

УДК 546.65;544.22;548.33;548.1.025;537.635

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БОРАТОВОЛЬФРАМАТОВ LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$, $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$),
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2024 г. В. А. Крутько^{а, *}, М. Г. Комова^а, Р. Д. Светогоров^б,
А. В. Хорошилов^а, Н. Н. Ефимов^а, Е. А. Уголкова^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: kroutko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов синтезированы боратовольфраматы LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) и исследованы методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные кристаллографические параметры уточнены методом порошковой рентгеновской дифракции в двух установках: моноклинной (пр. гр. $P2_1$) и ромбической (пр. гр. $P222$). С помощью ДСК для синтезированных LnBWO_6 зарегистрировано наличие обратимых фазовых переходов первого рода, а также определены температуры и энтальпии фазовых превращений. Показано, что допирование LaBWO_6 ионами Nd^{3+} и Gd^{3+} понижает температуру его фазового перехода $L \rightarrow H$. По экспериментальным данным электронного парамагнитного резонанса определено наличие двух независимых позиций у Gd в структуре $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$.

Ключевые слова: боратовольфраматы, РЗЭ, полиморфизм, ЭПР

DOI: 10.31857/S0044457X24040066, EDN: ZYKEIT

ВВЕДЕНИЕ

Вольфраматы, а также боратовольфраматы, в состав которых входят редкоземельные элементы (РЗЭ), активно изучаются в качестве новых материалов для практического применения [1–16]. Боратовольфрамат LaBWO_6 со структурной формулой $\text{La}(\text{BO}_2)(\text{WO}_4)$ — смешаноанионное, химически и термостойкое соединение, которое вызывает интерес благодаря нелинейно-оптическим свойствам, а также возможности использования в качестве основы для получения функциональных материалов различного назначения, в том числе люминофоров, которые применяются в технологии создания твердотельных источников света — белых светодиодов (WLED) [6–11, 14–16].

У исследователей нет единого мнения относительно структуры LaBWO_6 . По данным авторов [17–19], которые впервые синтезировали это соединение при изучении фазовых равновесий в субсолидусной области системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$,

LaBWO_6 принадлежит семейству LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr, Nd) и кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1$) с параметрами $a = 6.019(2)$, $b = 4.106(1)$, $c = 9.468(4)$ Å, $\beta = 99.71(3)^\circ$, $V = 230.6$ Å³ [18]. Результаты были получены на монокристаллах, выращенных спонтанной кристаллизацией расплава LaBWO_6 , предварительно полученного твердофазным взаимодействием оксидов лантана La_2O_3 , вольфрама WO_3 и борной кислоты H_3BO_3 , взятых в соотношении $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1 : 1 : 2$.

Кристаллы LaBWO_6 , полученные кристаллизацией стекла в системе $50\text{WO}_3\text{—}25\text{La}_2\text{O}_3\text{—}25\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %), а также механохимической активацией аморфного продукта, соответствовали моноклинному LaBWO_6 (JCPDF 057-1075), т.е. кристаллизовались в пр. гр. $P2_1$ [12, 13, 20]. Оптические кристаллы LaBWO_6 , полученные авторами [6] методом раствор-расплавной кристаллизации в системе $\text{LaBWO}_6\text{—}(\text{Li}_2\text{WO}_4/\text{LiF})\text{—B}_2\text{O}_3$, индицированы в орторомбической установке (пр. гр. $P222$) с параметрами $a = 4.1$, $b = 10.34$, $c = 21.71$ Å. Авторы статьи

подтвердили отсутствие центра инверсии в структуре LaBWO_6 , определив значение генерации второй гармоники, равное 0.3 относительно KDP (дигидрофосфат калия, известный кристалл нелинейной оптики). Нелинейность 2- и 3-го порядка у моноклинных кристаллов LaBWO_6 была зафиксирована в работе [7], автор которой в названии статьи указал, что исследуемый в работе кристалл LaBWO_6 моноклинный, а в тексте статьи привел кристаллографические параметры ромбического кристалла (пр. гр. $P222$): $a = 4.1$; $b = 10.34$; $c = 21.71 \text{ \AA}$ со ссылкой на данные [6].

У моноклинного боратомолибдата LaBMoO_6 авторы [21, 22] обнаружили наличие α -(низкотемпературной) и β -(высокотемпературной) полиморфных модификаций. В то же время известен факт изоструктурности моноклинных вольфрамата LaBWO_6 и молибдата LaBMoO_6 [18, 19]. Данные о наличии полиморфизма у моноклинного боратовольфрамата LaBWO_6 в литературе отсутствуют.

Важной характеристикой структуры кристаллических боратовольфраматов LnBWO_6 является количество неэквивалентных кристаллографических позиций редкоземельных (РЗ) ионов, которые могут быть замещены оптически активными РЗ-ионами, проявляющими различные люминесцентные свойства. По данным [18], в структуре LaBWO_6 ион La^{3+} имеет одну кристаллографическую позицию, располагаясь в центре искаженного полиэдра LaO_{10} (девять расстояний $\text{La}-\text{O}$ лежат в интервале 2.27–2.80 $\text{\AA}$, а одно расстояние $\text{La}-\text{O}$ равно 3.01 $\text{\AA}$). Если предположить, что семейство боратовольфраматов LnBWO_6 образуется только с ионами $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , то при низком уровне легирования/допирования LaBWO_6 ионами Pr^{3+} или Nd^{3+} образуется твердый раствор замещения, а кристаллографических позиций у ионов-допантов в структуре таких LaBWO_6 : Pr^{3+} (Nd^{3+}) не может быть более одной.

Ранее нами [9] было показано, что кривая затухания люминесценции уровня $^4\text{F}_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в поликристаллическом $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ (с концентрацией $\text{Nd} = 0.1 \text{ ат. \%}$ относительно ионов La^{3+}) аппроксимируется моноэкспоненциальной функцией, что указывает на люминесценцию одного примесного оптического центра ионов Nd^{3+} , которые замещают ионы основы (La^{3+}). Допирование матрицы LaBWO_6 ионами Eu^{3+} привело к появлению двух центров люминесценции в моноклинных $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$), изоструктурных боратовольфрамату LaBWO_6 (№ 35-0261 ICDD), синтезированному авторами [17]. Кинетика затухания люминесценции ионов

Eu^{3+} в $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$ была аппроксимирована суммой двух экспоненциальных функций с близкими значениями радиационного времени жизни [9]. По данным [8], соединения LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$), легированные ионами Sm^{3+} , изоструктурны LaBWO_6 (№ 057-1075, JCPDS), т.е. кристаллизуются в моноклинной пр. гр. $P2_1$, как и LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Таким образом, семейство моноклинных LnBWO_6 прирастает членами изоструктурных соединений до Gd и далее по ряду РЗЭ, что находится в противоречии с данными [17, 19].

Цель настоящей работы – определение кристаллической структуры и кристаллографических параметров боратовольфраматов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), а также количества кристаллографических позиций у гадолиния в структуре $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$. Синтез LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили золь-гель методом Печини, преимущество которого для получения LnBWO_6 было показано на основании анализа спектральных свойств $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ [9].

Важно было исследовать термические свойства синтезированных боратовольфраматов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) с целью установления у них возможного наличия полиморфных фазовых превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез боратовольфраматов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили методом Печини с лимонной кислотой и маннитом с последующим отжигом интермедиатов. Исходными реактивами служили нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), ацетат гадолиния $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), Nd_2O_3 (ос. ч.), HNO_3 (х. ч.), борная кислота H_3BO_3 (х. ч.), вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а), лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ос. ч.), маннит $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (ч. д. а.). Для компенсации потерь бора при высокотемпературном отжиге добавляли 10%-ный избыток H_3BO_3 . Оксид Nd_2O_3 растворяли при нагревании в минимальном количестве HNO_3 (~1 : 1), а нитрат лантана и ацетат гадолиния – в воде при нагревании и перемешивании на магнитной мешалке, в полученный раствор добавляли лимонную кислоту. В другом стакане растворяли вольфрамат аммония, туда же добавляли борную кислоту и рассчитанное количество лимонной кислоты. Растворы сливали и к полученной смеси добавляли маннит для получения пластичной массы. Мольные отношения металла к лимонной кислоте и лимонной кислоты

к манниту были аналогичны использованному для золь-гель синтеза Ln_3BWO_9 [5]. Полученную таким образом смесь упаривали при перемешивании при 80°C в течение 2 ч. Затем раствор переносили в фарфоровую чашку и выдерживали при 140°C в течение 2 ч. В результате получали вязкий пенистый гель коричневого цвета. Температуру повышали до 300°C и поддерживали в течение 3 ч, что приводило к образованию черной пластичной массы. По окончании процесса полимеризации температуру прекурсора повышали до 700°C . Полученный таким образом порошок перетирали и отжигали при температурах 700, 800 и 950°C с выдержкой при каждой температуре в течение 3 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) промежуточных и конечных продуктов реакции проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение, интервал углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$, шаг сканирования 0.0133°) и базы кристаллографических данных ICDD PDF2.

Уточнение кристаллографических параметров LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на экспериментальной станции Белок/РСА синхротрона “КИСИ-Курчатов” [23]. Для измерения дифракционных картин использовали монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0.75 \text{ \AA}$, сфокусированное на образце размером до $400 \times 400 \text{ мкм}^2$. Измерения проводили в геометрии Дебая–Шеррера (на просвет), образец помещали в криопетлю размером 300 мкм и в процессе измерения вращали вокруг горизонтальной оси, что позволило провести усреднение дифрактограмм по ориентациям образца. Регистрацию дифракционных картин осуществляли 2D-детектором Rayonix SX165, расположенным на расстоянии 150 мм от образца под углом 29.5° к пучку синхротронного излучения. Время экспозиции составляло 5 мин. Полученные двумерные дифрактограммы интегрировали к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием программы Dionis [24]. Калибровку угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов выполняли путем измерения поликристаллического стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a). Уточнение кристаллографических параметров образцов проводили с помощью анализа дифрактограмм по методу Ритвельда с использованием программы Jana2006 [25].

Термический анализ синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) осуществляли

в интервале температур $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch. Калибровку по температуре и чувствительности проводили путем измерения плавления стандартных образцов металлов в PtRh20-тиглях объемом 85 мкл с крышкой и вкладышем из Al_2O_3 в среде аргона марки 5.5 со скоростью 10 град/мин. По результатам калибровки погрешности составили $\pm 0.5 \text{ K}$ по температуре и не более 2.8% по изменению энтальпии. В процессе измерений в качестве сравнения использовали пустой PtRh20-тигель с крышкой.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ регистрировали на радиоспектрометре Elexsys E-680X фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота $\sim 9.8 \text{ ГГц}$) при комнатной температуре, амплитуда модуляции 5 Гс, мощность СВЧ-излучения 2 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА и уточнение кристаллографических параметров LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$)

Поскольку существует два мнения относительно структуры LaBWO_6 , уточнение кристаллографических параметров синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили в двух установках: моноклинной (пр. гр. $P2_1$ [18]) и ромбической (пр. гр. $P222$ [6]).

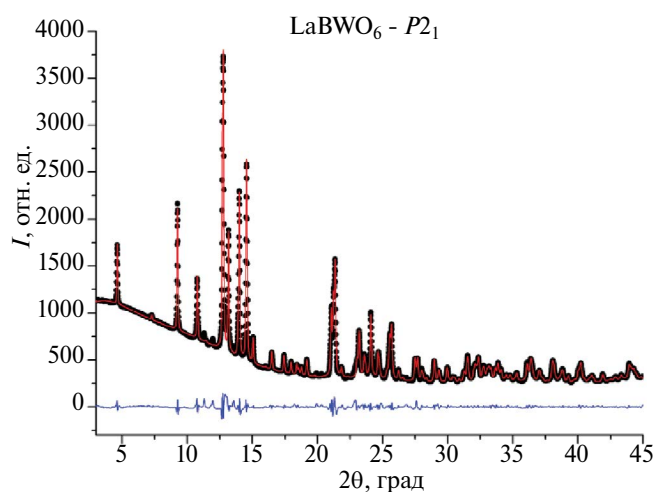


Рис. 1. Дифрактограммы LaBWO_6 : экспериментальная (черные точки), расчетная (красная линия, огибающая экспериментальные точки, получена в моноклинной установке, пр. гр. $P2_1$ [18]) и разница экспериментальной и расчетной дифрактограмм (синяя кривая).

Все рефлексы на рентгенограммах синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) соответствовали моноклинному LaBWO_6 (№ 57-1075, JCPDF, пр. гр. $P2_1$), поэтому сначала уточнение кристаллографических параметров LnBWO_6 было проведено в пр. гр. $P2_1$ (№ 2) при использовании данных моноклинного LaBWO_6 [18]. В этом случае несколько рефлексов не удалось описать расчетной кривой (рис. 1). Кристаллографические параметры и индексы Миллера, опубликованные в [6] для орторомбического LaBWO_6 (пр. гр. $P222$), позволили индентифицировать все рефлексы на рентгенограммах LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), синтезированных методом Печини (рис. 2, 3).

Результаты уточнения приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показал, что уточнение в орторомбической системе (пр. гр. $P222$) предпочтительнее. Параметры полученных соединений LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), уточненные в пр. гр. $P222$, приведены в табл. 2 вместе с данными [6] для LaBWO_6 .

Допирование матрицы LaBWO_6 ионами Nd^{3+} приводит к небольшому уменьшению объема ячейки. Это связано с тем, что ионы Nd^{3+} , имеющие, по данным [26], несколько меньшие размеры по сравнению с размерами La^{3+} (1.27 Å для La в LaO_{10}), встраиваются в структуру, замещая лантан. В то же время объем ячейки $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ (920.4 Å³) больше по сравнению с объемом недопированного LaBWO_6 (917.48 Å³), хотя радиус иона Gd^{3+} в координационном

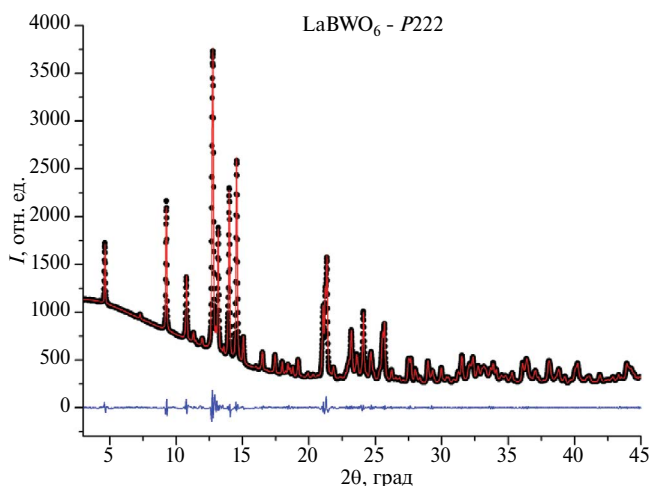


Рис. 2. Дифрактограммы LaBWO_6 : экспериментальная (черные точки), расчетная (красная линия, получена в ромбической установке, пр. гр. $P222$ [6]) и разница экспериментальной и расчетной дифрактограмм (синяя горизонтальная линия).

полиэдре LnO_{10} меньше, чем Nd^{3+} в той же координации. По-видимому, в случае допирования LaBWO_6 ионами Gd^{3+} образуется твердый раствор внедрения.

Термические свойства LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$)

Авторы [21] обнаружили наличие обратимого фазового перехода первого порядка у кристаллов моноклинного боратомолибдата $\text{LaBO}_2\text{MoO}_4$ (пр. гр. $P2_1$),

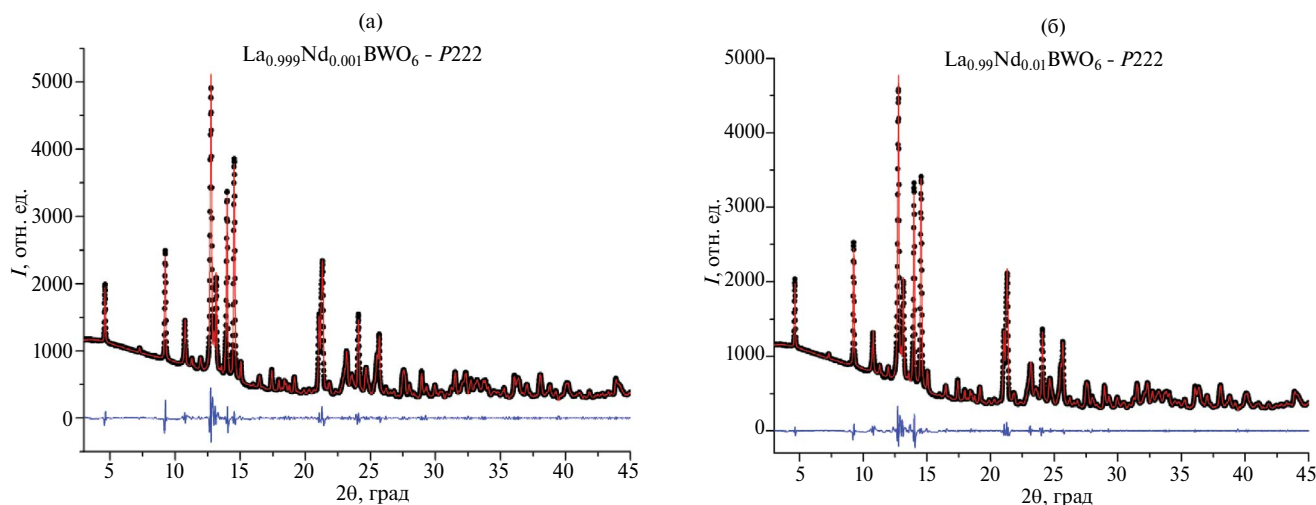


Рис. 3. Результаты описания экспериментальных дифрактограмм LnBWO_6 в орторомбической установке (пр. гр. $P222$ [6]): $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ (а) и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ (б). Дифрактограммы: экспериментальные (черные точки), расчетные (красные линии) и разница экспериментальных и расчетных дифрактограмм (синие горизонтальные линии).

температура которого зависит от тепловой предыстории образца. По данным авторов, если образец длительное время находился при комнатной температуре, зафиксировать термические эффекты полиморфных переходов не удастся из-за низкой скорости фазовых превращений. Пытаясь обнаружить подобные эффекты, мы повторили описанный авторами [21] эксперимент для синтезированных вольфрамов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), используя циклический нагрев и охлаждение образцов.

Цикл 1: термостатирование при 30°C (10 мин) → нагрев до 1000°C со скоростью 10 град/мин → охлаждение до 200°C со скоростью 10 град/мин. Циклы 2 и 3: нагрев до 950°C со скоростью 10 град/мин → термостатирование при 950°C в течение 20 мин → охлаждение до 200°C со скоростью 10 град/мин.

Полученные данные ДСК для LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) различаются. Для недопированного LaBWO_6 температуры эндотермического эффекта, связанного с перестройкой низкотемпературной фазы (L-) в высокотемпературную (H-), и обратный экзотермический эффект фазового перехода H- → L- при охлаждении были зафиксированы во всех трех термоциклах (рис. 4). Температуры переходов L- → H- лежат в интервале $(945.3\text{--}935.7) \pm 0.5^\circ\text{C}$, а температуры обратных переходов H- → L- с переохлаждением — в интервале $(892.2\text{--}871.1) \pm 0.5^\circ\text{C}$ в зависимости от тепловой предыстории образца.

У $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, допированного неодимом, температуры фазовых переходов были зафиксированы уже в первом цикле нагрева–охлаждения (рис. 5, табл. 3), в то время как у $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$, допированного гадолинием, экзоэффект перестройки H- → L- удалось зафиксировать

Таблица 1. Кристаллографические параметры LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), полученные в результате уточнения экспериментальных данных в двух системах (моноклинной и орторомбической)

Структура, пр. гр.	Ln в LnBWO_6	La	$\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$	$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$
Моноклинная, $P2_1$ [18]	a , Å	5.9992(2)	6.0053(3)	6.0071(3)
	b , Å	4.1092(1)	4.1094(2)	4.1101(2)
	c , Å	9.4424(3)	9.4581(4)	9.4514(4)
	β , град	99.615(2)	99.605(3)	99.533(3)
	V , Å ³	229.50(1)	230.14(2)	230.13(2)
	R_p	1.89	3.14	2.89
	R_{wp}	3.03	5.11	4.51
Орторомбическая, $P222$ [6]	a , Å	4.10734(7)	4.10432(6)	4.10903(9)
	b , Å	10.3057(2)	10.3127(2)	10.3257(5)
	c , Å	21.6750(3)	21.6732(3)	21.6929(4)
	V , Å ³	917.48(2)	917.36(2)	920.40(5)
	R_p	1.02	1.79	1.49
	R_{wp}	1.81	3.16	2.58

Таблица 2. Кристаллографические параметры LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$; $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), полученные при уточнении в орторомбической установке, пр. гр. $P222$ [6]

Ln в LnBWO_6	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	Источник
La	4.1	10.34	21.71	—	[6]
La	4.10734(7)	10.3057(2)	21.6750(3)	917.48(2)	Наши данные
$\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$	4.10432(6)	10.3127(2)	21.6732(3)	917.36(2)	»
$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$	4.10903(9)	10.3257(5)	21.6929(4)	920.40(5)	»

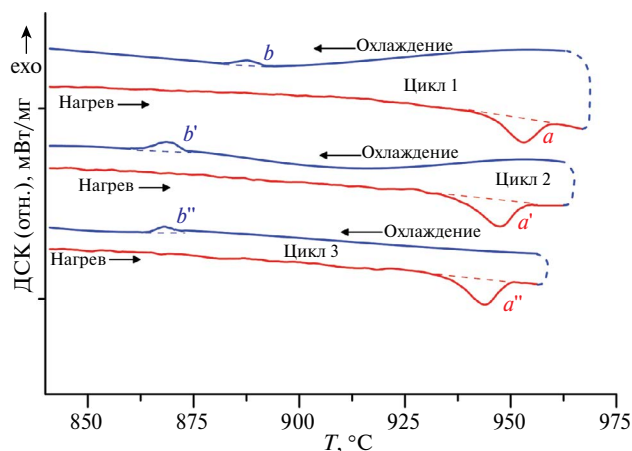


Рис. 4. Кривые ДСК LaBWO_6 , полученного золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов при 950°C .

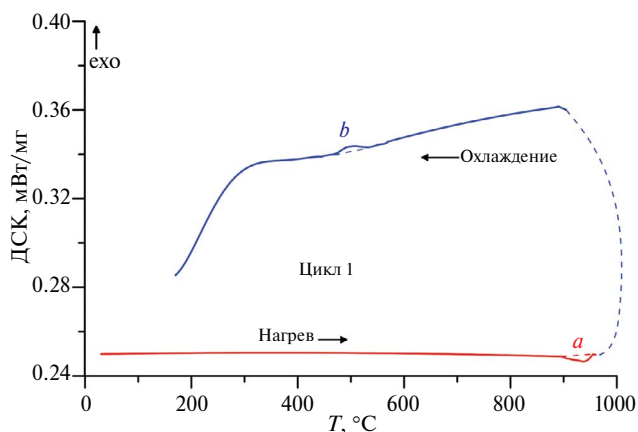


Рис. 5. Кривая ДСК $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, синтезированного методом Печини с последующим отжигом интермедиатов при 950°C .

только во втором цикле после предварительного термостатирования образца в течение 20 мин при 950°C и со значительным переохлаждением ($T_{\text{on2}} = 553.4 \pm 0.5^\circ\text{C}$) (рис. 6, табл. 3).

Обнаруженные тепловые эффекты на кривых ДСК синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) указывают на наличие у исследованных соединений обратимых фазовых переходов первого рода. Их температуры и энтальпии приведены в табл. 3. Добавление допантов (Nd и Gd) понижает температуру фазового перехода $\text{L} \rightarrow \text{H}$ - боратовольфрамата LaBWO_6 . Процесс перехода $\text{H} \rightarrow \text{L}$ имеет более низкую скорость, чем переход из низко- (L -) в высокотемпературную (H -) фазу. На примере LaBWO_6 показано, что термостатирование при высокой температуре ускоряет процесс перестройки одной фазы в другую.

*Определение количества позиций у Gd
в структуре боратовольфрамата
 $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$*

В данной работе количество позиций у Gd в структуре синтезированного методом Печини

$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ определено при использовании экспериментальных спектров ЭПР этого соединения (рис. 7).

Известно, что экспериментальные спектры ЭПР комплексных соединений трехвалентного гадолиния отличаются большим разнообразием. Единственный способ интерпретировать такие спектры – это симулировать теоретический спектр с определенным набором параметров спинового гамильтониана (СГ), являющегося разложением кристаллического поля по мультиполям, и добиться его согласия с экспериментальным. Именно этот способ использовали для определения количества позиций у Gd в $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$.

При симуляции спектров ЭПР координационных соединений высокоспиновых ионов необходимо учитывать влияние членов разложения кристаллического поля более высоких порядков, чем второй. Так, для элементов с $S \geq 2$ (Mn^{+2} , Fe^{+3}) нужно включать члены разложения четвертой степени, а для $S \geq 3$ (Gd^{+3}) – четвертой и шестой степени одновременно.

Таблица 3. Температуры фазовых переходов (T_{on}) LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) и их энтальпии (ΔH) по данным ДСК

Ln в LnBWO_6	T_{on1} эндоэффекта, $^\circ\text{C}$	ΔH_1 ($\text{L} \rightarrow \text{H}$ -), Дж/г	T_{on2} экзоэффекта, $^\circ\text{C}$	ΔH_2 ($\text{H} \rightarrow \text{L}$ -), Дж/г
La	940.0 ± 0.5	-0.724 ± 0.020	873.0 ± 0.5	0.0540 ± 0.0015
$\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$	902.8 ± 0.5	-0.814 ± 0.023	553.4 ± 0.5	0.4029 ± 0.0113
$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$	897.2 ± 0.5	-0.756 ± 0.021	672.5 ± 0.5	0.2926 ± 0.0082

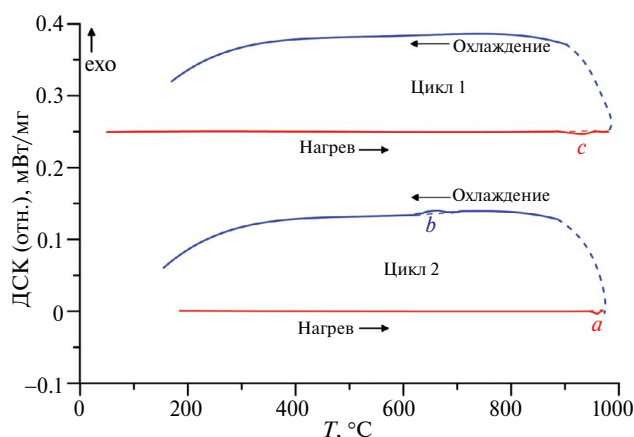


Рис. 6. Кривые ДСК $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$, полученного золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов при 950°C .

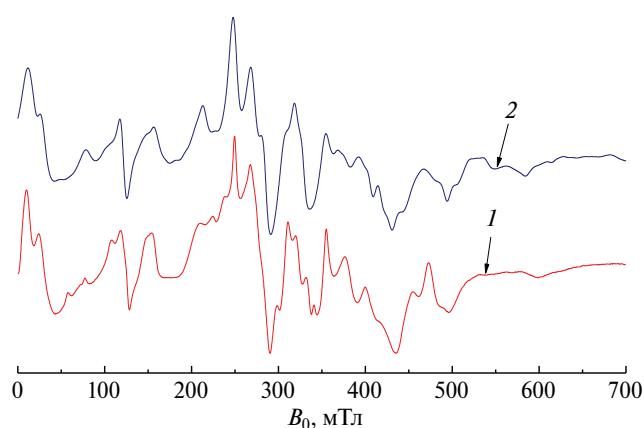


Рис. 7. Спектр ЭПР: экспериментальный (1), симуляция (2) с параметрами спинового гамильтониана, полученными из уравнения (3), приведенными в табл. 4.

В общем виде СГ высокоспинового иона в S -состоянии в неизотропной среде можно записать следующим образом:

$$H = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + S_z H_z) + \sum_{k,q} B_k^q O_k^q, \quad (1)$$

где O_k^q — эквивалентные спиновые операторы Стивенса, B_k^q — параметры Стивенса, описывающие разложение кристаллического поля по мультиполям.

Поскольку общее количество членов в СГ (1) очень велико, обычно изучают спектр ЭПР монокристалла в различных ориентациях. Если соединение достаточно простое (оксид, хлорид), то основными членами в разложении являются кубические поля с небольшими искажениями более низкой симметрии. В случае координационных соединений высокоспинового иона с более сложной структурой обычно считают, что основной вклад в кристаллическое поле вносят операторы Стивенса второго порядка ($D = 3B_2^0$, $E = B_2^2$). Однако

возможные вклады четвертого и шестого порядка, даже очень небольшие, оказывают существенное влияние на форму спектра ЭПР. Поэтому одновременно решали две задачи: учесть члены четвертого и шестого порядка и по возможности сократить их количество.

Для этого было сделано два упрощающих предположения. Во-первых, принято, что одна из главных осей тензора второго порядка одновременно является осью четвертого и шестого порядка, во-вторых, если есть кубическое окружение высокоспинового иона, то ось Z тензора второго порядка может совпадать либо с осью куба четвертого порядка, либо с осью третьего порядка, совпадающей с большой диагональю куба. Два СГ (2), приведенные ниже, соответствуют кубическому полю лигандов для различного расположения системы координат относительно куба:

$$H_4 = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4)$$

или

$$H_3 = b_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + b_6(O_6^0 - \frac{35}{\sqrt{8}}O_6^3 + \frac{77}{8}O_6^6). \quad (2)$$

Верхний СГ соответствует потенциалу кубического поля, когда ось Z проходит через центры противоположных граней куба, нижний — когда ось Z проходит через большую диагональ куба [27].

Если имеются вклады более низкой симметрии, то направление оси Z имеет значение.

Таким образом, СГ (1) модифицируется в уравнение (3):

$$H = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + S_z H_z) + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + H_{3,4}. \quad (3)$$

Таблица 4. Наилучшие параметры спинового гамильтониана, полученные из уравнения (3) для двух ионов Gd^{3+} в различном окружении при симуляции спектра ЭПР $La_{0.09}Gd_{0.01}BWO_6$

N	C	g	D	E	B_4^0	B_6^0	B_4
			см ⁻¹				
1	50%	1.995	0.08082	0.01123	2.07×10^{-6}	1.06×10^{-8}	1.01×10^{-5}
2	50%	1.995	0.05594	0.00571	8.0×10^{-6}	3.0×10^{-7}	0

Таблица 5. Информация по структуре $LaBWO_6$, допированного или содопированного РЗ-ионами, по данным ряда авторов

Состав образца, допант и его концентрация в $LaBWO_6$	Структура, пр. гр.	Количество экзпонт или позиций у допанта	Источник
$La_{0.999}Nd_{0.001}BWO_6$ $LaBWO_6$: Nd (0.1 ат. %)	Моноклинная, $P2_1$	1	[9]
$LaBWO_6$: xSm (x = 0.005–0.05)	Моноклинная, $P2_1$	1 или 2*	[8]
$La_{1-x}Eu_xBWO_6$ (x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25)	Моноклинная, $P2_1$	2	[16]
$La_{0.99}Gd_{0.01}BWO_6$ $LaBWO_6$: Gd (1 ат. %)	Орторомбическая, $P222$	2	Наши данные
$LaBWO_6$: Sm, Dy	Орторомбическая, $P222$	1	[14]
$LaBWO_6$: Tb, Eu	Орторомбическая, $P222$	1	[10]

* В зависимости от концентрации допанта.

Спектр ЭПР $La_{0.09}Gd_{0.01}BWO_6$ является суммой спектров двух центров со спином $S = 7/2$ в различном окружении описываемых СГ (3).

Параметры комплексов находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами путем минимизации функционала ошибки:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N,$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H ; Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H ; N – число точек.

СГ (3) был приведен к диагональному виду численно. Расчеты резонансных полей СГ (3) для построения теоретического спектра проводили с помощью метода Белфорда [28]. Параметры кристаллического поля и концентрации центров в различном окружении, соответствующие наилучшему приближению симулированного спектра к экспериментальному, приведены в табл. 4.

Полученные в работе результаты по количеству позиций гадолиния в структуре $La_{0.99}Gd_{0.01}BWO_6$ приведены в табл. 5 вместе с данными других авторов по количеству позиций, занятых допантами Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy в структуре допированных $LnBWO_6$. Результаты этих авторов были получены по кинетике затухания люминесценции активных ионов в матрице $LaBWO_6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов синтезированы боратовольфраматы $LnBWO_6$ ($Ln = La, La_{0.999}Nd_{0.001}$ и $La_{0.99}Gd_{0.01}$), кристаллографические параметры которых уточнены в моноклинной (пр. гр. $P2_1$) и орторомбической (пр. гр. $P222$) установках. Полученные результаты указывают, что синтезированные соединения $LnBWO_6$ имеют орторомбическую структуру. Впервые методом ДСК зарегистрированы температуры и энтальпии обратимых фазовых переходов у боратовольфрамов $LnBWO_6$ ($Ln = La_{0.999}Nd_{0.001}$ и $La_{0.99}Gd_{0.01}$). Показано,

что допирование ионами Nd^{3+} и Gd^{3+} матрицы LaBWO_6 понижает температуру перехода $\text{L} \rightarrow \text{H}$. При использовании ЭПР-спектра $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ определено наличие двух независимых позиций у гадолиния в структуре этого соединения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при бюджетном финансировании (номер госрегистрации 1021071612854-0-1.4.2).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и УНУ Курчатовский источник синхротронного излучения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu-Ling Li, Xiao-Yu Yue, Wen-Jing Zhang et al.* // Chin. Phys. B. 2021. V. 30. P. 916.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/abf916>
2. *Dai J., Zhao D., Zhang R.J. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. P. 891.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161973>
3. *Jin X.Y., Xie Y., Tang R. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. P. 899.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162739>
4. *Flavián D., Nagl J., Hayashida S. et al.* // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. P. 174406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.174406>
5. *Крутько В.А., Комова М.Г., Поминова Д.В.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1210.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X1811009X>
6. *Sun C.X., Lin Z.B., Zhang L.Z. et al.* // Chin. J. Struct. Chem. 2013. V. 32. P. 1088.
<https://www.researchgate.net/publication/283843691>
7. *Kaminskii A.A.* // Quantum Electronics. 2019. V. 49. P. 377.
<https://doi.org/10.1070/QEL16980>
8. *Xiong F.B., Chen H., Lin H.F. et al.* // J. Lumin. 2019. V. 209. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.034>
9. *Крутько В.А., Комова М.Г., Поминова Д.В. и др.* // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 9.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23090087>
10. *Li B., Huang X., Guo H. et al.* // Dyes and Pigments. 2018. V. 150. P. 67.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.003>
11. *Xiong F.B., Lin H.F., Ma Z. et al.* // Opt. Mater. 2017. V. 66. P. 474.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.002>
12. *Gancheva M., Aleksandrov L., Iordanova R. et al.* // J. Chem. Technol. Metallurgy. 2015. V. 50. P. 467.
13. *Aleksandrov L., Komatsu T., Shinozaki K. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 429. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.004>
14. *Zhu D., Mu Z.* // Displays. 2014. V. 35. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2014.09.005>
15. *Aleksandrov L., Iordanova R., Dimitriev Y. et al.* // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1366.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.031>
16. *Huang Y., Seo H.J.* // Mater. Lett. 2012. V. 84. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.051>
17. *Джурицкий Б.Ф., Резник Е.М., Тананаев И.В.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 11. С. 2981.
18. *Палкина К.К., Сайфуддинов В.З., Кузнецов В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 5. С. 1193.
19. *Джурицкий Б.Ф., Лысанова Г.В.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 12. С. 2065.
20. *Aleksandrov L., Komatsu T., Iordanova R. et al.* // Opt. Mater. 2011. V. 34. P. 201.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.002>
21. *Becker P., van der Wolf B., Bohatý L. et al.* // Laser Phys. Lett. 2008. V. 5. P. 737.
<https://doi.org/10.1002/lapl.200810056>
22. *Zhao W., Zhang L., Wang G. et al.* // Opt. Mater. 2009. V. 31. P. 849.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.09.010>
23. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
24. *Светогоров Р.Д.* // Авторское свидетельство о государственной регистрации права № 2018660965.
25. *Petricicek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
26. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
27. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.; Т. 2. 349 с.
28. *Iford G.G., Belford R.L., Burkhaven J.F.* // J. Magn. Reson. 1973. V. 11. P. 251.

**FEATURES OF THE STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES
OF LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{Ln}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$, $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$)
SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD**

**V. A. Krut'ko^a, M. G. Komova^a, R. D. Svetogorov^b, A. V. Khoroshilov^a,
N. N. Efimov^a, E. A. Ugolkova^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^b*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

**e-mail: kroutko@igic.ras.ru*

Borate tungstates LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$, $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) were synthesized by the Pechini method with subsequent annealing of intermediates. They were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and DSC methods. Crystallographic parameters of synthesized LnBWO_6 were refined by powder X-ray diffraction in two systems: monoclinic, space group P2_1 , and orthorhombic, space group P222 . The presence of reversible first-order phase transitions in synthesized LnBWO_6 was detected using the DSC method, and the temperatures and enthalpies of phase transformations were determined. It has been shown that Nd^{3+} and Gd^{3+} dopants lowers the L- $\rightarrow$ H-phase transition temperature of LaBWO_6 . According to experimental electron paramagnetic resonance (EPR) data gadolinium has two independent positions in the $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ structure.

Keywords: REE borate tungstates, polymorphism, EPR