

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ПОЛИМОРФИЗМ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Nd_2WO_6

© 2024 г. Е. Д. Балдин^{a,*}, Н. В. Лысков^{b,c}, В. А. Рассулов^d, А. В. Шляхтина^a

^aФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

^bФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

^dФГБУ “ВИМС им. Н. М. Федоровского”, Москва, Россия

*e-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru, baldin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 19.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Исследовано фазообразование вольфрамата неодима Nd_2WO_6 из механически активированных оксидов в широком температурном интервале: 25–1600°C. Определены условия образования различных полиморфных модификаций: низкотемпературных ромбических $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ ($P2_12_12_1$ (№ 19)); высокотемпературной моноклинной Nd_2WO_6 (пр. гр. $C12/c1$ (№ 15)). Оптические спектры поглощения исследованы для полиморфной керамики номинального состава Nd_2WO_6 . Обнаружены различия в спектрах $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 . У обеих модификаций вольфрамата неодима $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 наблюдалась протонная составляющая проводимости с энергией активацией 1.05 и 1.06 эВ соответственно. Однако, для Са-содержащего твердого раствора с моноклинной структурой $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0.01$), у которого общая проводимость возрастает по сравнению с чистым моноклинным Nd_2WO_6 , преобладает дырочная проводимость на воздухе.

Ключевые слова: керамика, фазообразование, полиморфизм, механоактивация, проводимость, Nd_2WO_6

DOI: 10.31857/S0044453724110114, **EDN:** EZCOBN

ВВЕДЕНИЕ

Диаграммы состояния систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) содержат значительное количество флюоритоподобных (CaF_2) и шеелитоподобных (CaWO_4) фаз. Наибольшее число разнообразных фаз (до 12) встречается в системах с оксидом лантана $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MO}_3$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) [1], и по мере уменьшения ионного радиуса лантаноида количество фаз в системах сокращается [2, 3]. Флюоритоподобные кислород-дефицитные фазы с содержанием $\text{Ln}_2\text{O}_3 > 50$ мол. % являются в основном ионными (кислород-ионными или протонными), а иногда смешанными (электронно-ионными) проводниками, для которых наблюдается заметный электронный вклад проводимости на воздухе. Шеелитоподобные фазы, характерные для составов, обогащенных MO_3 ($M = \text{Mo}, \text{W}$), демонстрируют доминирующую электронную проводимость при высоких парциальных давлениях кислорода, и представляют интерес, прежде всего,

как люминесцентные и оптически активные материалы [1, 4, 5].

Синтез вольфраматов и молибдатов РЗЭ проблематичен, что связано с летучестью MoO_3 ($T_{\text{возгонки}} = 747^\circ\text{C}$) [6] и WO_3 ($T_{\text{возгонки}} = 800^\circ\text{C}$) [7], в том числе, и из их соединений. Так, например, известно, что при синтезе молибдатов РЗЭ состава $\text{Ln}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) короткие отжиги при высокой температуре (1600°C, 3 ч) предпочтительнее длительных при более низкой температуре (1200°C, 40–160 ч), поскольку в последнем случае наблюдаются потери MoO_3 . Именно таким образом впервые стабильные, однофазные ромбические молибдаты номинального состава $\text{Ln}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$; $\text{Ln}/\text{Mo} = 5:1$) были синтезированы в работе [8]. Истинное же соотношение катионов в ромбических фазах, установленное методом масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), оказалось $\text{Ln}/\text{Mo} \sim 5.2:1\text{--}5.7:1$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Высокотемпературный кратковременный отжиг при 1600°C, 3ч

приводил к синтезу флюоритов $\text{Ln}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$, состав которых соответствовал исходному с соотношением $\text{Ln}/\text{Mo} = 5:1$ [8]. В то же время, для композитов $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}/\gamma\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, содержащих Nd, отжиг при температурах выше 1450°C приводил к потере WO_3 [9]. При синтезе твердых растворов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1.5x}[\text{V}_2\text{O}_7]_{2-1.5x}$ с высокой протонной проводимостью во избежание потерь WO_3 во время отжига при 1500°C использовали спекание в засыпке [7,10]. Следует отметить, что во избежание потерь WO_3 температура синтеза сложных оксидов $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Ho}$), не превышала 1150°C при выдержке 24 ч [4].

Как правило, соединения Ln_2WO_6 могут кристаллизироваться в нескольких модификациях. Так, например, низкотемпературная модификация $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ принадлежит пространственной группе $P2_12_12_1$ (№ 19) и имеет ромбическую структуру [11]. Сообщалось также в более ранних работах о $\delta\text{-Ln}_2\text{WO}_6$, тоже ромбической, и принадлежащей пространственной группе $P2_12_12_1$ (№ 19) [12]. Ефремов с соавторами [12] вырастили монокристаллы $\delta\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) при 850°C . Таким образом, согласно литературным данным, существуют две низкотемпературные ромбические модификации Ln_2WO_6 . Высокотемпературная модификация $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$, кристаллизуется в пространственной группе $Pm2_1n$ (№ 31), также ромбической, близкой к шеелиту по структуре [13, 14]. Недавно при использовании (001)-ориентированной подложки из монокристалла SrTiO_3 , методом импульсного лазерного напыления получена тонкая пленка $\alpha\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, которая имела ту же структуру, что и $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ ($Pm2_1n$ (№ 31)) [15]. Таким образом, обе высокотемпературные $\alpha\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) фазы были стабилизированы в пленке. Широко известно о высокотемпературной модификации с моноклинной структурой (пр. гр. $C12/c1$ (№ 15)), которая реализуется для многих соединений Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$) в керамике [16–19], и характерна для монокристаллов, выращенных из раствора в расплаве [20]. В более старой работе сообщается так же о существовании еще одной стабильной высокотемпературной модификации R_2WO_6 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Y}$) с тетрагональной структурой [21]. Отметим, что информация о синтезе низкотемпературной керамики со структурой $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, а также $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ с пространственной группой $P2_12_12_1$ (№ 19) в литературе отсутствует.

Ранее в [22] предпринят поиск новых анодных материалов для ТОТЭ. В работе изучена проводимость моноклинного вольфрамата самария Sm_2WO_6 , легированного кальцием в подрешетку самария. Авторы обнаружили значительный рост проводимости на воздухе при 550°C : от 2.62×10^{-8} См/см для Sm_2WO_6 до 3.86×10^{-7} См/см для $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{WO}_{6-\delta}$ и 1.20×10^{-4} См/см для

$\text{Sm}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{WO}_{6-\delta}$. При этом энергия активации проводимости снижалась от 1.4 до 0.6 эВ. Измерения во влажном водороде, показали, что наиболее высокой проводимостью обладал чистый вольфрамат самария (5.92×10^{-5} См/см при 550°C), а проводимость легированных кальцием твердых растворов в этих условиях была ниже. Таким образом, учитывая разницу в проводимости материала на воздухе и в водороде [22], очевидно, что на воздухе у $\text{Sm}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{WO}_{6-\delta}$ преобладает дырочная проводимость, а вклад ионной на полтора порядка ниже. Подчеркнем, что молибдаты лантаноидов Ln_2MoO_6 с моноклинной структурой, в том числе и молибдат самария Sm_2MoO_6 , также имели дырочную проводимость при высоких парциальных давлениях кислорода [23].

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ обе полиморфные модификации вольфрамата лантана $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ и $\alpha\text{-La}_2\text{WO}_6$ продемонстрировали невысокую проводимость [11, 13].

В 2020 году найден новый класс кислород-ионных проводников $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ с псевдоромбическо-дрической структурой [24, 25]. Наиболее высокую кислород-ионную проводимость продемонстрировали соединения неодима и самария [25]. Соединения Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) по составу на диаграмме состояния $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ близки к соединениям $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и содержат на 13.6 мол. % больше WO_3 [26]. Поэтому Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) могут быть потенциальным анодным материалом для электролитов ТОТЭ на основе $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$.

Проводимость различных полиморфных модификаций керамики Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}$), кроме некоторых шеелитов [16], не была исследована ранее. В настоящей работе, учитывая предыдущий опыт с молибдатами РЗЭ [8], проведен поиск условий для синтеза различных полиморфных модификаций керамики Nd_2WO_6 , в том числе, с использованием длительных изотермических отжигов. Получены твердые растворы с моноклинной структурой на основе Nd_2WO_6 с кальцием, определена их область гомогенности. Исследована общая проводимость полученных полиморфных Nd_2WO_6 модификаций и твердых растворов в сухом и влажном воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керамических образцов вольфрамата неодима Nd_2WO_6 выполнялся из механически активированной (м/а) смеси оксидов Nd_2O_3 (99.9%, Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Ltd.) + WO_3 (99.9% МРТУ 6-09-533-66, Россия). Оксид неодима известен своей гигроскопичностью, поэтому перед навеской реактив отжигался при температуре 950°C в течение 1.5 ч с целью удаления воды и углекислого газа. Помол смеси оксидов, взятых в молярном соотношении 1:1, проводился

в эксцентриковой вибромельнице конструкции Аронова или в шаровой мельнице SPEX8000M (США) в течение 60 мин. Затем м/а смесь прессовалась в диски толщиной 3–5 мм и диаметром 10 мм при давлении 300–680 МПа. Сырые прессовки без промежуточных отжига подвергали изотермической выдержке при температурах в широком интервале 440–1600 °С. Скорость нагрева печи во всех случаях была одинаковой и составляла 5 °С/мин. Во избежание испарения и/или возгонки оксида вольфрама продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 1 ч до 6 ч в зависимости от конечной температуры. При самых высоких температурах 1500 и 1600 °С продолжительность отжига составляла 1 ч, тогда как с уменьшением температуры продолжительность возрастала. Некоторые образцы подвергались дополнительному длительному отжигу в течение 40–200 ч с целью достижения равновесного состояния. Твердые растворы $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$ получали тем же способом из стехиометрических смесей оксидов CaO, Nd_2O_3 и WO_3 при температуре 1400 °С. При температуре выше 1400 °С образцы плавилась. Оксид кальция перед взвешиванием прокаливался при 950 °С, 1.5 ч.

Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) были получены с использованием дифрактометра Rigaku Smartlab SE (Япония) в непрерывном режиме. Съемка выполнялась в интервале углов 10–70° с шагом 0.01°, скорость движения гониометра 5°/мин. Фазовый анализ, расчет параметров решетки и уточнение структуры по методу Ритвельда проводились с помощью программы Smartlab Studio II. Визуализация структур выполнялась в программном пакете VESTA 3 [27].

Чтобы установить, произошла ли потеря оксида вольфрама WO_3 , для определения соотношения Nd/W у вольфрамата неодима с различной предысторией, мы использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) (Vista Pro, (ICP) атомно-эмиссионный спектрометр (Varian, Австралия)).

Спектры поглощения материалов рассчитывали по их спектрам диффузного отражения, измеренным на спектрофотометре TerraSpec 4 Hi-Res (Malvern Panalytical, Великобритания) в диапазоне длин волн от 350 до 2500 нм (от 28000 до 4000 cm^{-1}) при спектральном разрешении 3 нм. В диапазоне от 350 до 1000 нм и 6 нм в остальной части спектра. Функцию отклика спектрофотометра учитывали через регулярные промежутки времени с использованием сертифицированного в Labsphere (Labsphere, Inc., США) стандарта отражения из Spectralon. Полосы поглощения аппроксимировали набором гауссиан с использованием Origin версии 8 (OriginLab Corp., США).

Для измерения проводимости на цилиндрические керамические образцы наносились

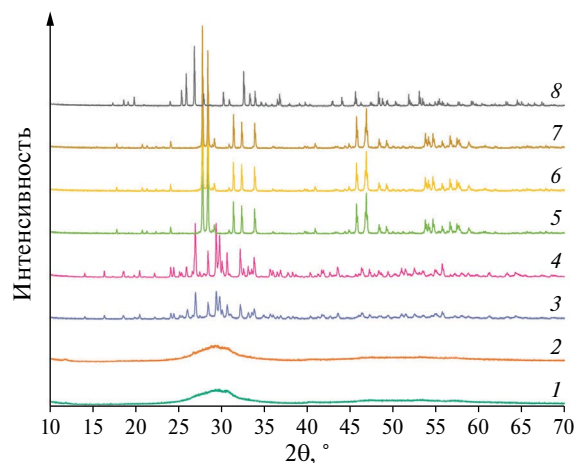


Рис. 1. Дифрактограммы керамик Nd_2WO_6 , полученных отжигом м/а смеси оксидов $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ (1) 440 °С, 6 ч, (2) 600 °С, 4 ч, (3) 700 °С, 4 ч, (4) 900 °С, 4 ч, (5) 1200 °С, 4 ч, (6) 1400 °С, 4 ч, (7) 1500 °С, 1 ч, (8) 1600 °С, 1 ч.

и вжигались при 1000 °С электроды из платиновой пасты ChemPur C3605. Измерения выполнялись методом импеданс-спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата Р-40Х (Россия) в сухой и влажной атмосфере. Диапазон частот составлял от 0.1 Гц до 500 кГц, интервал температур 500–900 °С, сухая атмосфера создавалась при прохождении воздушного потока через осушитель КОН ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6 \times 10^{-6}$ атм.), а влажная – при прохождении воздушного потока через водяной сатуратор, выдерживаемый при 20 °С, что обеспечивало постоянную влажность 2.3% ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023$ атм.). Измерения выполнялись при охлаждении, для достижения равновесия образец выдерживался при каждой температуре по меньшей мере 40 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазообразование и полиморфизм Nd_2WO_6 и твердых растворов на его основе $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$ ($x = 0, 0.01, 0.025, 0.1$)

На рис. 1 представлены данные РФА керамик Nd_2WO_6 , полученных отжигом м/а смеси оксидов при различных температурах. Вольфрамат неодима, отожженный при температурах ≤ 600 °С (рис. 1, кривые 1 и 2), является рентгеноаморфным. При повышении температуры синтеза до 700–900 °С (рис. 1, кривые 3 и 4) образуется смесь двух кристаллических ромбических фаз пр. гр. $P2_12_12_1$ (№ 19): $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ [12]. Фаза $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ изоструктурна $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ и, насколько нам известно, ранее о ее существовании в этой системе в литературе не сообщалось. Использование при синтезе реагентов, подвергнутых

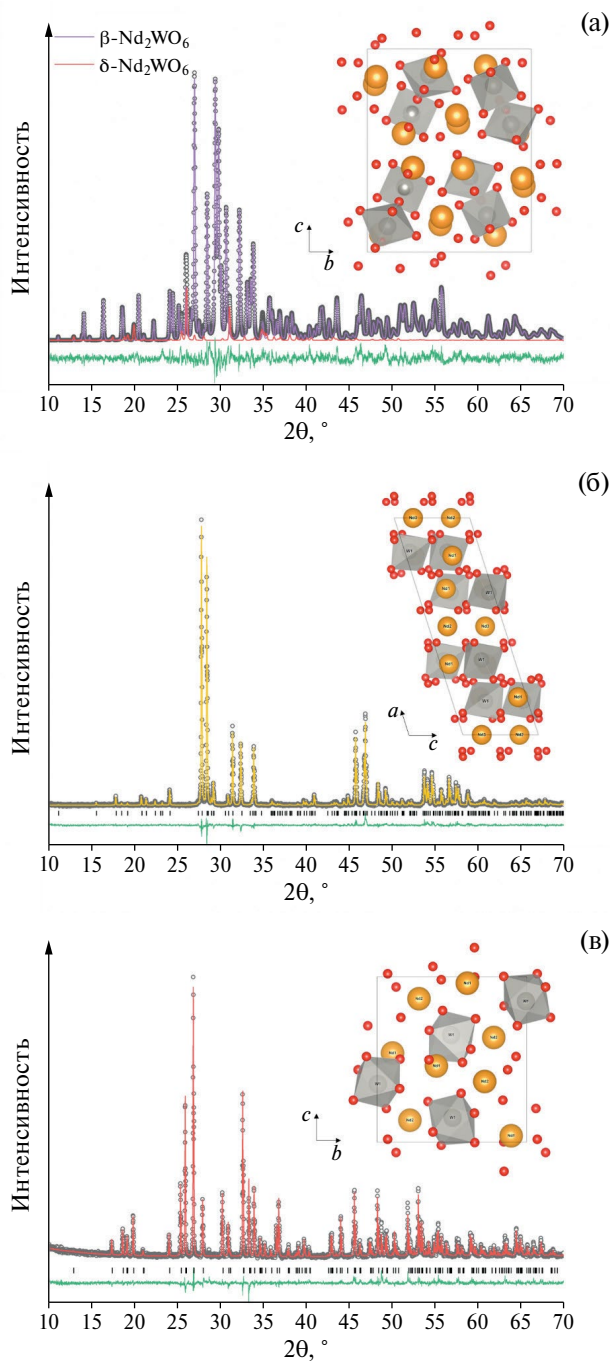


Рис. 2. Уточнение структуры исследуемых керамик по методу Ритвельда. а) Образец, полученный после отжига при 700°C, 4 ч, состоит из двух ромбических фаз пр. гр. $P2_12_12_1$ (19): β - Nd_2WO_6 и δ - Nd_2WO_6 . На вставке проекция структуры β - Nd_2WO_6 . б) Моноклинный Nd_2WO_6 , полученный после отжига при 1500°C, 1 ч. На вставке проекция структуры моноклинной модификации Nd_2WO_6 пр. гр. $C12/c1$ (15). в) Ромбический δ - Nd_2WO_6 , полученный после отжига при 1600°C, 1 ч. На вставке проекция структуры ромбической модификации δ - Nd_2WO_6 пр. гр. $P2_12_12_1$ (№ 19). Черточками отмечены позиции пиков, снизу приведена разность между экспериментальными и расчетными данными.

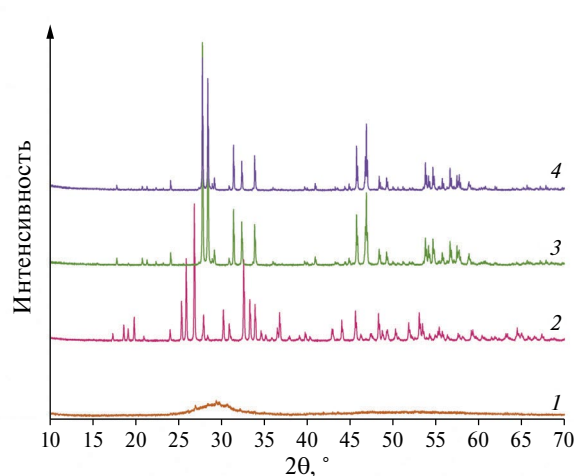


Рис. 3. Дифрактограммы керамик Nd_2WO_6 , полученных длительным отжигом: 600°C, 4+96 ч (1); 900°C, 4+96 ч (2); 1200°C, 80 ч (3) и керамики от 1600°C, 1 ч после повторного отжига при 1400°C, 1 ч (4).

предварительной м/а, часто позволяет понизить температуру синтеза или даже получить соединения, которые не синтезируются традиционными методами. Так, например, при исследовании синтеза из м/а смеси оксидов $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ впервые был получен гексагональный молибдат лантана $\text{La}_{15}\text{Mo}_{8.5}\text{O}_{48}$ в виде нанокерамики [28].

В области температур 1200–1500°C по данным РФА (рис. 1, кривые 5–7) формируется моноклинная модификация Nd_2WO_6 пр. гр. $C12/c1$ (№ 15) [16]. После короткого отжига при температуре 1600°C в течение 1 ч реализуется ромбическая модификация δ - Nd_2WO_6 пр. гр. $P2_12_12_1$ (№ 19). Примеры результатов уточнения кристаллических структур по методу Ритвельда для всех трех полученных модификаций Nd_2WO_6 представлены на рис. 2.

Интересный результат был получен при дополнительных отжигах керамик (рис. 3). В то время как отжиг моноклинной фазы Nd_2WO_6 в течение 40 и 80 ч при 1200°C не привел к какому-либо существенному изменению структуры (рис. 3, кривая 3), дополнительный отжиг керамики, полученной сначала при 900°C, 4 ч, в течение 96 ч при этой же температуре дал возможность получить чистую ромбическую модификацию δ - Nd_2WO_6 , не прибегая к высокотемпературному отжигу при 1600°C (рис. 3, кривая 2). δ - Nd_2WO_6 , получаемый при высоких температурах, согласно [15] является метастабильным. Его метастабильность подтвердил дополнительный отжиг образца δ - Nd_2WO_6 , полученного при 1600°C, 1 ч, при 1400°C в течение 1 ч. После такой процедуры δ - Nd_2WO_6 полностью перешел в моноклинную фазу (рис. 3, кривая 4). Образец, подвергнутый выдержке при 600°C

Таблица 1. Результаты уточнения параметров структуры образцов Nd_2WO_6 по методу Ритвельда

Пр. гр.		Условия получения		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$\beta, ^\circ$	$R_{\text{wp}}, \%$
		$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$						
$P2_12_12_1$ (19) δ		1600	1	5.36845(6)	9.24840(10)	10.18863(11)	505.861	90	10.41
		900	4+96	5.36723(10)	9.24778(19)	10.1896(2)	506.948		9.90
$C12/c1$ (15)		1500	1	16.6248(2)	11.37052(14)	5.52467(7)	995.560	107.5814(5)	8.15
		1400	1	16.6258(2)	11.37039(15)	5.52460(7)	997.547	107.5830(6)	8.03
		1200	4	16.6268(2)	11.37132(16)	5.52406(7)	997.101	107.5853(7)	7.93
		1200	40	16.6282(3)	11.37167(19)	5.52486(9)	996.939	107.5802(8)	9.87
		1200	80	16.6265(3)	11.37086(17)	5.52426(9)	996.484	107.5836(8)	9.13
$P2_12_12_1$ (19)	$\beta \approx 90\%$	900	4	7.36629(11)	10.25876(16)	12.5250(2)	946.501	90	6.42
	$\delta \approx 10\%$			5.3662(2)	9.2461(4)	10.1926(4)	505.727		
	$\beta \approx 75\%$	700	4	7.3715(4)	10.2660(6)	12.5339(7)	948.513		7.90
	$\delta \approx 25\%$			5.3142(18)	9.261(3)	10.143(3)	499.195		

Таблица 2. ИСП-МС данные микроанализа полиморфов номинального состава Nd_2WO_6

Номинальный состав	Структура	Условия синтеза		Номинальное соотношение Nd/W	Измеренное соотношение Nd/W
		$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$		
Nd_2WO_6	$\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$	900	4+96	2	2.17 ± 0.03
	Nd_2WO_6	1400	4		2.17 ± 0.03
	моноклинный $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$	1600	1		2.18 ± 0.03

в течение 100 ч, остался преимущественно рентгеноаморфным (рис. 3, кривая 1). На его дифрактограмме слегка проявились основные линии фазы $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$.

В табл. 1 представлены результаты расчетов параметров элементарных ячеек моноклинных и ромбических вольфраматов неодима. Объем элементарной ячейки ромбического $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, полученного при 900°C , больше, чем у образца, полученного при 1600°C . Среди моноклинных вольфраматов наибольший объем элементарной ячейки имеет образец, полученный отжигом при 1400°C в течение 1 ч. Таким образом, увеличение температуры синтеза и/или времени отжига приводит к уменьшению объема элементарных ячеек обеих модификаций вольфрамата неодима.

Известно, что при высокотемпературных отжигах WO_3 способен испаряться из его соединений. Ранее мы наблюдали это для композитов

$\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}/\gamma\text{-La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, содержащих Nd [9]. Учитывая этот факт и уменьшение объема элементарной ячейки вольфраматов неодима при длительных и/или высокотемпературных отжигах, было выдвинуто предположение о том, что ромбическая фаза $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ образуется в результате испарения WO_3 и, как следствие, нарушения стехиометрии. Для проверки этого предположения проводилось измерение соотношения катионов Nd/W методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Оказалось, что стехиометрия действительно сдвинута в сторону, обедненную W, однако соотношение катионов в ромбических и моноклинном образцах практически не отличается (табл. 2). Соотношение катионов практически одинаково и составило $\text{Nd}/\text{W} = 2.17:1$ после отжига в интервале $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ и $2.18:1$ после отжига при 1600°C , 1 ч. Исходя из этого, можно утверждать, что $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ действительно является полиморфной модификацией Nd_2WO_6 . Следует упомянуть,

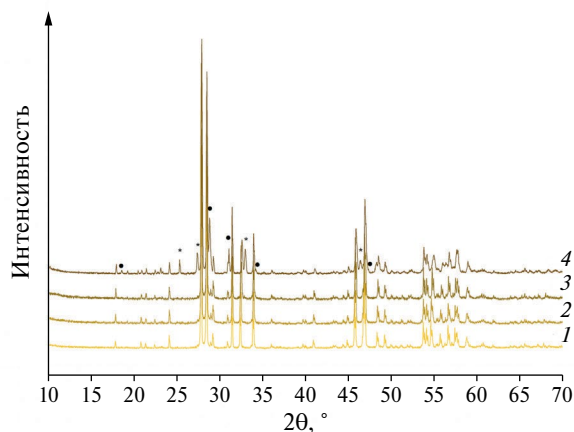
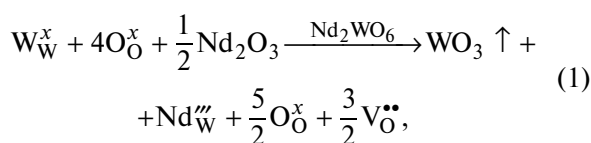


Рис. 4. Дифрактограммы моноклинных твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$, $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.025 (3), 0.1 (4). Символами обозначены пики примесных фаз * – CaCO_3 , • – CaWO_4 .

что при исследовании методом ИСП-МС молибдатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) с номинальным соотношением катионов $\text{Ln}/\text{Mo} = 1:1.5$, они также имели отклонения по составу. Для $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ соотношение $\text{La}/\text{Mo} = 1:1.39$, для других молибдатов: $\text{Nd}/\text{Mo} = 1:1.4$, $\text{Eu}/\text{Mo} = 1:1.41$, $\text{Gd}/\text{Mo} = 1:1.43$ [4]. Молибдаты $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ принадлежат области фазовой диаграммы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$, обогащенной оксидом молибдена. Таким образом, при исследовании как молибдатов, так и вольфраматов РЗЭ, летучесть этих оксидов из их соединений при $T \geq 900^\circ\text{C}$ приводит к смещению номинального состава в сторону меньшего содержания этих оксидов.

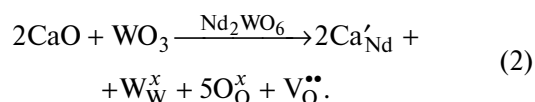
Таким образом, в ходе синтеза из м/а смеси WO_3 частично испаряется и образуется соединение, обедненное вольфрамом $\text{Nd}_{2.17}\text{WO}_{6+y}$, в котором часть позиций W занято Nd. Этот процесс может быть описан следующим квазихимическим уравнением:



и приводит к образованию дополнительных кислородных вакансий в структуре. Поскольку в монокристаллах Nd_2WO_6 соотношение катионов равно 2, а керамики при таком методе синтеза образуются со сдвинутым составом $\text{Nd}_{2.17}\text{WO}_{6+y}$, можно утверждать, что вольфрамат неодима Nd_2WO_6 обладает областью гомогенности 48–50 мол. % WO_3 в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$.

На рис. 4 представлены дифрактограммы твердых растворов Ca, полученных на основе

моноклинной модификации Nd_2WO_6 при 1400°C . Образцы, содержащие 1 и 2.5% кальция, оказались изоструктурными нелегированному Nd_2WO_6 пр. гр. $C12/c1$ (15)). Легирование 10% Ca в неодимовую подрешетку привело к образованию примесных фаз CaCO_3 и CaWO_4 . При увеличении содержания Ca в системе объем элементарной ячейки уменьшается (табл. 3). Все три позиции неодима в моноклинном Nd_2WO_6 окружены восьмью кислородами, а ионный радиус $r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VIII}} = 1.12 \text{ \AA}$ в этом окружении слегка больше $r_{\text{Nd}^{3+}}^{\text{VIII}} = 1.109 \text{ \AA}$ [29], можно предположить, что уменьшение объема элементарной ячейки свидетельствует об образовании кислородной вакансии и уменьшении окружения Ca^{2+} до 7 ($r_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{VII}} = 1.06 \text{ \AA}$). Образование кислородной вакансии при легировании Ca может быть описано следующим квазихимическим уравнением:



Подобная зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации Ca наблюдалась ранее для пироксенов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ [30, 31].

Оптические свойства керамик ромбического $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6

На рис. 5 приведены спектры поглощения, зарегистрированные в диапазоне длин волн 350–2500 нм. Отмеченные на рис. 5 характерные полосы поглощения связаны с $4f\text{--}4f$ -переходами из основного состояния $^4I_{9/2}$ на возбужденные уровни иона Nd^{3+} и представлены в табл. 4. Измеренные при комнатной температуре спектры поглощения характеризуются большой шириной линий, что связано со значительной неупорядоченностью структуры представленных керамик. В результате этого ионы Nd^{3+} оказываются распределенными по большому числу разнообразных центров, симметрия кристаллических полей которых незначительно отличается друг от друга. При этом происходит неоднородное уширение полос поглощения, а также сдвиг положения их максимумов. Наибольшее уширение наблюдается для ромбической $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, синтезированной при 1600°C , 1 ч, (рис. 5, кривая 2) а наиболее упорядочена моноклинная фаза Nd_2WO_6 (рис. 5, кривая 1).

Следует отметить, что очевидные различия в спектрах поглощения ромбических фаз, полученных при 900 и 1600°C ($\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$), и моноклинной Nd_2WO_6 наблюдаются в области 9 (1519–1785 нм) и 10 (2288–2474) (рис. 5, табл. 4).

Проводимость полиморфных модификаций Nd_2WO_6 и твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ с моноклинной структурой

Таблица 3. Результаты уточнения параметров структуры твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_6$ по методу Ритвельда

Номинальный состав	Условия получения		Доля Ca, %	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	β , град	R_{wp} , %
	T , °C	τ , ч							
Nd_2WO_6	1400	1	0	16.6258(2)	11.37039(15)	5.52460(7)	997.547	107.5830(6)	8.03
$(\text{Nd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01})_2\text{WO}_{6-\delta}$	1400	4	1	16.6171(2)	11.36954(16)	5.51982(7)	994.443	107.5655(7)	8.79
$(\text{Nd}_{0.975}\text{Ca}_{0.025})_2\text{WO}_{6-\delta}$	1400	4	2.5	16.6104(3)	11.37340(19)	5.50938(9)	993.765	107.5617(8)	10.32
$(\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{WO}_{6-\delta}^*$	1400	4	10	16.6030(4)	11.3712(3)	5.49513(15)	988.855	107.5760(16)	11.94

* Образец содержит примесные фазы и не является твердым раствором в полном смысле.

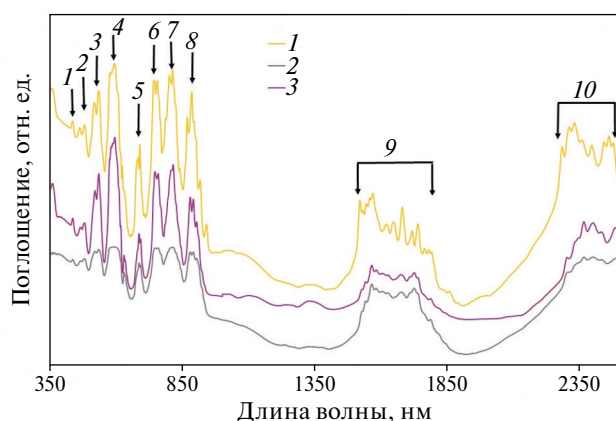


Рис. 5. Спектры поглощения Nd^{3+} в моноклинном Nd_2WO_6 (1) и ромбических $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, полученных при 1600 (2) и 900°C (3).

На рис. 6 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых вольфраматов. У $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 зависимость проводимости (рис. 6, кривые 1, 2) отличается от проводимости моноклинного Sm_2WO_6 и твердых растворов на его основе [22]. Здесь возможен протонный вклад в общую проводимость, поскольку наблюдается превышение проводимости во влажном воздухе по сравнению с сухим. Энергии активации в сухом и влажном воздухе типичны для кислород-ионных и протонных проводников (табл. 5). Энергия активации проводимости в сухом воздухе для моноклинного Nd_2WO_6 и ромбического $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ составили 1.05 и 1.06 эВ, соответственно. Отметим, что энергия активации во влажном воздухе ниже, чем в сухом — 1.03 и 0.95 эВ (табл. 5), что позволяет предположить у них протонный вклад проводимости.

Таблица 4. Длины волн (λ) переходов из основного состояния $4I_{9/2}$ на возбужденные уровни иона Nd^{3+} в моноклинном Nd_2WO_6 и ромбическом $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$

№	λ , нм	Переходы
1	434	$^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$
2	463–475	$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$
3	518–529	$^4G_{9/2} + ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$
4	560–613	$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$
5	683–688	$^4F_{9/2}$
6	740–752	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$
7	784–823	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$
8	879–940	$^4F_{3/2}$
9	1519–1785	$^4I_{15/2}$
10	2288–2474	$^4I_{13/2}$

Проводимость $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ ниже проводимости моноклинного вольфрамата. В работе [23] оценивались геометрические размеры пустот и каналов для ионного транспорта молибдатов РЗЭ с разными пространственными группами. Авторы отмечают, что в молибдатах, принадлежащих к пространственной группой $C2/c$ (№ 15), т.е. такой же, как у моноклинного вольфрамата Nd_2WO_6 , размер каналов больше, чем у принадлежащих к пространственной группе $P2_12_12_1$ (№ 19). Можно предположить, что зависимость размера каналов в вольфраматах такая же как молибдатах Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$), и этим объясняется повышенная проводимость в моноклинном Nd_2WO_6 по сравнению с $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$.

При легировании кальцием неодимовой подсетки моноклинного Nd_2WO_6 наблюдался рост проводимости на полпорядка; при этом у твердого

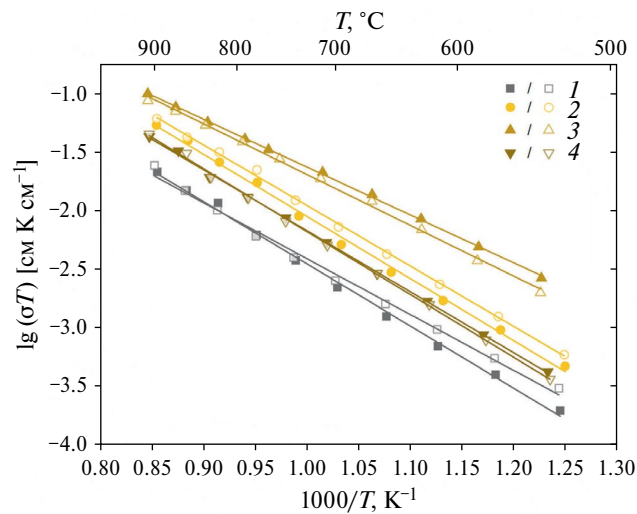
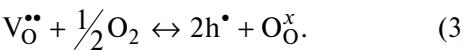


Рис. 6. Аррениусовские зависимости общей проводимости $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ (1) и моноклинных твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$, $x = 0$ (2), 0.01 (3), 0.025 (4). Полыми значками отмечены значения проводимости во влажном воздухе.

раствора $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0.01$) характер проводимости изменился, и она стала преимущественно дырочной, так как во влажном воздухе она ниже проводимости в сухом [32]. Отметим, что введение вакансий кислорода при легировании неодимовой позиции кальцием, описываемое уравнением (2), хотя и привело к росту общей проводимости, однако, проводимость при этом имеет дырочный характер на воздухе, как и в случае $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{WO}_{6-\delta}$ [22]. Это может быть обусловлено конкурирующим процессом инкорпорирования кислорода из газовой фазы с образованием дырочных носителей заряда:



Известно, что дырочная проводимость флюоритоподобных протоников на основе вольфрамата празеодима $\text{Pr}_{6-x}\text{WO}_{12-1.5x}$ ($x = 0.5, 0.75, 1, 1.25$) также возрастала при введении дополнительных вакансий в структуру [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано фазообразование вольфрамата неодима из механически активированных оксидов в широком температурном интервале 25–1600 °С. Определены условия образования различных полиморфных модификаций: низкотемпературных ромбических ($\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ ($P2_12_1$ (№ 19))) и высокотемпературной моноклинной Nd_2WO_6 (пр. гр. $C12/c1$ (15)). Хотя впервые стабилизированные в керамике $\beta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$

Таблица 5. Величины энергий активации общей проводимости $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинных твердых растворов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.025$) в температурном интервале 500–900 °С

Номинальный состав и условия получения	Атмосфера	$E_a (\pm 0.01)$, эВ
$\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, 1600 °С, 1 ч	Сухой воздух	1.06
	Влажный воздух	0.95
Nd_2WO_6 моноклинный, 440 °С, 6 ч + 1500 °С, 1 ч	Сухой воздух	1.05
	Влажный воздух	1.03
$\text{Nd}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{WO}_{6-\delta}$, 1400 °С, 4 ч	Сухой воздух	0.81
	Влажный воздух	0.86
$\text{Nd}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{WO}_{6-\delta}$, 1350 °С, 4 ч	Сухой воздух	1.04
	Влажный воздух	1.07

относятся к одной и той же пространственной группе ($P2_12_1$ (№ 19), их структуры и соответственно дифрактограммы, различны. Стабилизировать $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ в чистом виде удалось, используя длительный изотермический отжиг до 100 ч при 900 °С. Кроме того, благодаря механической активации удалось получить этот же полиморф кратким отжигом при 1600 °С, 1ч.

Изучены оптические спектры для исследуемых керамик, которые продемонстрировали различие $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 в ближней ИК-области.

У обеих модификаций вольфрамата неодима $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$ и моноклинного Nd_2WO_6 возможна протонная проводимость с более низкой энергией активацией 1.05 и 1.06 эВ. Однако для кальций-содержащего твердого раствора $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{WO}_{6-\delta}$ ($x = 0.01$), у которого общая проводимость возрастает по сравнению с недопированным моноклинным Nd_2WO_6 , преобладает дырочная проводимость на воздухе.

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0). Измерения проводимости образцов выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации № 124013000692-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pautonnier A., Coste S., Barré M., Lacorre P. // Progress in Solid State Chemistry. 2023. V. 69. P. 100382. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2022.100382>
2. Chang L.L.Y., Phillips B. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1792.
3. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1179. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80443-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80443-8)
4. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtsev A.A. et al. // Solid State Sciences 2021. V. 112. P. 106518. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106518>
5. Morozov V.A., Raskina M.V., Lazoryak B.I. et al. // Chem. Mater. 2014 V. 26 (24). P. 7124–7136. <https://doi.org/10.1021/cm503720s>.
6. Wu C., Ma L., Zhu, Y. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 926 [doi:10.3390/catal12080926](https://doi.org/10.3390/catal12080926).
7. Партин Г.С. Электропроводность флюоритоподобных сложных оксидов в системе $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ – $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$ – $\text{Pr}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$. Магистерская диссертация. Екатеринбург 2015.
8. Shlyakhtina A.V., Avdeev M., Lyskov N.V. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 2833. DOI <https://doi.org/10.1039/C9DT04724G>
9. Shlyakhtina A.V., Baldin E.D., Vorobieva G.A. et al. // International J. of Hydrogen Energy. 2023. V. 48 (59). P. 22671. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.259>
10. Partin G.S., Korona D.V., Neiman A. Ya., Belova K.G. // Russ. J. Electrochem 2015. V. 51. P. 381. <https://doi.org/10.1134/S1023193515050092>
11. Chambrier M.-H., Kodjikian S., Ibberson R.M., Goutenoire, F. // J. of Solid State Chemistry 2009. V. 182. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.010>
12. Efremov V.A., Tyulin A.V., Trunov V.K. // Soviet Physics Crystallography (translated from Kristallografiya) 1984. V. 29. P. 398.
13. Allix M., Chambrier M.-H., Véron, E. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5105. <https://doi.org/10.1021/cg201010y>
14. Carlier T., Chambrier M.-H., Anthony Ferri A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2015. V.7 (44). P. 24409. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01776>
15. Carlier T., Chambrier M.-H., Da Costa A. et al. // Chem. Mater. 2020 V. 32. P. 7188. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01405>
16. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. // Solid State Physics. 1977. V. 19. P. 3318.
17. Jayalekshmy N.L., Thomas J.K., Solomon S. // Bull. Mater. Sci. 2019. V. 42:178. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1887-0>
18. Chen Y.-C., Weng M.-Z. // J. of the Ceramic Society of Japan. 2016. V. 124(1). P. 98. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.15155>
19. Kaczmarek S.M., Tomaszewicz E., Moszyński D. et al. // Materials Chemistry and Physics 2010. V. 124. P. 646. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.028>
20. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. // Inorganic Materials (translated from Neorganicheskie Materialy) 1975. V. 11. P. 73.
21. Yoshimura M., Sibieude F., Rouanet A., Foex M. // Rev Int Hautes Temp Refract. 1975. V. 12(3). P. 215.
22. Li Q., Thangadurai V. // J. of Power Sources 2011. V. 196. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.055>
23. Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A. et al. // Solid State Ionics. 2023. V. 400. P. 116337. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116337>
24. Shlyakhtina A., Lyskov N., Chernyak S. et al. // IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric, ISAF 2021, International Symposium on Integrated Functionalities, ISIF 2021 and Piezoresponse Force Microscopy Workshop, PFM 2021 – Proceedings 9477315. <https://ieeexplore.ieee.org/document/9477315>
25. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Baldin, E. D et al. // Ceramics International. 2023. V. 50. P. 704. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.149>
26. Yoshimura M., Rouanet A // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 151. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90070-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90070-2)
27. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>
28. Baldin E.D., Gorshkov N.V., Vorobieva, G.A. et al. // Energies. 2023. V. 16(15). P. 5637. <https://doi.org/10.3390/en16155637>
29. Shannon R.D. // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
30. Shehu A. Structural analysis and its implications for oxide ion conductivity of lanthanide zirconate pyrochlores. PhD thesis. School of Biological and Chemical Sciences Queen Mary University of London. 2018
31. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Konyshcheva E. Yu. et al. // J. Solid State Electrochem. 2020. V 24 (7). P. 1475. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04574-6>
32. Korona D.V., Partin G.S., Neiman A.Y. // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 925. <https://doi.org/10.1134/S1023193515100067>