазы. Промер рентгенограмм осуществляли на компараторе ИЗА-2. Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных соединений методом наименьших квадратов проводили по однозначно проиндицированным линиям рентгенограмм по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ.

Кроме того, массивы экспериментальных данных для определения кристаллографических характеристик новых соединений, были получены при съемке образцов на порошковом дифрактометре STADI-P ($CuK_{\alpha 1}$-излучение, Ge-монохроматор, детектор PSD). Съемку производили в интервале углов 2θ=7(8)-100(110°) с шагом 0.01-0.02°. В качестве внешнего стандарта использовали кремний. Первичную обработку рентгенограмм выполняли с помощью программы PROFAN.

Дифференциально-термические и термографические исследования проводили на дериватографе ОД-102 фирмы МОМ (Венгрия) и высокоскоростном термоанализаторе TGD-7000 RH фирмы SINKU-RIKO (Япония). Величина навески составляла 0.7-0.8 г, скорость подъема температуры 10 град/мин, максимальная температура нагрева 1000°С, ошибка в определении температуры ±10°С (дериватограф ОД-103) и 0.3-0.5 г, максимальная температура нагрева 1200°С, ошибка в определении температуры ±5°С (термоанализатор TGD-7000 RH). Скорость подъема температуры – 10 град/мин, эталон сравнения – прокаленный оксид алюминия.

Систематический химический анализ фаз, полученных твердофазным путем, не проводился, так как выбираемые нами режимы термической обработки образцов исключали испарение компонентов. Это дополнительно контролировалось периодическим взвешиванием реакционных смесей в процессе синтеза, а также ТГ и ДТГ

исследованиями.

Монокристаллы получали методом кристаллизации из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. Кристаллооптический анализ монокристаллов проводили на микроскопах ПОЛАМ Л-211 и МБС-9.

Рентгеноструктурное исследование выращенных монокристаллов осуществлено в лаборатории кристаллохимии Института неорганической химии СО РАН. Съемка монокристаллов проводилась на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (λMoK_{α}-излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$-сканирование с переменной скоростью, максимальный угол $2\theta = 75°$). Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXL-93.

Плотность соединений определяли пикнометрическим методом в пикнометрах емкостью 5 мл при 25°С. В качестве пикнометрической жидкости использовали четыреххлористый углерод.

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных фаз сняты в таблетках с KBr на приборе "Vector 22" фирмы "Bruker". Скорость записи составляла 25 $см^{-1}$/мин.

Спектры КР поликристаллических образцов измеряли на спектрометре ДФС-24. Для возбуждения использовали линию гелий-неонового ОКГ (λ= 632.8 нм).

Измерение спектров фотолюминесценции проводили с помощью светосильного двойного спектрометра СДЛ-1. Для возбуждения люминесценции применяли ксеноновую лампу сверхвысокого давления ДКСЛ-1000м и монохроматор МДР-2. В качестве приёмника использовали ФЭУ-79. Контейнерами служили кварцевые кюветы. Спектры люминесценции измеряли при комнатной температуре при возбуждении светом с λ = 378 нм.

Электрофизические свойства синтезированных фаз изучали на плотнокерамических образцах диаметром около ~ 10 мм и толщиной в пределах 1-1.5 мм. Контакты наносили вжиганием платиновой пасты. Удельная электропроводность измерялась по поляризационной методике блокирующих контактов Веста и Таллана с использованием схемы на электродах, необратимым по ионам, на воздухе в интервале температур 200-600°С. Измерение температурной зависимости сопротивления образцов проводили на переменном токе 10^3 Гц с помощью моста переменного тока Е8-4 и магазина ёмкости Р5025, который подключали параллельно образцу, что позволяло расширить диапазон измерений тангенса диэлектрических потерь образца tg δ (точность определения ±5%). Измерения на постоянном токе проводили при напряжениях на образце

U=30 и 60 мВ. Ток через образец измеряли тераомметром Е6-13А, напряжение – вольтметром постоянного тока В2-36. Полученные экспериментальные данные обрабатывали автоматически, с использованием программы, разработанной в Бурятском институте естественных наук СО РАН.

В третьей главе изложены результаты изучения фазовых соотношений в тройных оксидных системах Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3 (Ln=La-Lu, Y, Sc) в субсолидусной области.

Ограняющие стороны исследованных концентрационных треугольников изучены достаточно подробно. Отличие огранения систем обусловлено многообразием фазового состава соединений в системах оксид редкоземельного элемента – триоксид молибдена. На стороне Ln_2O_3-MoO_3 в области, богатой триоксидом молибдена существуют моно-, ди-, три-, тетра- и гексамолибдаты РЗЭ. Необходимо отметить, что при 750-800°С не наблюдается взаимодействие в системах Ln_2O_3-ZrO_2, равно как и в системах Ln_2O_3-MoO_3 в области с высоким содержанием оксида РЗЭ (больше 60 мол. %). Кроме того, при условиях данного эксперимента не образуются гексамолибдаты РЗЭ - $Ln_2Mo_6O_{21}$, так как они существуют в узком температурном интервале до 750°С.

Определение фазового состава точек пересечения всех возможных разрезов позволило выявить квазибинарные разрезы. Во всех тройных оксидных системах, за исключением скандиевой системы, на квазибинарном разрезе $Ln_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ образуются новые соединения. Установлено образование двойных молибдатов следующих составов: $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (La-Tb), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (Sm-Ho, Y) и $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Tb-Lu, Y).

Проведена триангуляция систем и построены изотермические сечения фазовых диаграмм при 750-800°С. На рис.1 приведены характерные варианты фазовых соотношений на примере систем с участием лантана, самария, тербия, диспрозия, лютеция, скандия. В табл. 1 приведены результаты триангуляции указанных систем. Полученные результаты свидетельствуют о том, что триангуляция определяется, во-первых, взаимодействием в разрезе тримолибдат РЗЭ – молибдат циркония, во-вторых, разрезами, проходящими через составы соединений, лежащих на боковых сторонах концентрационного треугольника.

Таким образом, по характеру фазовых равновесий исследованные системы можно разделить на шесть групп:

1. Системы, в которых установлено образование одного соединения состава $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=La-Pr).
2. Системы, в которых образуются два соединения составов $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$, $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=Sm-Gd).

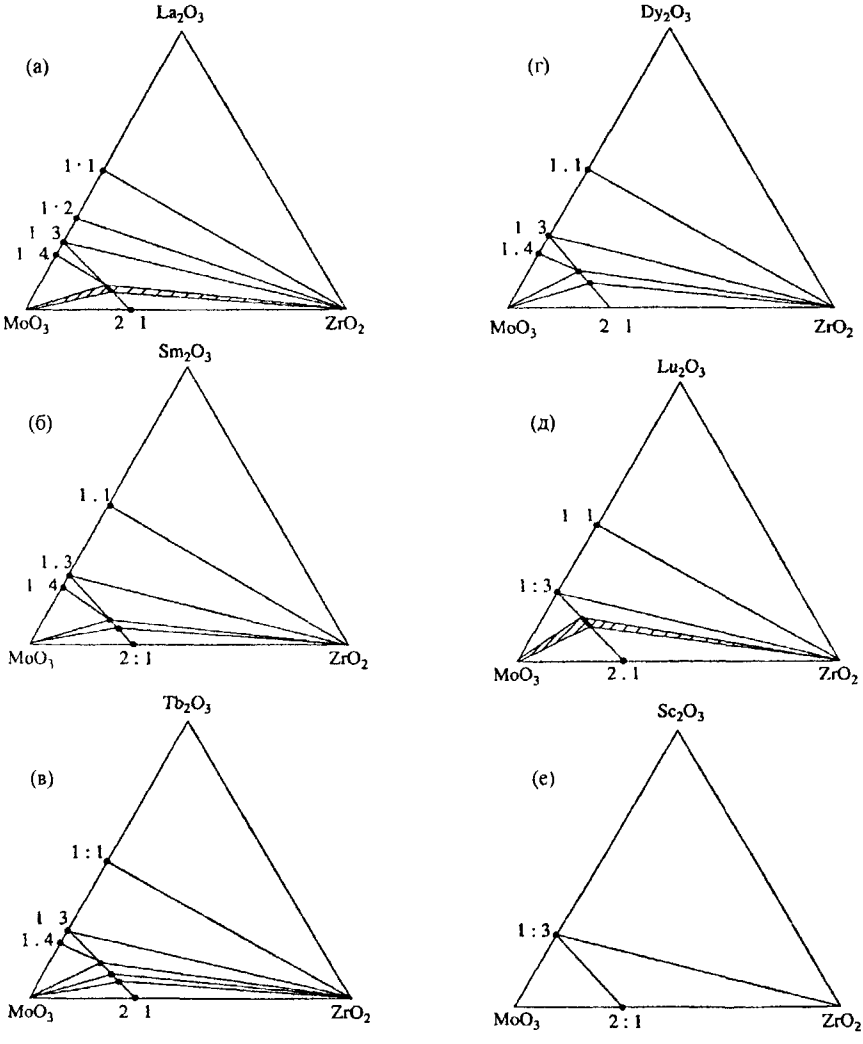

Рис 1. Фазовые соотношения при 750-800° в системах: а-La_2O_3-ZrO_2-MoO_3, б-Sm_2O_3-ZrO_2-MoO_3, в-Tb_2O_3-ZrO_2-MoO_3, г-Dy_2O_3-ZrO_2-MoO_3, д-Lu_2O_3-ZrO_2-MoO_3, е-Sc_2O_3-ZrO_2-MoO_3. (Двухфазная область заштрихована).

3. Система, в которой образуются три соединения $Tb_2Zr(MoO_4)_5$, $Tb_2Zr_2(MoO_4)_7$, $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$.
4. Системы, в которых обнаружены по два соединения составов $Ln_2Zr(MoO_4)_5$, $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (Ln=Dy, Ho, Y).
5. Системы, в которых установлено образование одного соединения состава $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln=Er-Lu).
6. Система без образования двойных молибдатов (Sc_2O_3-ZrO_2-MoO_3).

Таблица 1

Результаты триангуляции тройных оксидных систем

Тройная оксидная система	Состав тройных оксидных промежуточных соединений	Число квазибинарных разрезов (R_1)	Число вторичных тройных систем (T_1)
La_2O_3-ZrO_2-MoO_3	$La_2Zr_3(MoO_4)_9$	8	8
Sm_2O_3-ZrO_2-MoO_3	$Sm_2Zr_2(MoO_4)_7$, $Sm_2Zr_3(MoO_4)_9$	10	9
Tb_2O_3-ZrO_2-MoO_3	$Tb_2Zr(MoO_4)_5$, $Tb_2Zr_2(MoO_4)_7$, $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$	13	11
Dy_2O_3-ZrO_2-MoO_3	$Dy_2Zr(MoO_4)_5$, $Dy_2Zr_2(MoO_4)_7$	10	9
Yb_2O_3-ZrO_2-MoO_3	$Yb_2Zr(MoO_4)_5$	7	7
Lu_2O_3-ZrO_2-MoO_3	$Lu_2Zr(MoO_4)_5$	6	6
Sc_2O_3-ZrO_2-MoO_3	Не обнаружено	2	3

По совокупности результатов дифференциально-термического и рентгенофазового анализов построены фазовые диаграммы систем $Ln_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ (Ln=La, Sm, Tb) (рис. 2-4).

Для исходных компонентов характерно наличие полиморфных превращений. Молибдат лантана и молибдат самария испытывают полиморфный переход из моноклинной модификации в тетрагональную при 960 и 920°С, соответственно. Молибдат тербия претерпевает фазовые переходы при 160° и 870°С. Фазовый переход молибдата циркония из моноклинной в тригональную модификацию происходит при 680°С. Температура отжига образцов при исследовании тербиевой системы превышала температуру перехода и поэтому соответствующая горизонталь на диаграмме состояния отсутствует.

Молибдат циркония плавится инконгруэнтно и начинает разлагаться по схеме $Zr(MoO_4)_2 \rightarrow ZrO_2 + 2MoO_3$. В динамических условиях нагревания

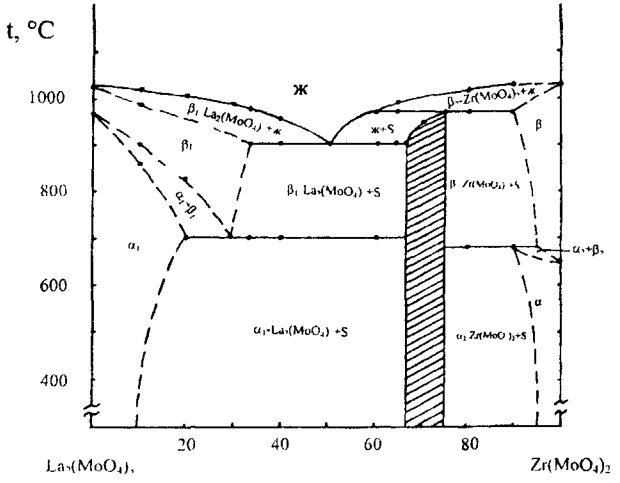

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $La_2(MoO_4)_3$ – $Zr(MoO_4)_2$

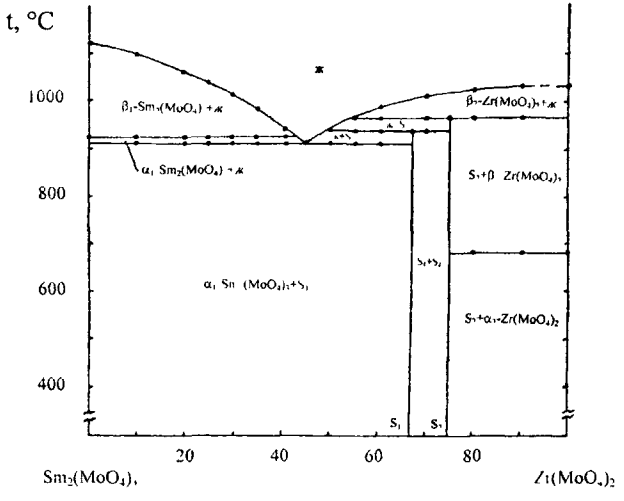

Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $Sm_2(MoO_4)_3$ – $Zr(MoO_4)_2$

при температуре 1000°С и более, область, богатая молибдатом циркония, т.е. верхняя правая часть систем, строго говоря, не является квазибинарной, поэтому линия ликвидуса в этой части проведена пунктиром. Следует заметить, что частичный распад $Zr(MoO_4)_2$ существенного влияния на характер фазовой диаграммы не оказывает, поскольку ZrO_2 растворяется в расплаве $Zr(MoO_4)_2$.

Изученные системы отличаются количеством образующихся соединений. В лантановой системе образуется одно соединение состава $La_2Zr_3(MoO_4)_9$ (S) с областью гомогенности в пределах 10 мол.%. На основе исходных компонентов образуются граничные твердые растворы. Перитектическая реакция протекает при 970°С. Координаты эвтектики: 50 мол.% $Zr(MoO_4)_2$, 900°С В самариевой системе образуются $Sm_2Zr_2(MoO_4)_7$ (S_1), $Sm_2Zr_3(MoO_4)_9$ (S_2), которые плавятся инконгруэнтно при 940 и 960°С, соответственно. Соединение S_1 образует с тримолибдатом самария эвтектику, содержащую 42 мол.% $Zr(MoO_4)_2$ и плавящуюся при 910°С. В системе $Tb_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ наблюдается образование трёх соединений. $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (S_1), $Tb_2Zr_2(MoO_4)_7$ (S_2), $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (S_3). Эвтектика между молибдатом циркония и двойным молибдатом (S_2) плавится при 920°С и содержит 20 мол.% $Zr(MoO_4)_2$. Двойной молибдат состава $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (S_3) разлагается в твердой фазе при температуре 850°С. Перитектические реакции протекают при 950°С и 1060°С и перитектические точки имеют составы 57 мол.% $Zr(MoO_4)_2$ и 78 мол.% $Zr(MoO_4)_2$, соответственно. По данным ДТА и РФА $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (S_1) обладает областью гомогенности в пределах 5-6 мол.%.

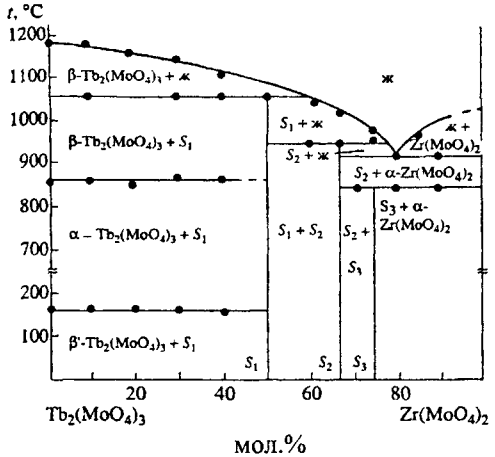

Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $Tb_2(MoO_4)_3$ – $Zr(MoO_4)_2$

В четвертой главе изложены результаты изучения физико-химических свойств выявленных двойных молибдатов РЗЭ и циркония.

Было изучено влияние природы исходных веществ на условия получения однофазных препаратов методом твёрдофазного синтеза. Синтез двойных молибдатов РЗЭ и циркония проводили из оксидов РЗЭ, диоксида циркония и триоксида молибдена, взятых в стехиометрических соотношениях. В случае получения двойных молибдатов, содержащих в качестве редкоземельного компонента церий, празеодим, тербий использовали $Ce(NO_3)_3$, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7, соответственно. Кроме того, двойные молибдаты были синтезированы из тримолибдатов РЗЭ и молибдата циркония, взятых в мольных соотношениях 1:3, 1:2, 1:1, для получения $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$, $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ и $Ln_2Zr(MoO_4)_5$, соответственно. Использование в качестве исходных веществ соответствующих оксидов позволяет провести синтез при более низких температурах.

Рентгенографическое исследование двойных молибдатов показало, что они кристаллизуются в трех структурных типах. Данное заключение было подтверждено и полученными ИК- и КР-спектрами синтезированных соединений.

Кристаллическая структура семейства двойных молибдатов состава $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln = La-Tb) изучена на примере неодим-циркониевого молибдата. Кристаллы $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ получены спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве. Зародышеобразование и рост кристаллов происходили при понижении температуры раствор-расплава от 900 (время гомогенизации 4 ч) до 800°С со скоростью 2 град/ч.

Кристаллы отнесены к тригональной сингонии, пространственная группа R $\bar{3}$c.

Как и в большинстве структур двойных молибдатов, атомы молибдена имеют тетраэдрическую кислородную координацию, причём один из них – Mo(1) – располагается в общей позиции, а второй – Mo(2) – на двойной оси. Два независимых атома циркония располагаются на оси 3 внутри кислородных октаэдров, при этом один из них – Zr(1) – в центре инверсии. Величины расстояний Zr-O близки между собой и равны 2.074 и 2.075 Å соответственно. Эти значения сравнимы с расстояниями Zr-O в $K_8Zr(MoO_4)_6$ и высокотемпературной модификации $Zr(MoO_4)_2$, в которых атом циркония также имеет октаэдрическую координацию. На тройной оси находится и атом Nd. Окружающие его атомы кислорода образуют один из самых характерных координационных полиэдров РЗЭ – трехшапочную тригональную призму.

Все три вида координационных полиэдров катионов хорошо видны на рис. 5, представляющем проекцию небольшого слоя структуры ($0,32 < z < 0,52$) неодим-циркониевого молибдата, вырезанного перпендикулярно

тройной оси. Связь между полиэдрами лучше просматривается на рис. 6, на котором изображен разрез структуры по плоскости (110).

Как указывалось выше, Nd- и Zr-полиэдры расположены в частных позициях на тройных осях; они не имеют общих структурных элементов и образуют насаженные на ось с своеобразные стержни, где «материальные» полиэдры чередуются со слегка скрученными пустыми тригональными призмами. Последовательность расположения координационных полиэдров катионов по тройной оси следующая: Zr1 – Zr2 – Nd – ↑ – Nd – Zr2 – Zr1 – Zr2 – Nd – ↑ – Nd – Zr2 – Zr1 (на трансляцию приходится 10 полиэдров,↑ - ось 2, перпендикулярная оси 3, центросимметричные полиэдры подчёркнуты). Кристаллическую структуру можно представить состоящей из таких (Nd, Zr)-стержней (на ячейку приходится три симметрически эквивалентных стержня, смещённых относительно друг друга по ромбоэдричному закону), которые соединяются между собой через общие кислородные вершины мостиковых Mo-тетраэдров двух сортов и образуют ажурный трёхмерный смешанный каркас.

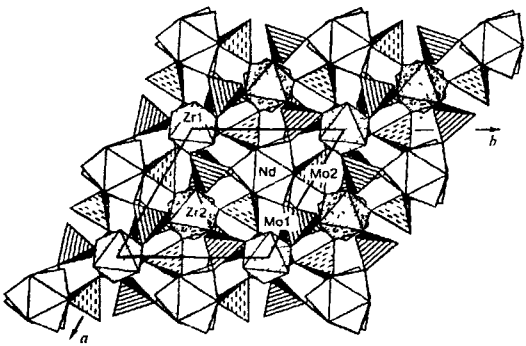

Рис. 5. Фрагмент структуры $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$
Выделен слой при z=0.4 в проекции на плоскость (001)

Для такой трактовки достаточно формальных оснований: 1) все вершины координационных полиэдров поделены; 2) отсутствуют рёберные и «бантичные» контакты; 3) амфотерные катионы Zr^{4+} и Nd^{3+} ввиду этого следует признать выполняющими кислотную функцию. Несмотря на невысокое значение (s = 1/3) среднего валентного усилия в полиэдрах неодима, они достаточно органично вписываются в смешанный каркас, выполняя определённую инженерно-укрепляющую роль. В подтверждение способности девятивершинников играть ведущую роль в построении смешанного каркаса можно привести пример апатитоподобных структур $Yb(ReO_4)_3$ и $CdTh(MoO_4)_3$, вторая из которых отличается от первой

заполнением атомами Cd октаэдрически координированных позиций в пустотах постройки из $Yb(Th)O_9$-трёхшапочных тригональных призм и $Re(Mo)O_4$-тетраэдров. С другой стороны, данную структуру можно интерпретировать иначе (более традиционно), вычленив из неё гораздо менее плотный трёхмерный «подкаркас» $\{[Zr(MoO_4)_3]^{2-}\}_{3\infty}$ из соединённых общими кислородными вершинами гексадентантных ZrO_6-октаэдров и бидентантно-мостиковых MoO_4-тетраэдров; в обширных полостях каркаса тогда разместятся атомы Nd, координирующие остающиеся свободными вершины MoO_4-тетраэдров.

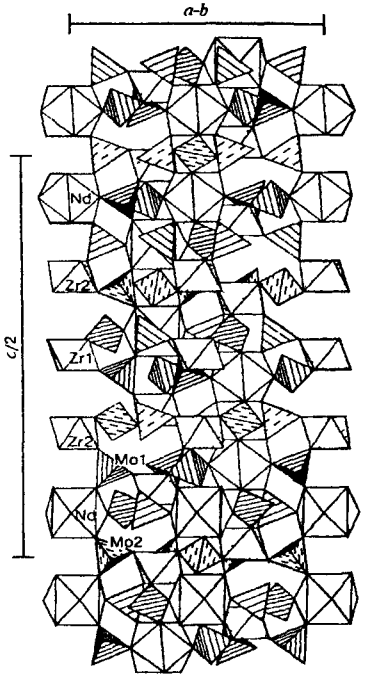

Рис. 6. Проекция структуры $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ на плоскость (110) *Слева и справа хорошо видны полиэдры, нанизанные на ось 3: два сорта Zr-октаэдров и Nd-девятивершинников*

Каркас той же стехиометрии и типа взаимной координации октаэдров и тетраэдров (гексадентантный – бидентантно-мостиковый) $\{M(TO_4)_3\}_{3\infty}$ присутствует в структуре ромбоэдрического $K_5(Mg_{0.5}Zr_{0.5})Zr(MoO_4)_6$, однако он характеризуется иной, более «разреженной», топологией, создающей достаточно внутрикаркасного пространства для размещения крупных катионов калия. Аналогичную двум предыдущим структурам метрику гексагонального базиса и стехиометрию смешанного анионного радикала имеет и ромбоэдрический $Ba_9Sc_2(SiO_4)_6$, но в нём уже наблюдается дифференциация крупных и более мелких катионов и структурный мотив становится слоистым: $\{M(TO_4)_3\}_{2\infty}$. Очевидно, здесь налицо несомненное влияние «объёмного фактора» (увеличение содержания крупных катионов-компенсаторов) на полиморфизм смешанного радикала $\{M(TO_4)_3\}$.

Нами были проиндицированы порошкограммы и определены параметры элементарных ячеек двойных молибдатов, кристаллизующихся

одной структуре с $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$. Полученные данные приведены в табл. 2. Там же приведены температуры плавления соединений. Как видно, термическая устойчивость снижается по ряду РЗЭ от инконгруэнтного типа плавления до разложения в твердой фазе.

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$

Ln	Параметры элементарной ячейки			d, г/см^3		$T_{пл}$, °C
	a, Å	c, Å	V, Å^3	выч.	изм.	
La	9.8463(2)	59.097(2)	4961.83	4.00	3.97	1000
Ce	9.8571(3)	58.964(3)	4961.53	4.02		1000
Pr	9.8205(3)	58.666(2)	4899.87	4.06		990
Nd[1]	9.804(1)	58.47(1)	4867	4.10	4.08	990
Sm	9.7949(3)	58.228(3)	4837.96	4.16		960
Eu	9.7928(5)	58.160(4)	4826.59	4.19	4.17	970
Gd	9.7760(3)	57.931(3)	4794.73	4.21		950
Tb	9.7803(2)	57.838(2)	4791.24	4.24		850[2]

[1] – монокристальные данные

[2] – разлагается в твердой фазе

Кристаллическая структура семейства состава $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ изучена на монокристаллах диспрозий-гафниевого молибдата $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$, полученных также методом раствор-расплавной кристаллизации [1]. $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. C2/c, a= 20.661(3), b = 9.816(1), c = 13.796(3)Å, β = 113.47(1)°, Z = 4).

С учетом структурных данных диспрозий-гафниевого молибдата методом изоструктурного соединения проиндицированы порошкограммы представителей циркониевого ряда данного семейства и получены параметры их элементарных ячеек (табл. 3).

Таблица 3

Кристаллографические и термические характеристики $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$

Ln	Параметры элементарной ячейки				$T_{пл}$, 10°C
	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	
Sm	20.787(2)	9.870(1)	13.866(2)	113.45(1)	940
Eu	20.863(1)	9.8968(6)	13.8901(8)	113.333(5)	940
Gd	20.829(3)	9.881(2)	13.915(2)	113.44(1)	970
Tb	20.758(3)	9.864(1)	13.855(2)	113.49(1)	940
Dy	20.722(2)	9.8384(7)	13.832(1)	113.583(6)	950
Ho	20.682(3)	9.832(1)	13.830(2)	113.66(1)	870[1]

[1] – разлагается в твердой фазе

Для данного семейства соединений также свойственно снижение термической устойчивости от инконгруэнтного плавления до разложения в твердой фазе.

Термическая устойчивость семейства $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln=Tb-Lu) находится в интервале температур 1020-1100°С. Для фаз данного состава характерно наличие области гомогенности в пределах до 15 мол. %.

Электропроводность двойных молибдатов РЗЭ изучена в интервале температур 200-600°С. На рис. 7 представлены температурные зависимости удельного сопротивления образцов состава $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$. Как видно, эти зависимости имеют прямолинейный характер с изломом при температуре около 400°С. Для составов $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ зависимости имеют тот же характер.

Во всех случаях с ростом температуры диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь возрастают по экспоненциальному закону без аномалий. Анализ значений электронных чисел переноса t_e при разных температурах показал, что в интервале температур 200-400°С наблюдается преимущественно ионная проводимость (σ_i), а при повышении температуры (400-600°С) проводимость, в основном, обусловлена электронами (σ_e). Результаты исследований, представленные в табл. 4, позволяют нам предположить, что электронная проводимость образцов молибдатов РЗЭ и циркония является примесной проводимостью.

Таблица 4

Электрические свойства двойных молибдатов РЗЭ и циркония

Соединение	Удельная проводимость, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$		Энергия активации проводимости, эВ	
	400°С	600°С	$E_a(i)$	$E_a(e)$
$Tb_2Zr(MoO_4)_5$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.36	0.35
$Dy_2Zr(MoO_4)_5$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	0.39	0.29
$Er_2Zr(MoO_4)_5$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	0.41	0.33
$Tm_2Zr(MoO_4)_5$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	0.48	0.34
$La_2Zr_3(MoO_4)_9$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	0.43	0.32
$Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	0.45	0.31
$Sm_2Zr_3(MoO_4)_9$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	0.45	0.39
$Gd_2Zr_3(MoO_4)_9$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.48	0.33

На прямолинейных участках температурной зависимости удельного сопротивления ln ρ ~ (1/T) определены энергии активации электронной проводимости, значения которых приведены в таблице. Близкие значения σ_e и $E_a(e)$ молибдатов с различными редкоземельными элементами и различного химического состава, по-видимому, обязаны участию в процессе электропроводности примесных уровней одной природы. На наш взгляд, примесными центрами в молибдатах РЗЭ могут служить 4f-уровни редкоземельных элементов. В твердых телах ионы РЗЭ обычно трижды ионизованы, так что все электроны находятся на заполненных оболочках и поэтому не активны, за исключением 4f-электронов. Кроме того, 4f-электроны пространственно локализованы, так как экранированы заполненными $5s^2 5p^6$-оболочками. Прямое перекрытие между 4f-орбиталями соседних ионов пренебрежимо мало, и они играют малую роль в химической связи. Экспериментальные значения энергии активации электронной проводимости $E_a(e)$ (табл. 4) достаточно малы, чтобы соответствовать энергии ионизации носителя тока с примесного уровня.

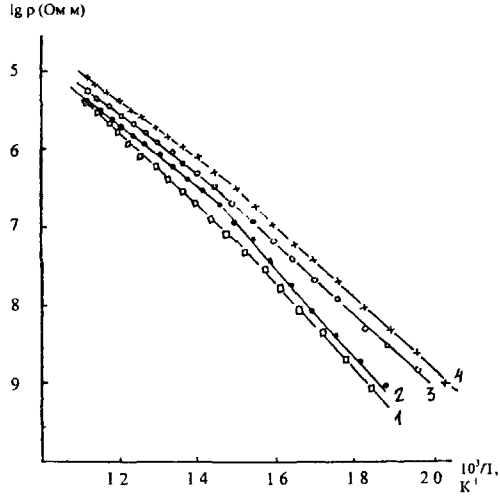

Рис.7. Температурная зависимость удельного сопротивления двойных молибдатов: 1 – $Sm_2Zr_3(MoO_4)_9$, 2 – $Gd_2Zr_3(MoO_4)_9$, 3 – $La_2Zr_3(MoO_4)_9$, 4 – $Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$

Исследование спектров люминесценции представителей трех семейств молибдатов показывает, что наибольшей интенсивностью отличаются спектры соединений $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$. На рис 8 представлен спектр люминесценции $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$. Наибольший интерес представляет

$^7F_0$, $^5D_0$-$^7F_1$ и $^5D_0$-$^7F_2$ с нижнего возбужденного уровня $^5D_0$ на штарковские компоненты нижних уровней $^7F_0$, $^7F_1$, $^7F_2$ основного мультиплета ^7F иона Eu^{3+}. Эти переходы определяют эффективность использования изучаемых соединений в качестве красных катодолюминофоров. Наблюдаемые переходы в спектре тербий-циркониевого молибдата аналогичного состава позволяют отнести его к зеленым катодолюминофорам.

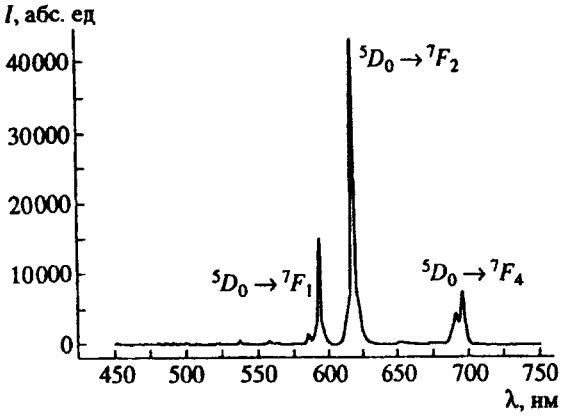

Рис. 8. Спектр люминесценции композиции состава $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены фазовые равновесия в субсолидусной области тройных оксидных системах Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3, где Ln = La-Lu, Y, Sc. По характеру фазовых равновесий исследованные системы можно разделить на шесть групп. Полученные результаты свидетельствуют о том, что триангуляция определяется, во-первых, взаимодействием в разрезе $Ln_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$, во-вторых, разрезами, проходящими через составы соединений, лежащих на боковых сторонах концентрационного треугольника.
2. Построены фазовые диаграммы систем $Ln_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ (Ln = La, Sm, Tb).
3. Синтезировано 23 новых двойных молибдата РЗЭ и циркония составов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=La-Tb), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (Ln=Sm-Tb, Y), $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln=Tb-Lu, Y). Установлено, что они кристаллизуются в трех структурных типах.
4. Разработаны оптимальные условия твердофазного синтеза двойных молибдатов в системах Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3, где Ln = La-Lu, Y. Определены:

последовательность химических превращений, протекающих при синтезе двойных молибдатов; условия кристаллизации новых соединений.

5. Кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования выращены монокристаллы $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ и на них проведено рентгеноструктурное исследование (определены взаимное пространственное расположение атомов и особенности кристаллического строения).

6. Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений.

7. Изучены электрофизические свойства соединений составов $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln=Tb, Dy, Er, Tm) и $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=La, Pr, Sm, Gd). Показано, что двойные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием электронной составляющей при повышении температуры.

8. Изучены люминесцентные свойства соединений составов $Tb_2Zr(MoO_4)_5$, $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$, $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=Eu, Tb). Показана перспективность композиций $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ в качестве красного (Eu) и зеленого (Tb) катодолюминофоров, соответственно.

Литература

1. Солодовников С.Ф., Базаров Б.Г., Бадмаева Е.Ю.и др. Кристаллическая структура нового двойного молибдата $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$ // Журн. структур. химии. – 2004. - Т.45, № 4. – С.692-697.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Базаров Б.Г. Взаимодействие тримолибдатов РЗЭ с молибдатом циркония / Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ц.Т. // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т.40, №8. – С.1386-1388.

2. Базарова Ж.Г. Новые группы соединений на основе оксидов редкоземельных металлов / Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Федоров К.Н. // Сб. тез. Межд. конф. «Редкоземельные металлы: переработка сырья; производство соединений и материалов на их основе». – Красноярск, 1995. – С.192-193.

3. Базарова Ж.Г. Взаимосвязь состав-структура-свойства в двойных и тройных соединениях, содержащих молибден и вольфрам / Базарова Ж.Г., Цыренова Г.Д., Архинчеева С.И., Батуева И.С., Клевцова Р.Ф., Базаров Б.Г., Федоров К.Н., Тушинова Ю.Л. // Сб. тез. Всерос. конф. «Материалы Сибири». – Новосибирск, 1996. – С 131-133.

4. Тушинова Ю.Л. Фазовые соотношения в системах Rb_2MoO_4-$R_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ (R=La, Dy, In, Cr, Fe) / Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Батуева

И.С., Архинчеева С.И., Хажеева З.И. // Сб. тез. III Межд. семинара по новым материалам, посв. памяти М.В. Мохосоева. – Иркутск, 1996. – С.67.
5. Базарова Ж.Г. Фазовые равновесия в системах, содержащих оксиды одно- и поливалентных металлов / Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Гаврилова Е.Р., Базарова С.Т., Архинчеева С.И., Батуева И.С. // Сб. тез. Всерос. конф. «Химия твердого тела и новые материалы». – Екатеринбург, 1996. – Т.2. – С.11.
6. Базарова Ж.Г. Фазовые равновесия в системах Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3 (Ln=La-Lu, Y, Sc) / Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Балданова Л Б. // Сб. тез. VII Межд. конф. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. – Санкт-Петербург, 1998. – С.100.
7. Тушинова Ю.Л. Физико-химическое исследование систем Ln_2O_3-ZrO_2-MoO_3 (Ln=La-Lu, Y, Sc) / Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Солодовников С.Ф. // Тр. Межд. симпозиума (Первые Самсоновские Чтения) «Принципы и процессы создания неорганических материалов». – Хабаровск, 1998. – С.148-149.
8 Базаров Б.Г. Синтез, строение и свойства цирконийсодержащих двойных и тройных молибдатов / Базаров Б Г., Тушинова Ю.Л., Базарова С.Т., Клевцова Р.Ф., Базарова Ж Г., Федоров К.Н. // Там же. – С.75.
9. Базарова Ж.Г. Двойные молибдаты РЗЭ и циркония: синтез, структура и свойства / Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л , Клевцова Р.Ф., и др. // Тр. IV Межд. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». – Александров, 1999. – Т.2. – С.92-100.
10. Bazarov B.G. Complex oxide compounds as basis for new materials / Bazarov B.G., Tushinova Yu.L., Damdinov B.B., Sanditov D.S., Bazarova Zh.G. // Abstracts of Intern. Conf. «Fundamental Processes of the XXI Century». – Baikalsk, 1999. – P.133.
11. Bazarova Zh.G. Complex-oxide compounds of multivalent metals: phase-formation, synthesis, crystal structure and properties / Bazarova Zh.G., Klevzova R.F., Bazarov B.G., Tushinova Yu.L., Solodovnikov S.F., Fedorov K.N. // Abstracts of Third APAM topical seminar «Asian Priorities in Materials Development». – Novosibirsk, 1999. – P.100.
12. Тушинова Ю.Л. Синтез, структура и свойства двойных молибдатов РЗЭ и циркония / Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Федоров К.Н., Бадмаева Е.Ю. // Сб. науч. тр. Сер.: Химия биологически активных веществ. Улан-Удэ: изд-во ВСГТУ. 1999. Вып.5. С.165-171.
13. Тушинова Ю.Л. Исследование электрофизических свойств двойных молибдатов РЗЭ и циркония / Тушинова Ю.Л., Бадмаева Е.Ю. // Сб. тез. школы-семинара молодых ученых «Проблемы устойчивого развития региона», посв. 275-летию РАН. – Улан-Удэ, 1999. – С.134.
14. Базарова Ж.Г. Сложнооксидные соединения поливалентных металлов: синтез, структура и свойства / Базарова Ж.Г., Архинчеева С.И., Батуева

И.С., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова С.Т., Федоров К.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – Т.8, №1. – С.25-31.
15. Клевцова Р.Ф. Новый тип смешанного каркаса в кристаллической структуре двойного молибдата $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ / Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Глинская Л.А., Базарова Ж.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – Т.41, №2. – С.343-348.
16. Базарова Ж.Г. Фазообразование в системах La_2O_3-ZrO_2-MoO_3 (Ln=La-Lu, Y, Sc) / Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Пыльнева Н.А., Юркин А.М., Федоров К.Н. // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т.46, №1. – С.146-149.
17. Базарова Ж.Г. Двойные и тройные молибдаты: синтез, структура и свойства. / Базарова Ж.Г., Клевцова Р.Ф., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ц.Т., Федоров К.Н. // Теория и практика рационального природопользования. – Улан-Удэ: изд-во БНЦ СО РАН, 2001. – С.1388-148.
18. Тушинова Ю.Л. Фазовые равновесия в системах $R_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$, R - РЗЭ, Al, Cr, Fe, Bi / Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Архинчеева С.И. // Тез. докл. Всерос. Научных чтений, посв. 70-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева. – Улан-Удэ: изд-во БНЦ СО РАН, 2002. – С.90.
19. Базарова Ж.Г. Новые оксидные соединения как основа новых материалов для устойчивого развития / Базарова Ж.Г., Батуева И.С., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ц.Т., Бадмаева Е.Ю., Балсанова Л.В. // International Symposium on the Sustalnable Development of Mongolia and Chemistry. – Ulaanbaator, 2002. – P.123-127.
20. Базарова Ж.Г. Физико-химические основы создания новых двойных молибдатов РЗЭ и циркония (гафния) / Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Бадмаева Е.Ю , Солодовников С.Ф., Базаров Б Г., Золотова Е.С. // Тез. докл. Второго семинара СО РАН - УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика». – Екатеринбург, 2002. – С.11.
21. Базаров Б Г. Фазовая диаграмма системы $Sm_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ и свойства двойных молибдатов самария и циркония / Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. // Материалы Межд. симпоз. «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (Вторые Самсоновские чтения). – Хабаровск: ДВО РАН, 2002. С.91-92.
22. Базаров Б.Г. Фазовая диаграмма системы $Tb_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ и свойства двойных молибдатов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (Ln=La-Tb) / Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. // Тез. докл. VIII Всерос. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». – Санкт-Петербург, 2002. – С.117.
23. Базаров Б.Г. Фазовая диаграмма системы $Tb_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$ и свойства двойных молибдатов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ / Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Федоров К.Н. // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т.48,

№9. – С.1551-1553.
24. Базаров Б.Г. Двойные молибдаты РЗЭ и циркония: синтез, структура и свойства / Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л. // Материалы VI Межд. конф.: «Кристаллы: рост, реальная структура, свойства, применение». – Александров, 2003. – С.260-263.
25. Bazarova Zh.G. Binary and ternary molybdates: phase equilibrium, synthesis, structure and properties / Bazarova Zh.G., Klevzova R.F., Bazarov B.G., Solodovnikov S.F , Tsyrendorzhieva A.D., Bazarova Z.T., Badmaeva E.Yu., Tushinova Yu.L., Balsanova L.V., Fedorov K.N. // Fifth Intern. Conf. «Single crystal growth and heat&mass transfer». – Obninsk, 2003. – С.261-268.
26. Базаров Б.Г. Двойные молибдаты лантана (самария) и циркония: фазовые равновесия, структура и свойства / Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. // XI Национальная конф. по росту кристаллов. НКРК-2004. – Москва, 2004. – С.103.

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям д.х н , проф Ж.Г Базаровой и к.ф -м н , доц. Б Г. Базарову за всестороннюю помощь и поддержку

Автор глубоко признателен соавторам и коллегам, сотрудникам лаборатории оксидных систем БИП СО РАН, лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН, химического факультета БГУ, способствовавшим своим участием осуществлению данного исследования.

Подписано к печати 01.03.05.
Формат 60×84 $^{1}/_{16}$. Усл. печ. л. 1,51.
Тираж 100 экз. Заказ 1305.

Отпечатано в Издательстве Бурятского госуниверситета
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Ф-4086

РНБ Русский фонд

2006-4
9505