

УДК 544.6

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ( $x \sim 0; 0.11-0.22$ )<sup>1</sup>

© 2023 г. А. В. Шляхтина<sup>а, \*</sup>, Н. В. Лысков<sup>б, с</sup>, И. В. Колбанев<sup>а</sup>, Г. А. Воробьева<sup>а</sup>,А. Н. Щеголихин<sup>д</sup>, В. И. Воронкова<sup>е</sup><sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), Москва, Россия<sup>б</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>с</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия<sup>д</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия<sup>е</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: annashl@inbox.ru

\*\*e-mail: annash@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Гексагональный твердый раствор  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), а также ромбическая низкотемпературная фаза  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  ( $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x = 0$ )) получены с использованием метода предварительно механической активации оксидов и последующего высокотемпературного синтеза при  $1400^\circ\text{C}$ , 4 ч. Дополнительно, методом кристаллизации из раствора в расплаве выращен монокристалл состава  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), изоструктурный  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ). Обе керамики и монокристалл исследованы методами рамановской спектроскопии, РФА, термоанализа и термогравиметрии. Проводимость исследована методом импеданс-спектроскопии в сухом и влажном воздухе. Для гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) обнаружена сильная люминесценция в ИК-области по сравнению с гексагональной керамикой  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  керамикой ромбической структуры. В работе показано, что поликристаллическая керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) более устойчива в окислительно-восстановительных условиях по сравнению с монокристаллом. Проводимость гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) носит кислород-ионный характер и ниже проводимости керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) в силу совершенства его структуры. Вклад протонной составляющей проводимости отсутствует у гексагонального твердого раствора  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и у монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), и их проводимость – чисто ионная с близкими значениями энергий активации (0.89 и 1.08 эВ соответственно).  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  керамика, синтезированная в настоящей работе, имеет небольшой вклад протонной проводимости во влажном воздухе, который составляет  $\sim 1 \times 10^{-6}$  См/см при  $600^\circ\text{C}$ , и близок по величине к проводимости ранее изученного легированного стронцием твердого раствора  $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_{6-\delta}$  на основе  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ .

**Ключевые слова:** вольфраматы лантана, монокристалл, керамика, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S042485702301022X, EDN: JYKOAP

### ВВЕДЕНИЕ

Фазообразование молибдатов и вольфраматов РЗЭ интенсивно изучали в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Mo(W)O}_3$  в 1970-е годы. В этих системах были обнаружены разнообразные соединения с сегнетоэлектрическими, люминесцентными, проводящими свойствами. В наиболее сложной, обсуждаемой и изучаемой системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  были

выявлены соединения с кислород-ионной проводимостью и позже с высокой протонной проводимостью  $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$  ( $x = 0.3-0.7$ ) [1, 2]. Стехиометрические соединения  $\text{La}_2\text{Mo(W)O}_6$  синтезированы в [3, 4]. Оказалось, что в рядах вольфраматов и молибдатов РЗЭ существуют морфотропные переходы, и тип структуры зависит от ионного радиуса лантаноида. В настоящее время эти соединения привлекают внимание, в первую очередь из-за отличных оптических, люминесцентных свойств и химической стойкости. Yoshimura et al. [5] впервые показал, что  $\text{La}_2\text{WO}_6$

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

имеет 2 модификации – высокотемпературную и низкотемпературную. Согласно данным Yoshimura et al. [5], температура перехода составляет 1410°C. Позже методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа установлено, что температура перехода не превышает 1450°C [6, 7]. Ниже 1450°C  $\beta$ - $\text{La}_2\text{WO}_6$  фаза является нецентросимметричной ромбической (пр. гр. № 19)  $P2_12_1$ , с  $Z = 8$ ,  $a = 7.5196(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.3476(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7944(2) \text{ \AA}$  [6]. Высокотемпературная  $\alpha$ - $\text{La}_2\text{WO}_6$  фаза кристаллизуется в ромбической пространственной группе  $Pm2_1n$  (No. 31) с  $Z = 6$ ,  $a = 16.5513(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.52003(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.88326(3) \text{ \AA}$  [7]. Отметим, что проводимость  $\beta$ -фазы крайне низкая и составляет  $5 \times 10^{-7} \text{ См/см}$  при 700°C [6]. Проводимость  $\alpha$ - $\text{La}_2\text{WO}_6$  более чем на порядок выше проводимости  $\beta$ -фазы, однако она была получена в метастабильном состоянии закалкой в воду и при нагревании переходила в  $\beta$ - $\text{La}_2\text{WO}_6$  фазу [7].

В системе  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{WO}_3$  вблизи стехиометрического соединения  $\text{La}_2\text{WO}_6$  ( $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1/1$ ) обнаружена узкая область (~3 мол. %) гексагональных твердых растворов  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ – $0.25$ ) (пр. гр. № 190)  $P\bar{6}c2$ ) [8–11], что является особенностью этой вольфраматной системы. В работе [9] выращены и охарактеризованы монокристаллы  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) (ICDD PDF No. 32-503), представляющие собой гексагональные призмы и пластинки, которые отличались в основном 5- и 6-слойными политипами. Позже Kovalevsky et al. [10] синтезировали керамику  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ) с плотностью 91% (пикнометрический метод) и определили ее кислород-ионную проводимость на воздухе  $\sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ См/см}$  при 700°C. Затем Chambrier M.-H. et al. [11] изучили структуру и свойства гексагонального твердого раствора  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), в их обозначении  $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ , который принадлежит к той же узкой области составов, что и  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) монокристалл и керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ) [9, 10]. Проводимость составила  $5 \times 10^{-5} \text{ См/см}$  при 700°C в атмосфере азота [11]. Однако энергии активации близких гексагональных твердых растворов разительно отличались по данным [10] и [11] (0.42 эВ для  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) [11] и 1.18 эВ для  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ) [10]).

В связи с интересом к флюоритоподобным протонпроводящим твердым растворам  $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$  ( $x = 0.3$ – $0.7$ ) с высоким содержанием La, относящихся к той же системе  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ – $\text{WO}_3$  [2, 12], в работе [13] впервые была исследована ионная (кислород-ионная и протонная) проводимость твердого раствора на основе  $\beta$ - $\text{La}_2\text{WO}_6$ , допированного стронцием ( $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_{6-\delta}$ ) с ромбической структурой (пр. гр. № 19)  $P2_12_1$ , т.е., той же, что

и у чистой  $\beta$ - $\text{La}_2\text{WO}_6$ . Хотя плотность керамики не превышала 90%, методами измерения проводимости в сухих и влажных средах ( $\text{O}_2$ , Ar), а также в атмосфере, увлажненной  $\text{D}_2\text{O}$ , и комплексным исследованием общей проводимости в зависимости от парциального давления кислорода во влажной атмосфере и от парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$  достоверно установлено присутствие протонной составляющей проводимости. Проводимость, однако, оказалась на 2 порядка ниже, чем у известных протонпроводящих материалов  $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$  ( $x = 0.3$ – $0.7$ ) [2, 12].

Протонную проводимость чистой низкотемпературной ромбической фазы  $\beta$ - $\text{La}_2\text{WO}_6$  и гексагональных твердых растворов  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ – $0.25$ ) ранее не исследовали.

Целью настоящей работы было сопоставление кислород-ионной и протонной проводимости гексагональной керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ). Известно, что проводимость гексагонального монокристалла в направлении (0001) (вдоль оси  $c - \sigma_{||c}$ ) обычно выше, чем вдоль оси  $a$  ( $\sigma_{||a}$ ) [14], а вклад зернограничной проводимости у монокристалла отсутствует. Сравнение проводимости керамики и монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), который демонстрирует только объемную проводимость, может позволить непосредственно определить вклад зернограничной проводимости в общую кислород-ионную проводимость керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ – $0.25$ ). Кроме того, мы синтезировали также керамику близкого состава  $\text{La}_2\text{WO}_6$  ( $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x = 0$ )) и исследовали ее на предмет протонной проводимости.

Для синтеза керамики был использован метод предварительной механической активации смеси оксидов, способствующий сокращению времени и температуры синтеза молибдатов и вольфраматов РЗЭ, а в ряде случаев обеспечивающий синтез соединений РЗЭ при комнатной температуре [15].

Значительное внимание будет уделено исследованию поведения гексагональной керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) в окислительной и слабой восстановительной атмосфере гелия методами термогравиметрии и термоанализа. Будет проведено сопоставление устойчивости монокристалла и керамики в окислительной и восстановительной атмосфере с целью выяснения влияния примесей, находящихся на границах зерен керамики на ее стабильность по сравнению с монокристаллом. Поскольку в последнее время материалы системы LaWO активно исследуются как люминофоры [16, 17], дополнительно будет охарактеризована люминесценция твердого раствора

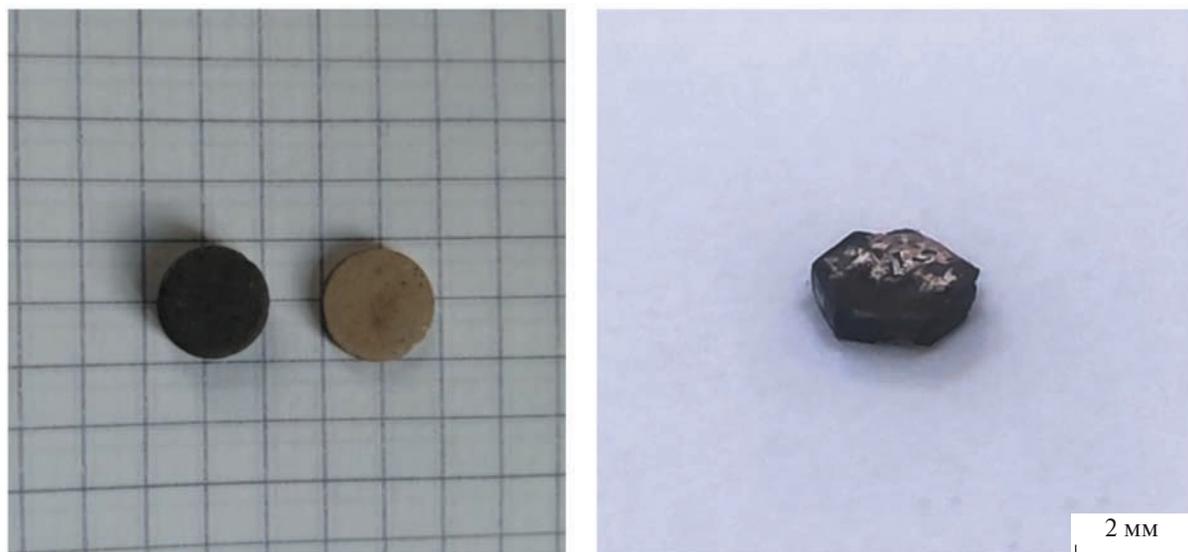


Рис. 1. Внешний вид спеченной керамики (слева –  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ); справа –  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ) и монокристалл  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) с нанесенными Pt-электродами.

$\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) и керамики  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы ( $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ),  $\text{La}_2\text{WO}_6$ ) синтезированы с использованием метода механической активации исходных оксидов и последующего высокотемпературного отжига сырых прессовок ( $P = 650$  МПа) при  $1400^\circ\text{C}$ , 4 ч. Механическую активацию смесей оксидов проводили в энергетической эксцентриково-вибрационной мельнице конструкции Аронова [18, 19]. Оксид лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  предварительно перед взвешиванием отжигали при  $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч.

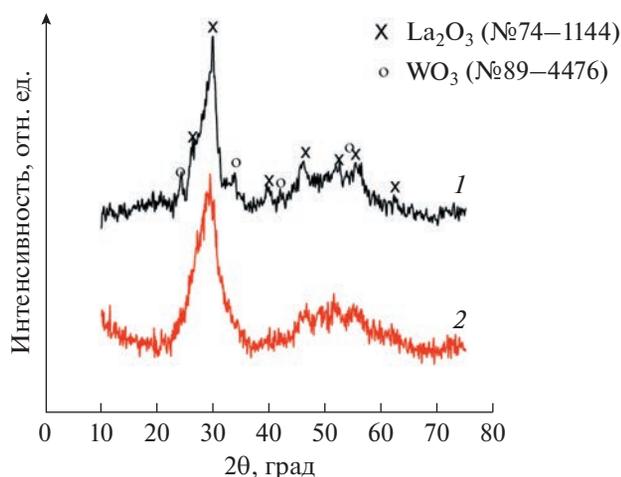
Гексагональный монокристалл номинального состава  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) выращен методом из раствора в расплаве по методике [9] и принадлежит области твердых растворов  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11\text{--}0.25$ ) с той же структурой. Следует подчеркнуть, что вырастить монокристалл точно такого же состава, как и керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), затруднительно, поскольку на состав кристалла влияет состав расплава. Морфология гексагонального монокристалла позволяет выделить плоскости (0001), перпендикулярные оси 6-го порядка (оси  $c$ ), и нанести на них Pt-электроды. На рис. 1 слева и справа, соответственно, представлены керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) темно-серого цвета, бежевая керамика  $\text{La}_2\text{WO}_6$  и монокристалл с нанесенными на него Pt-электродами.

Исследование структуры проводили с использованием метода РФА и рамановской спектро-

скопии. Керамику растирали в порошок и анализировали при комнатной температуре методом РФА на приборе ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 10^\circ\text{--}75^\circ$ , шаг  $0.1^\circ$ ,  $\tau = 3$  с. Спектры КР образцов (керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ),  $\text{La}_2\text{WO}_6$  и монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ )) регистрировали без какой-либо специальной подготовки с помощью дисперсионного КР-спектрометра Raman Station-400 (Perkin-Elmer, USA) при оптическом разрешении  $2 \text{ cm}^{-1}$ , используя для возбуждения КР-лазер 785 нм, 30 мВт мощности лазера и времени накопления сигнала 30–60 с.

Термографические исследования проводили на приборе STA 449С (“NETZSCH”, Германия) в интервале температур  $50\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Керамику  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) измельчали в порошок, а монокристалл  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) в виде прозрачной пластинки нагревали без измельчения. Скорость нагрева образца составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Измерения проводили при атмосферном давлении кислорода или гелия в проточном режиме. Используемый гелий содержал небольшую ( $10^{-1}$  тор) примесь кислорода. Специального увлажнения газов не производили. Чтобы оценить динамику наблюдаемых эффектов на кривых ДСК и ТГ, нагрев образцов в каждой атмосфере проводили дважды.

Для измерений проводимости использовали керамику  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) в виде таблетки (диаметр  $\sim 9.06$  мм, толщина 2.35 мм),  $\text{La}_2\text{WO}_6$  (диаметр  $\sim 9.30$  мм, толщина 1.96 мм) и монокристалл с размерами  $\sim 2 \times 1$  мм. Пористые электроды наносили вжиганием платиновой пасты



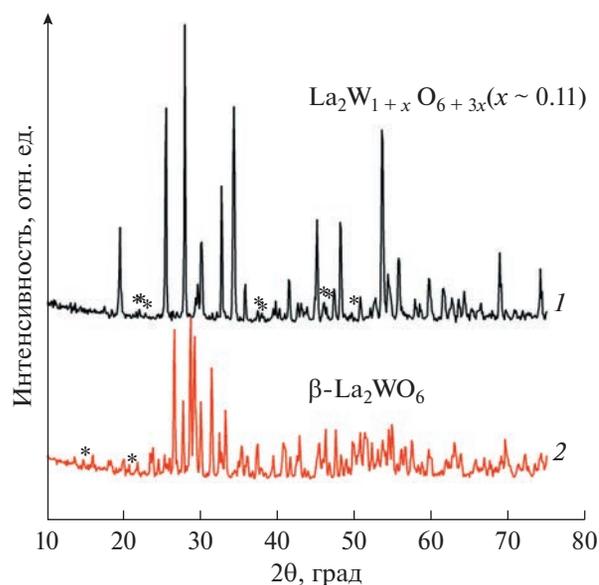
**Рис. 2.** Данные РФА механически активированных смесей оксидов-прекурсоров для синтеза: 1 –  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и 2 –  $\text{La}_2\text{WO}_6$ . Обозначения:  $\times$  –  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\circ$  –  $\text{WO}_3$ .

(ChemPur C3605, Германия) при  $950^\circ\text{C}$ , 0.5 ч. Нанесение пористых Pt- электродов на противоположные грани монокристалла проводили трижды.

Проводимость  $\text{La}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) монокристалла измерена методом импеданс-спектроскопии в сухом и влажном воздухе. Измерения образцов выполнялись на охлаждении с использованием Р-5Х потенциостата/гальваностата, сопряженного с модулем анализатора частот (Elins Ltd, Россия) в интервале частот 0.1 Гц–500 кГц при амплитуде 150 мВ в температурном интервале  $100\text{--}900^\circ\text{C}$ . Сухую атмосферу создавали, пропуская воздух через сосуд со щелочью КОН, а влажную атмосферу – через емкость с водой, выдержанную при  $20^\circ\text{C}$ , что соответствует константе влажности 0.023 атм (2.3%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Скорость газового потока составляла 130 мл/мин. Для достижения состояния равновесия образца с водяным паром до начала измерений проводимости образец выдерживали при каждой температуре 40 мин. Для аппроксимации данных импеданса использовали программу ZView (Scribner Associates Inc., USA) [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

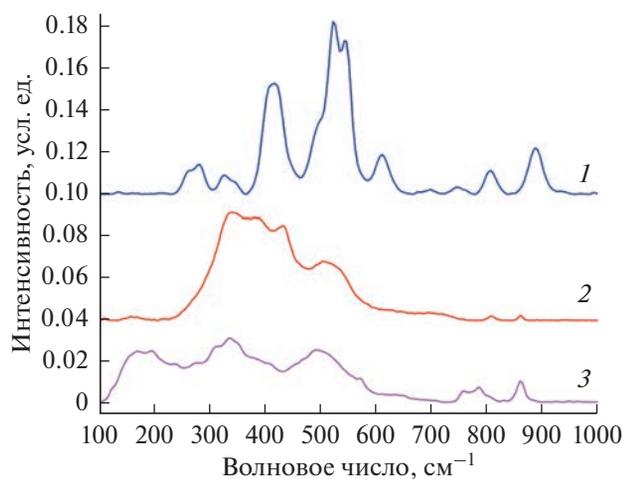
На рис. 2 представлены дифрактограммы смесей оксидов ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$ ), которые были использованы в дальнейшем для синтеза керамики конечного состава  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) (рис. 2, кривая 1) и  $\text{La}_2\text{WO}_6$  (рис. 2, кривая 2), после механической активации в эксцентриково-вибрационной шаровой мельнице конструкции Аронова в течение 1 ч. Уширение основных линий  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$  характерно для обеих смесей оксидов после механического воздействия.



**Рис. 3.** Данные РФА керамики, синтезированной при  $1400^\circ\text{C}$ , 4 ч: 1 –  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) (\* – примесь неидентифицированной фазы); 2 –  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  (\* – примесь  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (PDF ICDD: 70-1174, 46-368)).

На рис. 3 представлены результаты отжига спрессованных смесей оксидов при  $1400^\circ\text{C}$ , 4 ч. В результате отжига получена керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) (рис. 2, кривая 1), основные дифракционные линии которой совпадают с линиями монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) гексагональной структуры (ICDD PDF 32-503) [9].

Однако следует отметить присутствие примесной фазы  $\sim 8\%$  (рис. 3, дифрактограмма 1; лишние линии отмечены звездочками). Таким образом, монокристалл и синтезированная керамика имеют одну и ту же гексагональную структуру, но керамика содержит примесь. Керамика  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  (ICDD PDF 32-604) с ромбической структурой также была синтезирована после аналогичного отжига, и ее дифрактограмма представлена на рис. 3, кривая 2. Из рис. 3 видно, что незначительное отклонение от стехиометрического состава  $\text{La}_2\text{WO}_6$  в сторону большего содержания  $\text{WO}_3$  приводит к реализации иного структурного типа ( $P\bar{6}c2$ ) у твердых растворов  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11\text{--}0.22$ ). Это проявляется и во внешнем виде керамики (рис. 1). Ее цвет меняется от светло-бежевого для  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  к темно-серому, почти черному для  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ). Керамики отличаются по плотности. У  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) керамики плотность (геометрический метод) составила 92%, а у  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  – только  $\sim 82\%$ . Следует отметить, что плотность гексагонального твердого раствора, полученного в настоящей работе,



**Рис. 4.** КР-спектры: 1 – монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), 2 – керамики  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  и 3 – керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ).

совпадает с плотностью близкого ему по составу и структуре твердому раствору  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ), исследованному ранее в [10]. Что касается плотности керамики  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ , то известно, что при синтезе Sg допированной керамики  $\text{La}_2\text{WO}_6$  плотность образцов составляла 85–90% при использовании твердофазного метода синтеза [13].

Согласно данным рамановской спектроскопии (рис. 4, кривая 1), локальная структура монокристалла лучше организована, чем у гексагональной  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) керамики и ромбической  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  керамики (рис. 4, кривые 3 и 2 соответственно), и отличается более узкими рамановскими полосами. В гексагональном монокристалле  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) ((пр. гр. № 190)  $R\bar{6}c2$ ) атомы  $\text{W}^{6+}$  находятся только в  $\text{WO}_6$  октаэдрах. Ромбическая  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  фаза ((пр. гр. № 19)  $P2_12_12_1$ ) содержит наряду с октаэдрами  $\text{WO}_6$ , также и тетраэдры  $\text{WO}_4$ . В литературе приведены Рамановские спектры различных вольфраматов, содержащих  $\text{WO}_6$  октаэдры [21–25]. Хотя структурные типы, содержащие  $\text{WO}_6$ , отличаются от обсуждаемого (например, ромбоэдрическая в [21]), а в некоторых случаях в структуре присутствуют не только октаэдры, но и тетраэдры ( $\text{WO}_4$ )<sup>2-</sup> [22–24], тем не менее, в спектрах разных вольфраматов проявляются близкие Рамановские полосы. В соответствии [21–25] полагаем, что Рамановские полосы в районе 500–900  $\text{cm}^{-1}$  принадлежат ассиметричным и симметричным валентным колебаниям мостиковых связей  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$  в  $\text{WO}_6$  октаэдрах (рис. 4, кривая 1). Полосы в районе 370–470  $\text{cm}^{-1}$  являются характеристикой деформационных колебаний связей  $g(\text{W}-\text{O})$  октаэдров  $\text{WO}_6$  в  $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ) [21]. Для моно-

кристалла (рис. 4, кривая 1) деформационным колебаниям связей  $g(\text{W}-\text{O})$  в октаэдрах  $\text{WO}_6$  соответствует полосы в районе 370–500  $\text{cm}^{-1}$ . Низкочастотные полосы 260, 280, 325–345  $\text{cm}^{-1}$  могут принадлежать колебаниям связей  $\nu(\text{La}-\text{O})$ . Полоса с максимумом 415  $\text{cm}^{-1}$  является столь широкой, поскольку здесь перекрываются области колебаний связей  $g(\text{W}-\text{O})$  и  $\nu(\text{La}-\text{O})$ .

Интересно, что у молибдатов лантана  $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$  ( $x = 0.5, 0.6$ ) со сложной структурой R1 на основе ромбоэдрической ячейки, Рамановские спектры включают полосы низкочастотного диапазона 306–447  $\text{cm}^{-1}$ , также относящиеся к колебаниям  $\nu(\text{La}-\text{O})$  [26–28], и полосы в районе 775 и 830  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащие колебаниям  $\nu(\text{O}-\text{Mo}-\text{O})$  [29]. Таким образом, прослеживается сходство Рамановских спектров различных по структуре вольфраматов и молибдатов лантана, содержащих октаэдры  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ).

Основные линии керамики заметно уширены и сдвинуты в сторону меньших длин волн. При общем сходстве спектра гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) и керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) с такой же структурой следует отметить присутствие широкой полосы при  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ , вероятно связанной с примесной фазой, отмеченной на дифрактограмме керамики звездочками (рис. 2, кривая 1). Интересно, что КР-спектр монокристалла по основным модам более близок спектру  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ , чем КР-спектр двухфазной керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) (рис. 4, кривые 1, 2). Наиболее вероятно, что керамика  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  в ближнем порядке содержит локальные домены гексагональной фазы  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11\text{--}0.22$ ). В области ближнего ИК-излучения у монокристалла обнаружена узкополосная люминесценция (рис. 5, кривая 1). Спектры люминесценции обеих керамик – широкополосные, имеется сходство между ними, и они находятся в том же диапазоне, что и у монокристалла (рис. 5, кривые 2, 3). По интенсивности люминесценция керамики в 2 раза слабее, чем у монокристалла.

Исследование двукратного нагрева в кислороде гексагонального монокристалла продемонстрировало, что поверхность монокристалла не загрязнена поверхностными карбонатными группами (поскольку поверхность минимальна), которые обычно выгорают в окислительной атмосфере (воздух, кислород) при этой температуре (экзоэффект при 350°C) (рис. 6а, кривая 1), в отличие от керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) (рис. 6б, кривая 1). В результате выделения  $\text{CO}_2$  при разложении карбонатов и гидрокарбонатов лантана и выделения поверхностной воды, находящихся на поверхности керамики, происходит релаксация структуры керамики, что сопровождается экзоэффектом при  $\sim 350^\circ\text{C}$  (рис. 6б,

кривая 1). В отличие от этого первого экзоэффекта на кривой ДТА при 350°C, экзоэффекты при 850 и 980°C наблюдаются при первом нагреве в кислороде и для монокристалла и для  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) керамики. Однако после повторного нагрева эти эффекты исчезают и в керамике, и в монокристалле (рис. 6а, 6б, кривые 2). Можно связать эти эффекты с сильно (структурно) связанными водой и карбонатными группами, учитывая основную природу соединений лантана. Следует обратить внимание на то, что после повторного нагрева в кислороде монокристалла потеря веса полностью отсутствует и даже отмечается некоторый его набор, в отличие от керамики (рис. 6а и 6б, кривые 2а). В целом потеря веса у монокристалла в первом нагреве в кислороде значительно меньше, чем у керамики (рис. 6в, сравнить кривые 1а и 2а), и составляет  $\sim 0.21$  вес. % (рис. 6в, сравнить кривая 1а). Можно полагать, что в процессе повторного нагрева в кислороде собственные вакансии монокристалла после удаления структурно-связанных карбонатных групп и воды заполняются кислородом, т.е., монокристалл окисляется.

В сухом кислороде монокристалл окисляется значительно быстрее керамики, а в слабой восстановительной атмосфере гелия потеря веса у монокристалла значительно выше, чем у керамики (рис. 6г, 6д, кривые 1а), что свидетельствует о его неустойчивости в восстановительных условиях, наиболее вероятно связанной с изменением валентности вольфрама. При первом нагреве монокристалла в гелии, в отличие от кислородной атмосферы, какие-либо экзоэффекты на кривой ДСК отсутствуют (рис. 6а, 6г, кривые 1), что свидетельствует о том, что они связаны именно с процессом выгорания карбонатных групп разной степени связывания (поверхностных и внутриструктурных). А поскольку их количество в монокристалле незначительно как внутри, так и на поверхности, то и эффекты на ДСК, с ними связанные, отсутствуют. При исследовании нагрева керамики в атмосфере гелия отметим присутствие двух эффектов на кривой ДСК при первом нагреве: при 350 и 850°C (рис. 6г, кривая 1). Полагаем, что оба экзоэффекта связаны с выгоранием остаточных карбонатных групп разной степени связывания, расположенных на протяженных границах керамики (при 350°C) и в ее объеме (при 850°C). Выгорание в этом случае происходит за счет остаточного кислорода, содержащегося в гелии. Очевидно, что количество карбонатных групп на поверхности и в объеме керамики значительно больше, чем у монокристалла, и поэтому экзоэффекты, связанные с их выгоранием, хорошо видны в гелии, содержащем примесь кислорода.

Подобные эффекты наблюдали ранее при исследовании фазообразования  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  из меха-

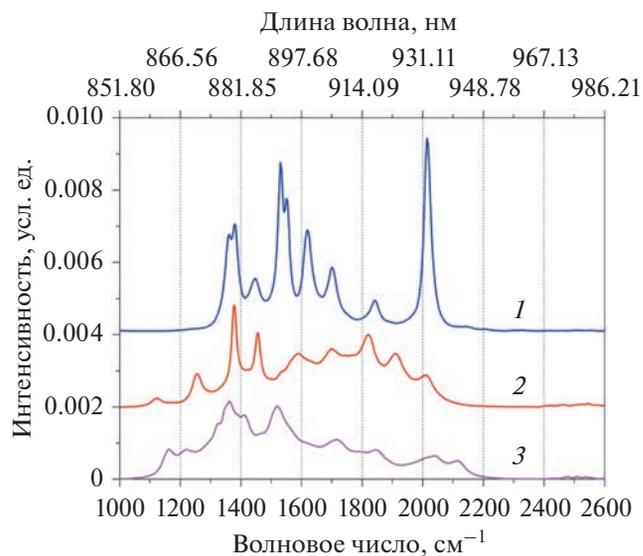
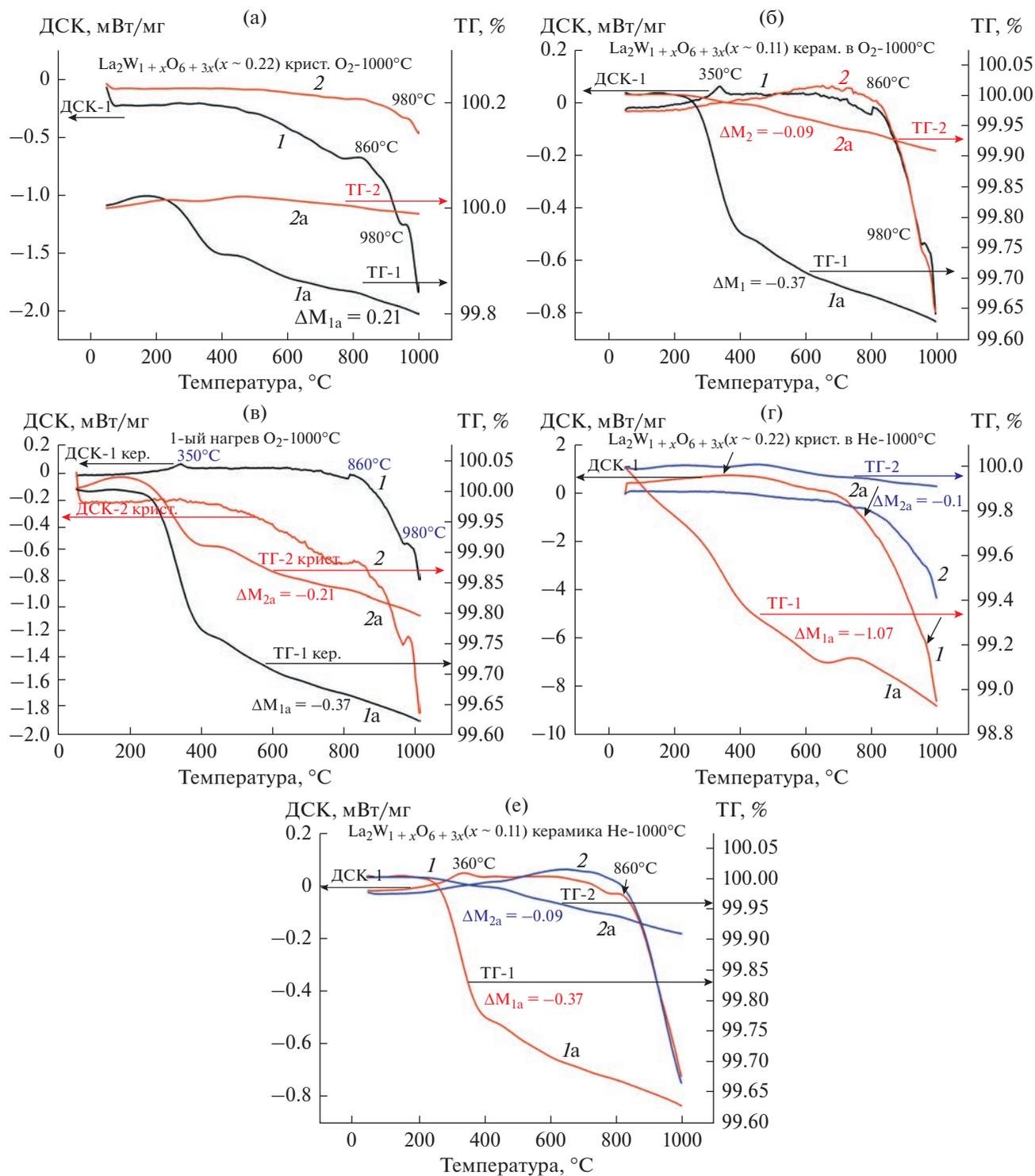


Рис. 5. Спектры люминесценции: 1 – монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), 2 – керамики  $\text{La}_2\text{WO}_6$  и 3 – керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ).

нически активированных прекурсоров [30]. На основе полученных данных можно предположить, что керамика более устойчива в процессах окисления–восстановления в сухой атмосфере, чем монокристалл, именно за счет своей поликристалличности и присутствия на протяженных границах и в объеме карбонатных примесей и гидроксокарбонатов. Такая загрязненная граница зерен в керамике служит своеобразной защитой, предохраняющей ее от окисления и восстановления. Процесс окисления керамики на воздухе за счет этого будет протекать с низкой скоростью. Во влажной атмосфере такая керамика, возможно, будет еще более устойчива за счет присутствия такого гидрофильного катиона, как лантан, поскольку часть кислородных вакансий может быть связана с  $\text{OH}^-$  группами.

На рис. 7 представлены годографы импеданса для монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) и керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), синтезированной в настоящей работе. Данные представлены для сухой воздушной атмосферы. Для керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) объемная, зернограничная и электродная емкости составляют  $\sim 10^{-10...-11}$ ,  $10^{-8}$  и  $10^{-5}$  Ф/см соответственно. При сравнении (рис. 7) видно, что у гексагонального монокристалла присутствует объемная и электродная составляющие проводимости, тогда как у гексагональной керамики присутствуют все три вклада: объемный, зернограничный и электродный. Видно также, что объемная проводимость единичного монокристалла заметно ниже, чем у поликристаллической керамики. Можно полагать, что ко-



**Рис. 6.** (а) Монокристалл  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), дважды нагретый в  $\text{O}_2$ . Первый нагрев:  $I$  – ДСК-кривая,  $Ia$  – ТГ-кривая. Второй нагрев:  $2$  – ДСК-кривая,  $2a$  – ТГ-кривая. (б)  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) керамика, дважды нагретая в  $\text{O}_2$ . Первый нагрев:  $I$  – ДСК-кривая,  $Ia$  – ТГ-кривая. Второй нагрев:  $2$  – ДСК-кривая,  $2a$  – ТГ-кривая. (в) Монокристалл  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) и  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) керамика в  $\text{O}_2$ . 1-й прогрев:  $I$  – ДСК-кривая керамики,  $2$  – ДСК-кривая монокристалла;  $Ia$  – ТГ-кривая керамики,  $2a$  – ТГ-кривая монокристалла. (г) Монокристалл  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), дважды нагретый в  $\text{He}$ . Первый нагрев:  $I$  – ДСК-кривая,  $Ia$  – ТГ-кривая. Второй нагрев:  $2$  – ДСК-кривая,  $2a$  – ТГ-кривая. (д)  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) керамика, дважды нагретая в  $\text{He}$ . Первый нагрев:  $I$  – ДСК-кривая,  $Ia$  – ТГ-кривая. Второй нагрев:  $2$  – ДСК-кривая,  $2a$  – ТГ-кривая.

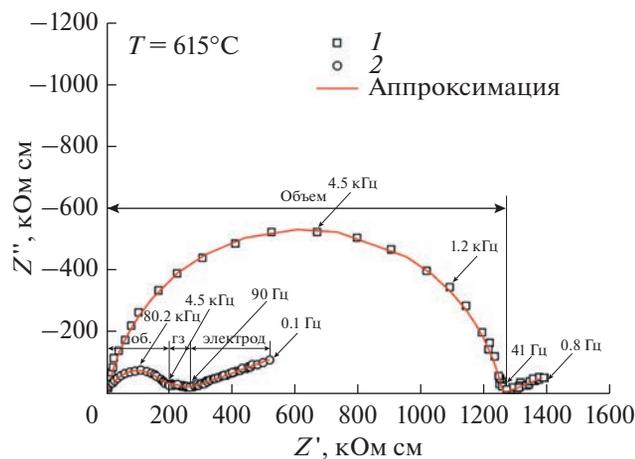


Рис. 7. Импеданс-спектры (1) монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) и (2) керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) при  $615^\circ\text{C}$  в сухом воздухе.

личество кислородных дефектов в монокристалле существенно меньше, чем у керамики. Известно, что в процессе роста большинство монокристаллов очищаются от дефектов. Однако, интенсивная люминесценция монокристалла (рис. 5, кривая 1) свидетельствует в пользу присутствия в нем центров люминесценции, т.е. дефектов. Возможно, что это другой тип дефектов, не связанный с кислородными вакансиями. Эти дефекты могут быть связаны с явлением политипии, которое характерно для этого монокристалла, согласно [22, 23].

На рис. 8 представлены температурные зависимости общей проводимости для (1) гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ); (2) керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) гексагональной структуры, синтезированной в настоящей работе; (3) керамики гексагональной структуры  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), исследованной в атмосфере азота в [11]; (4) керамики гексагональной структуры  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ), проводимость которой исследована на воздухе в [10]; (5) ромбической керамики  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ , синтезированной в настоящей работе. Отметим, что проводимость монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) можно считать объемной и равной общей его проводимости (вклад зернограничной составляющей практически отсутствует), тогда как общая проводимость керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) с такой же структурой ( $P\bar{6}c2$ ) представляет собой систему, включающую как объемную, так и зернограничную составляющие проводимости.

При сравнении общей проводимости гексагональной керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) оказалось, что объемная проводимость монокристалла за-

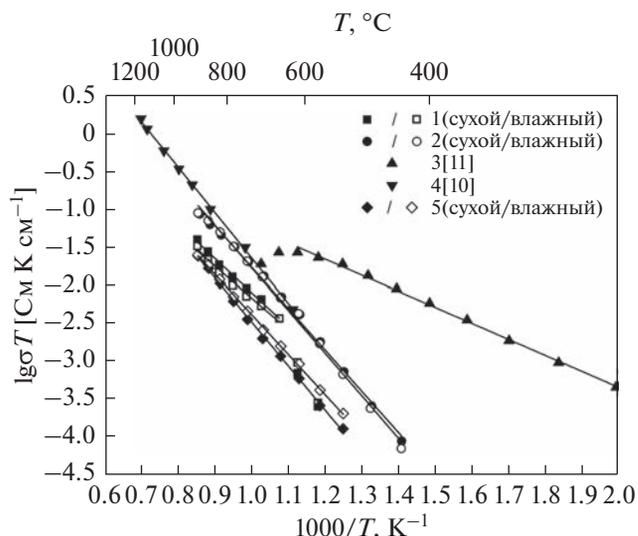


Рис. 8. Зависимость общей проводимости от температуры в сухом (закрытые символы) и влажном воздухе (открытые символы): 1 – монокристалл  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ); 2 – керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ); 3 – керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) по данным [11], полученным в  $\text{N}_2$ ; 4 – керамика  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ) на воздухе [10]; 5 – керамика  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ .

метно ниже, чем проводимость керамики, что можно объяснить более совершенной структурой монокристалла. Результаты измерения проводимости керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) в сухом и влажном воздухе близки к результатам по кислород-ионной проводимости гексагональной керамики близкого состава  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ), исследованной на воздухе в [10]. Однако температурная зависимость проводимости гексагональной керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), синтезированной в настоящей работе, заметно отличается от температурной зависимости керамики такого же состава, представленной в [11]. Протонный вклад в монокристалле (выше  $600^\circ\text{C}$ ) и в синтезированной керамике  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), по видимому, отсутствует, поскольку превышение во влажном воздухе относительно сухого не наблюдается (рис. 8, кривые 1, 2). Энергия активации проводимости монокристалла в этой области (табл. 1) составляет  $0.89$  эВ в сухом воздухе, а для керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) –  $1.08$  эВ, что согласуется с энергией активации кислород-ионной проводимости  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.25$ ) ( $1.18$  эВ), полученной на воздухе в [10]. На кривой проводимости монокристалла (рис. 8, кривая 1) при температурах ниже  $600^\circ\text{C}$  наблюдается резкое уменьшение проводимости, с существенным возрастанием энергии активации ( $2.17$  эВ – сухой воздух,  $2.09$  эВ – влажный воздух), тогда как у керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) такого эффекта

**Таблица 1.** Энергия активации проводимости образцов в сухом и влажном воздухе (настоящая работа), а также на воздухе и в азоте (по данным [10, 11])

Образец	Состав	Температура, °С	Энергия активации, эВ	
			сухой воздух	влажный воздух
1	Монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ( $x \sim 0.22$ )	650–900	0.89	0.83
2	Керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ( $x \sim 0.11$ ) (настоящая работа)	400–900	1.08	1.11
3	Керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ( $x \sim 0.11$ ) измерения в $\text{N}_2$ [11]	200–600	0.42	
4	Керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ( $x \sim 0.25$ ) измерения на воздухе [10]	600–1200	1.18	
5	Керамика $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$	500–900	1.15	1.04

мы не наблюдаем. В низкотемпературной области можно отметить превышение проводимости во влажном воздухе над проводимостью в сухом, что, согласно высокой величине энергии активации проводимости (2.17 эВ – сухой воздух, 2.09 эВ – влажный воздух), не связано с протонным вкладом в проводимость монокристалла в области низких температур, поскольку такие значения энергии активации не характерны для ионного транспорта. Причиной может быть наличие фазового перехода из гексагональной высокотемпературной кислород-проводящей фазы в фазу низкопроводящую, в которой преобладает электронная проводимость. Однако, поскольку у керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ), синтезированной в настоящей работе, мы такого явления не обнаружили, то это, предположительно, может быть связано со сложным устройством монокристалла, в котором существуют два политипа 5Н и 6Н в одном кристалле [31, 32].

На рис. 8 представлены данные по проводимости керамики  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ . Проводимость керамики  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ , синтезированной в настоящей работе с плотностью 81.4%, оказалась выше на порядок, чем у керамики такого же состава, синтезированной в [11]. Во влажной воздушной атмосфере обнаружено увеличение проводимости относительно сухой, и величина проводимости составляет  $\sim 1 \times 10^{-6}$  См/см при 600°С. Поскольку ранее в [13] доказано присутствие смешанной дырочно-протонной проводимости при высоких парциальных давлениях кислорода вплоть до 1 атм. при 600°С ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  См/см) для твердого раствора  $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_{6-\delta}$  с той же ромбической структурой (пр. гр. № 19)  $P2_12_12_1$ , что и у  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ , то мы можем уверенно предположить протонный вклад у  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  керамики, синтезированной в настоящей работе. Хотя плотность  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  керамики составляет 81.4%, известна

работа по моделированию импеданса на высокопористых материалах, в которой показано, что пористость керамики влияет на увеличение сопротивления при измерениях на постоянном токе и практически не влияет на температурную зависимость объемной проводимости, полученную из данных импеданс-спектроскопии [33].

## ВЫВОДЫ

Гексагональный твердый раствор  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и монокристалл с такой же структурой  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), а также керамика близкого состава  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  ромбической структуры исследованы методами рамановской спектроскопии, РФА, термоанализа и термогравиметрии. Обе керамики получены с использованием метода предварительной механической активации оксидов и высокотемпературного обжига при 1400°С, 4 ч. Проводимость исследована методом импеданс-спектроскопии в сухом и влажном воздухе.

Установлено, что структура синтезированной керамики номинального состава  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) соответствует структуре гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) (ICDD PDF No. 32-503), структура керамики  $\text{La}_2\text{WO}_6$  – ромбической низкотемпературной фазе  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  (ICDD PDF 00-031-0675) соответственно, но первая из упомянутых керамик содержит до 8% примесной фазы, состав которой достоверно не установлен. Для гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) обнаружена сильная люминесценция в ИК-области по сравнению с гексагональной керамикой  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) и керамикой  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  ромбической структуры. В работе показано, что поликристалличность керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) способствует ее устойчивости в окислительно-восстановитель-

ных условиях по сравнению с монокристаллом той же структуры.

Проводимость гексагонального монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ) носит кислород-ионный характер и ниже проводимости керамики  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11$ ) в силу совершенства его структуры. Вклад протонной составляющей проводимости отсутствует у гексагональных твердых растворов  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.11-0.25$ ) и у монокристалла  $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$  ( $x \sim 0.22$ ), и их проводимость — чисто ионная с близкими значениями энергий активации (0.89–1.18 эВ). Однако, ниже 600°C обнаружено резкое изменение температурной зависимости проводимости монокристалла и в сухой, и во влажной атмосфере и возрастание энергии активации проводимости выше 2 эВ, что, возможно, связано с явлением политипии, характерной для этого монокристалла, либо с фазовым переходом в низкотемпературную фазу с доминирующей электронной проводимостью.

Ромбическая  $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$  керамика, синтезированная в настоящей работе, имеет небольшой вклад протонной проводимости во влажном воздухе, который составляет  $\sim 1 \times 10^{-6}$  См/см при 600°C и близок по величине к проводимости ранее изученного легированного стронцием твердого раствора на ее основе  $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_{6-\delta}$  [13].

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00399 и субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания (№ 122040500071-0, № 122040500068-0). Измерения проводимости образцов выполнены в соответствии с государственным заданием для ИПХФ РАН, государственная регистрация No. АААА-А19-119061890019-5.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoshimura, M., Sibeude, F., Ruanet, A., and Foex, M., Polymorphism of  $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$  (R = rare-earth) compounds at high temperature, *Rev. Int. Htes et Re-fract.*, 1971, vol. 12, p. 215.
2. Shimura, T., Fujimoto, S., and Iwahara, H., Proton Conduction in Non-Perovskite-Type Oxides at Elevated Temperature, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 117.
3. Blasse, G.J., *Inorg. Nucl. Chem.*, 1996, vol. 28, p. 1488.
4. Brixner, L.H., Sleight, A.W., and Licit, M.S.,  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$ -type rare-earth molybdates-preparation and lattice parameters, *J. Solid State Chem.*, 1972, vol. 5, p. 186.
5. Yoshimura, M. and Rouanet, A., High temperature phase relations in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ , *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, p. 151.  
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.07.045>
6. Chambrier, M.H., Kodjikian, S., Ibberson, R.M., and Goutenoire, F., Ab-initio structure determination of beta- $\text{La}_2\text{WO}_6$ , *J. Solid State Chem.*, 2009, vol. 182, p. 209.
7. Allix, M., Chambrier, M.-H., Veron, E., Porcher, F., Suchomel, M., and Goutenoire F., Synthesis and Structure Determination of the High Temperature Form of  $\text{La}_2\text{WO}_6$ , *Cryst. Growth Des.*, 2011, vol. 11, p. 5105.  
<https://doi.org/10.1021/cg201010y>
8. Иванова, М.М., Балагина, Ж.М., Роде, Е.Я. Диаграмма состояния системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ , *Неорганические материалы*. 1970. Т. 6. С. 914.
9. Яновский, В.К., Воронкова, В.И. Кристаллография и свойства оксидвольфрамов лантана  $\text{La}_2\text{WO}_6$ , *Кристаллография*. 1975. Т. 20. С. 579.
10. Kovalevsky, A.V., Kharton, V.V., and Naumovich, E.N., Oxygen ion conductivity of hexagonal  $\text{La}_2\text{W}_{1.25}\text{O}_{6.75}$ , *Mater. Lett.*, 1999, vol. 38, p. 300.
11. Chambrier, M.-H., Ball, A.L., Kodjikian, S., Suard, E., and Goutenoire, F., Structure Determination of  $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ , *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, p. 6566.
12. Magraso, A. and Haugsrud, R., Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate  $\text{La}_{28-x}\text{W}_4+x\text{O}_{54+\delta}$ . A review, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 12630.
13. Vigen, C.K., Pan, J., and Haugsrud, R., Defects and Transport in Acceptor Doped  $\text{La}_2\text{WO}_6$  and  $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$ , *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, vol. 2(12), is. 243–248, p. 2162.
14. Сорокин, Н.И., Гребенев, В.В., Каримов, Д.Н. Анизотропия анионной проводимости в монокристаллах суперионного проводника  $\text{CeF}_3$ . *Физика твердого тела*. 2021. Т. 63. № 9. С. 1376. DOI [Sorokin, N.I., Grebenev, V.V., and Karimov, D.N., Anisotropy of Anionic Conductivity in Single Crystals of  $\text{CeF}_3$  Superionic Conductor, *Phys. Solid State* (in Russian), 2021, vol. 63, p. 1541.]  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51313.054>
15. Kolbanev, I.V., Shlyakhtina, A.V., Degtyarev, E.N., Konyshcheva, E.Yu., Lyskov, N.V., Stolbov, D.N., and Streletskii, A.N., Room-temperature mechanochemical synthesis of RE molybdates: impact of structural similarity and basicity of oxides, *J. Amer. Cer. Soc.*, 2021, vol. 104, 5698.  
<https://doi.org/10.1111/jace.17939>
16. Du, P. and Yu, J.S.,  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{La}_2\text{MoO}_6\text{-La}_2\text{WO}_6$  red-emitting phosphors with ultrabroad excitation band for white light-emitting diodes, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 11953.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12161-5>
17. Ishigaki, T., Matsushita, N., Yoshimura, M., Uematsu, K., Toda, K., and Sato, M., Melt synthesis of oxide red phosphors  $\text{La}_2\text{WO}_6\text{:Eu}^{3+}$ , *Phys. Procedia*, 2009, vol. 2, p. 587.  
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.07.045>

18. Aronov, M.N., Laboratory vibrating eccentric mill, *Instruments and Experimental Technique*, 1959, vol. 1, p. 153.
19. Aronov, M.N. and Morgulis, L.M., Certificate of authorship No. 113794.
20. Program ZView (Scribner Associates Inc., USA).
21. Liu, B., Song, K.X., Vibrational spectroscopy and microwave dielectric properties of two novel  $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ) tungstate ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 2021, vol. 133, 111022.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111022>
22. Maczka, M., Hanuza, J., Paraguassu, W., Filho, A.G.S., Freire, P.T.C., Filho, J.M., Phonons in ferroelectric  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : Raman and infrared spectra and lattice dynamics, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, 112911.  
<https://doi.org/10.1063/1.2896312>
23. Poirier, G., Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L., Poulain, M. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy, *J. Solid State Chem.*, 2005, vol. 178, p. 1533.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.032>
24. Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yu, J., Carbon-modified  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light, *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, p. 3420.
25. Hager, I.Z., El-mallawany, R., Poulain, M., Infrared and Raman spectra of new molybdenum and tungsten oxyfluoride glasses, *J. Mater. Sci.*, 1999, vol. 34, p. 5163.
26. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Kolbanev, I.V., Shchegolikhin, A.N., Karyagina, O.K., Shcherbakova, L.G., Key trends in the proton conductivity of  $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Yb}$ ;  $x = 0, 0.5, 0.6, 0.7, 1$ ) rare-earth molybdates, *Intern. J. Hydr. Energy*, 2021, vol. 46, p. 16989.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.129>
27. Escolastico, S., Seegerm J., Roitsch, S., Ivanova, M., Meulenber, W.A., Serra, J. Enhanced H<sub>2</sub> separation through mixed proton-electron conducting membranes based on  $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$ . *Chem. Sus. Chem.*, 2013, vol. 6, p.1523.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201300091>
28. Jbeli, R., Boukhachem, A., Saadallah, F., Alleg, S., Amlouk, M., Ezzaoui, H., Synthesis and physical properties of Fe doped  $\text{La}_2\text{O}_3$  thin films grown by spray pyrolysis for photocatalytic applications, *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6, p. 066414.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0e29>
29. Hardcastle, F.D., Wachs, I.E., Determination of Molybdenum–Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy, *J. Raman Spectr.*, 1990, vol. 21, p. 683491.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250211009>
30. Шляхтина, А.В., Воробьева, Г.А., Щеголихин, А.Н., Леонов, А.В., Колбанев, И.В., Стрелецкий, А.Н. Фазообразование и поведение углеродсодержащих примесей в керамике  $\text{Ln}_2\text{O}_3:2\text{HfO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ ), синтезированной из механически активированной смеси оксидов. *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. С. 528. [Shlyakhtina, A.V., Vorobieva, G.A., Shchegolikhin, A.N., Leonov, A.V., Kolbanev, I.V., and Streletskii, A.N., Phase Relations and Behavior of Carbon-Containing Impurities in Ceramics Prepared from Mechanically Activated  $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$ ) Mixtures, *Inorganic Materials* (in Russian), 2020, vol. 56, p. 528.]  
<https://doi.org/10.1134/S002016852005012X>
31. Яновский, В.К., Воронкова, В.И. Политипизм в кристаллах  $\text{La}_2\text{WO}_6$ . *Кристаллография*. 1981. Т. 26. С. 604.
32. Novikova, N.E., Sorokin, N.A., Antipin, A.A., Blotina, N.B., Alekseeva, O.A., Sorokina, N.I., and Voronkova, V.I., Characteristic features of polytypism in compounds with the  $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ -type structure, *Acta Cryst.*, 2019, vol. 75, p. 740.
33. Fleig, J., The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 131, p. 117.