

УДК 544.6

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

© 2023 г. А. В. Шляхтина^{а, *}, Н. В. Лысков^{б, с}, И. В. Колбанев^а, Г. А. Воробьева^а,
А. Н. Щеголихин^д, В. И. Воронкова^е

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), Москва, Россия

^бИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

^дИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

^еМосковский 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°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°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 La_2WO_6

¹ 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 β - La_2WO_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 α - La_2WO_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 β -фазы крайне низкая и составляет $5 \times 10^{-7} \text{ См/см}$ при 700°C [6]. Проводимость α - La_2WO_6 более чем на порядок выше проводимости β -фазы, однако она была получена в метастабильном состоянии закалкой в воду и при нагревании переходила в β - La_2WO_6 фазу [7].

В системе La_2O_3 – WO_3 вблизи стехиометрического соединения La_2WO_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 Ln_2O_3 – WO_3 [2, 12], в работе [13] впервые была исследована ионная (кислород-ионная и протонная) проводимость твердого раствора на основе β - La_2WO_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 β - La_2WO_6 . Хотя плотность керамики не превышала 90%, методами измерения проводимости в сухих и влажных средах (O_2 , Ar), а также в атмосфере, увлажненной D_2O , и комплексным исследованием общей проводимости в зависимости от парциального давления кислорода во влажной атмосфере и от парциального давления H_2O 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 β - La_2WO_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 La_2WO_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

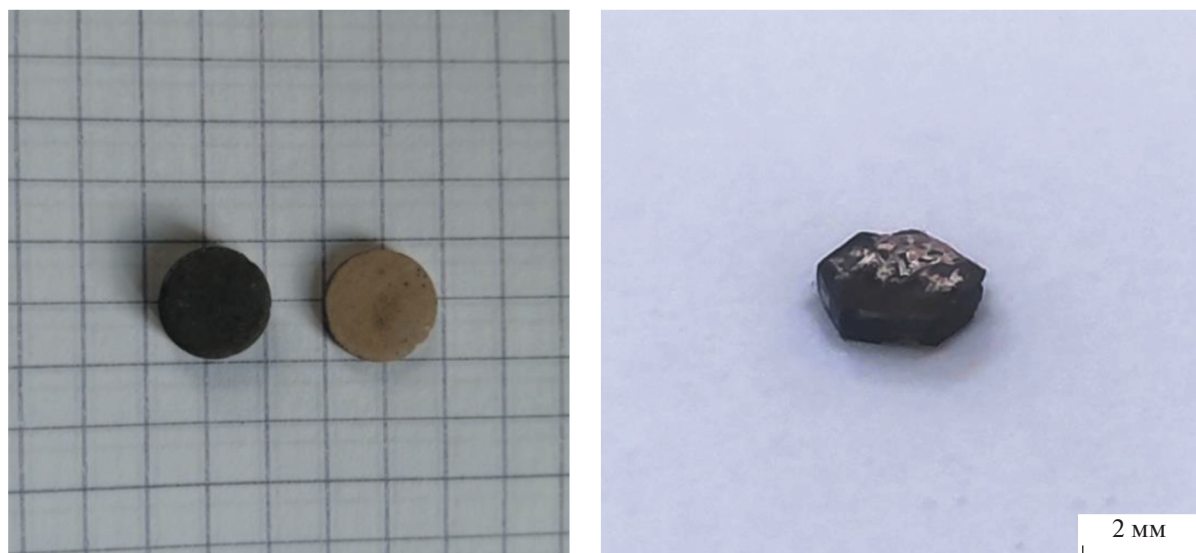


Рис. 1. Внешний вид спеченной керамики (слева – $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$); справа – $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$) и монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) с нанесенными Pt-электродами.

$\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), 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 ($\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), La_2WO_6) синтезированы с использованием метода механической активации исходных оксидов и последующего высокотемпературного отжига сырых прессовок ($P = 650$ МПа) при 1400°C , 4 ч. Механическую активацию смесей оксидов проводили в энергетической эксцентриково-вибрационной мельнице конструкции Аронова [18, 19]. Оксид лантана La_2O_3 предварительно перед взвешиванием отжигали при 1000°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 La_2WO_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, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ\text{--}75^\circ$, шаг 0.1° , $\tau = 3$ с. Спектры КР образцов (керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), La_2WO_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 cm^{-1} , используя для возбуждения КР-лазер 785 nm , 30 mW мощности лазера и времени накопления сигнала $30\text{--}60$ с.

Термографические исследования проводили на приборе STA 449C (“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 $\sim 9.06 \text{ mm}$, толщина 2.35 mm), La_2WO_6 (диаметр $\sim 9.30 \text{ mm}$, толщина 1.96 mm) и монокристалл с размерами $\sim 2 \times 1 \text{ mm}$. Пористые электроды наносили вжиганием платиновой пасты

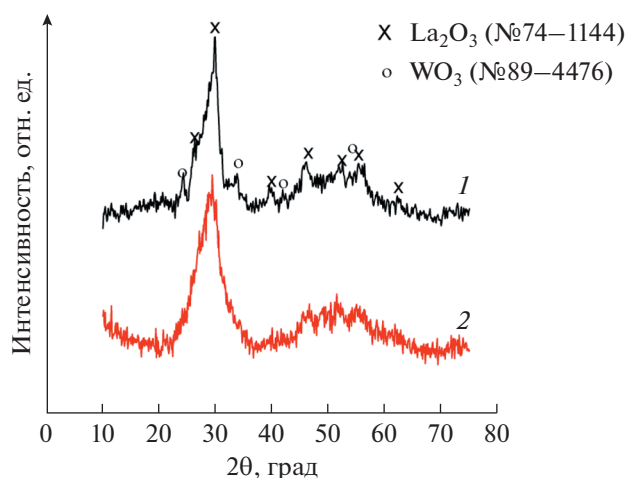


Рис. 2. Данные РФА механически активированных смесей оксидов-прекурсоров для синтеза: 1 – $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и 2 – La_2WO_6 . Обозначения: \times – La_2O_3 , \circ – WO_3 .

(ChemPur C3605, Германия) при 950°C , 0.5 ч. Нанесение пористых Pt- электродов на противоположные грани монокристалла проводили трижды.

Проводимость La_2WO_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°C , что соответствует константе влажности 0.023 атм (2.3% H_2O). 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 (Ln_2O_3 и 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 La_2WO_6 (рис. 2, кривая 2), после механической активации в эксцентриково-вибрационной шаровой мельнице конструкции Аронова в течение 1 ч. Уширение основных линий La_2O_3 и WO_3 характерно для обеих смесей оксидов после механического воздействия.

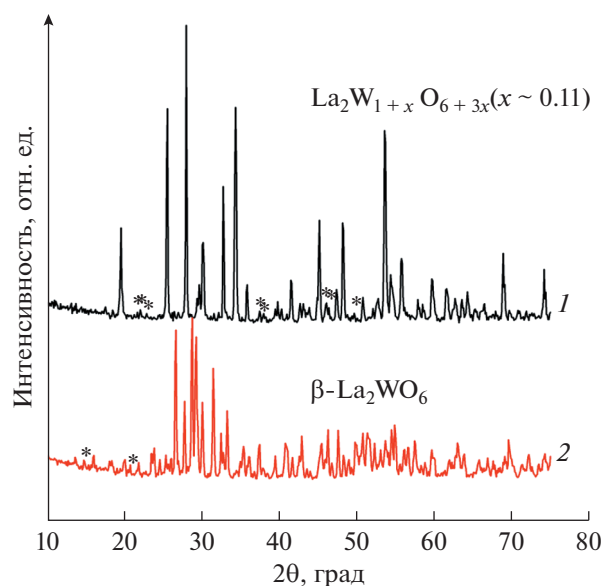


Рис. 3. Данные РФА керамики, синтезированной при 1400°C , 4 ч: 1 – $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) (* – примесь неидентифицированной фазы); 2 – $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ (* – примесь $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF ICDD: 70-1174,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

На рис. 3 представлены результаты отжига спрессованных смесей оксидов при 1400°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 La_2WO_6 в сторону большего содержания 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,

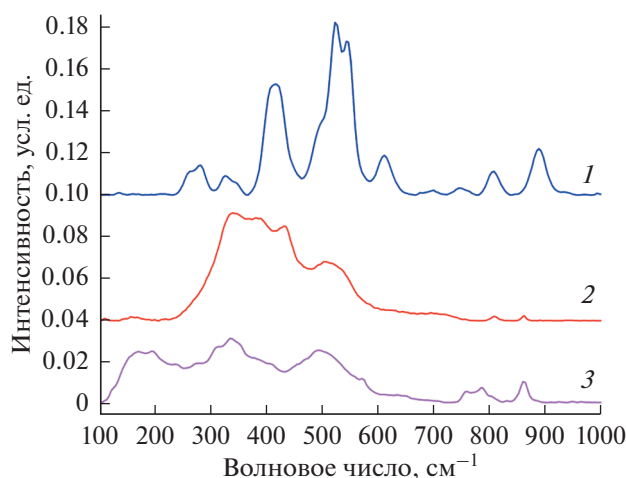


Рис. 4. КР-спектры: 1 – монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), 2 – керамики $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ и 3 – керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$).

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 La_2WO_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 W^{6+} находятся только в WO_6 октаэдрах. Ромбическая $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ фаза ((пр. гр. № 19) $P2_12_12_1$) содержит наряду с октаэдрами WO_6 , также и тетраэдры WO_4 . В литературе приведены Рамановские спектры различных вольфраматов, содержащих WO_6 октаэдры [21–25]. Хотя структурные типы, содержащие WO_6 , отличаются от обсуждаемого (например, ромбоэдрическая в [21]), а в некоторых случаях в структуре присутствуют не только октаэдры, но и тетраэдры (WO_4)²⁻ [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 cm^{-1} принадлежат ассиметричным и симметричным валентным колебаниям мостиковых связей $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ в WO_6 октаэдрах (рис. 4, кривая 1). Полосы в районе 370–470 cm^{-1} являются характеристикой деформационных колебаний связей $g(\text{W}-\text{O})$ октаэдров 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 WO_6 соответствует полосы в районе 370–500 cm^{-1} . Низкочастотные полосы 260, 280, 325–345 cm^{-1} могут принадлежать колебаниям связей $\nu(\text{La}-\text{O})$. Полоса с максимумом 415 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 cm^{-1} , также относящиеся к колебаниям $\nu(\text{La}-\text{O})$ [26–28], и полосы в районе 775 и 830 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 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 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 ~ 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-

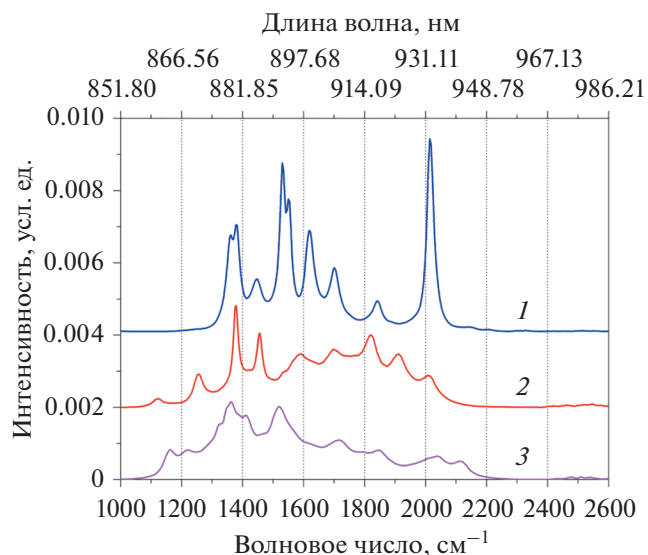


Рис. 5. Спектры люминесценции: 1 – монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), 2 – керамики La_2WO_6 и 3 – керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$).

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 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-

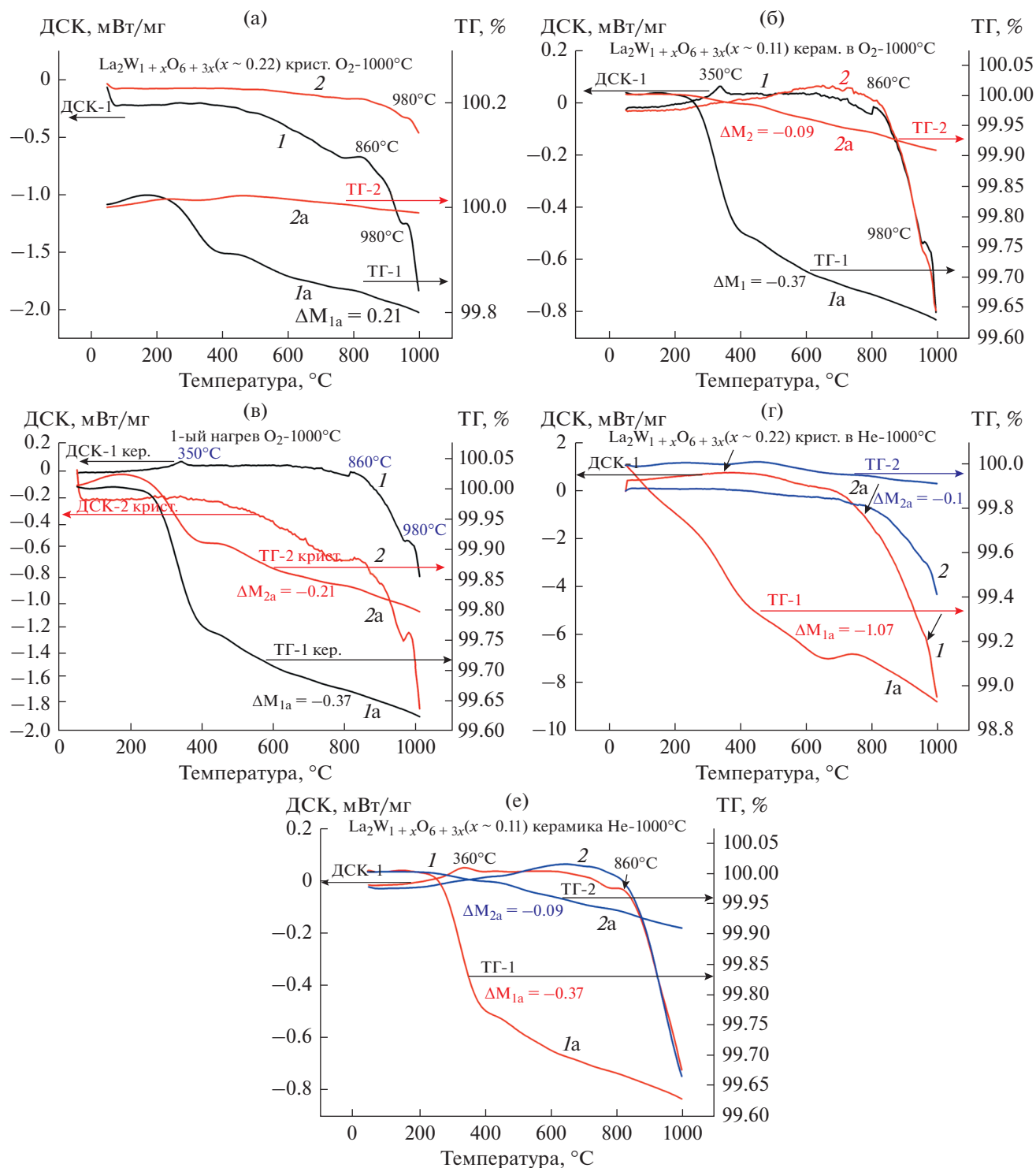


Рис. 6. (а) Монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), дважды нагретый в O_2 . Первый нагрев: I – ДСК-кривая, Ia – ТГ-кривая. Второй нагрев: 2 – ДСК-кривая, $2a$ – ТГ-кривая. (б) $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) керамика, дважды нагретая в O_2 . 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 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 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 He. Первый нагрев: I – ДСК-кривая, Ia – ТГ-кривая. Второй нагрев: 2 – ДСК-кривая, $2a$ – ТГ-кривая.

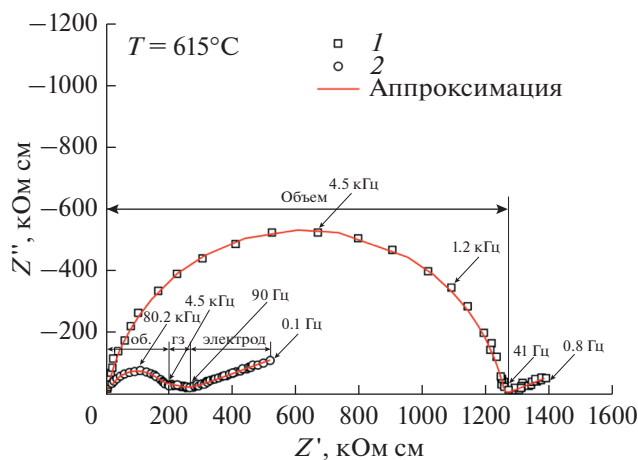


Рис. 7. Импеданс-спектры (1) монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) и (2) керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) при 615°C в сухом воздухе.

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-

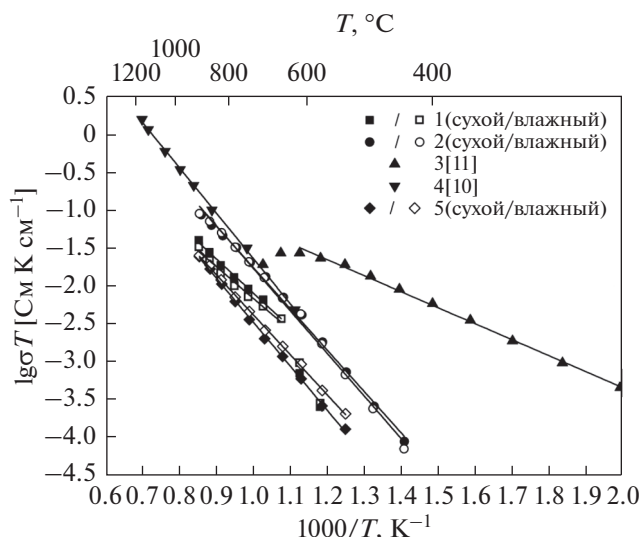


Рис. 8. Зависимость общей проводимости от температуры в сухом (закрытые символы) и влажном воздухе (открытые символы): 1 – монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$); 2 – керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$); 3 – керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) по данным [11], полученным в 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°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 1 проводимости монокристалла (рис. 8, кривая 1) при температурах ниже 600°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 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 La_2WO_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., Ln_2MoO_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- La_2WO_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 La_2WO_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 оксидвольфраматов лантана La_2WO_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 La_2WO_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 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 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., 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 Bi_2WO_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 Bi_2WO_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 H₂ 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 La_2O_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 La_2WO_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.