



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ
Катедра Неорганична химия

Мартин Кръстев Недялков

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА
ЛАНТАНОИДНИТЕ ЙОНИ ВЪРХУ НЯКОИ
ФИЗИЧНИ СВОЙСТВА НА ВОЛФРАМАТИ ОТ
ТИПА MW_2O_8 (M= Zr, Hf)**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на
образователната и научна степен “доктор”
професионално направление 4.2 Химически науки
(Неорганична химия)

София, 2023

Дисертацията съдържа 75 страници, включени са 41 фигури, 1 схема, 4 таблици. Цитирани са 78 литературни източника. Част от резултатите на дисертационния труд са публикувани в две научни публикации. Дисертацията е обсъдена и насочена за защита на заседание на Катедрения съвет на катедрата по Неорганична химия към Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“, състоял се на 30.01.2023 г.

Научни ръководители: проф. д-р Мария Миланова, доц. д-р Мартин Цветков

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 2023 г. от часа в зала..... на Факултета по химия и фармация, Софийски университет, бул. Дж. Баучер №1.

СЪДЪРЖАНИЕ	стр.
Увод	4
I. Синтетична процедура	7
II. Твърди разтвори на основа на ZrW_2O_8, модифициран с Eu^{3+} и Tb^{3+}	8
II.1. Фазова еднородност на пробите	9
II.2. Фазов преход $\alpha-ZrW_2O_8 \rightarrow \beta-ZrW_2O_8$	13
II.3. Степен на подреденост на WO_4 -тетраедри в зависимост от температурата	14
II.4. Коефициенти на термично разширение (КТР)	15
II.5. Изменение на параметъра на елементарната клетка	17
II.6. Енергия на забранената зона	18
II. 7. Изводи	19
III. Твърди разтвори $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$ ($Ln = Eu, Tm, Lu$)	19
III.1. Охарактеризиране на $\alpha-HfW_2O_8$ и $\beta-HfW_2O_8$ чрез рентгенофазов анализ	19
III.2. Разтворимост на лантаноидните йони в $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_{8-x/2}$	20
III.3. Охарактеризиране чрез Раманова и ИЧ спектроскопия	21
III.4. Морфология на пробите, охарактеризирани чрез SEM и TEM	24
III.5. Фазов преход, обратимост, коефициенти на термично разширение на чистия HfW_2O_8 и на твърдите разтвори $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_{8-x/2}$	26
III.6. UV-Vis абсорбция на твърдите разтвори. Енергия на забранената зона	31
III.7. Изводи	33
IV. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ	33
V. ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА	35
VI. ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ	36
VI.1. Публикации, свързани с дисертационния труд	36
VI.2. Доклади по темата на дисертационния труд, представени на научни форуми	36

УВОД

През последните две десетилетия материалите с отрицателен коефициент на температурно разширение се превърнаха в интензивно изследвана област. Първоначалното откриване на материали, показващи **отрицателен коефициент на температурно разширение** в голям температурен диапазон, съчетано с изясняване на механизма, определящ това необичайно свойство, е последвано от прогнози, че тези материали ще намерят приложение в различни **композитни материали**. Тези прогнози правят материалите с отрицателен коефициент на термично разширение привлекателни за науката и практиката. В същото време в съвременните приложения на материалите се изискват много специфични свойства, сред които проводимост, магнитни и оптични свойства, твърдост, пластичност и др., а това от своя страна може да затрудни направата им с нулево или близко до нулата термично разширение. В такива случаи използването на **композити** е алтернатива, която може да позволи запазване на свойствата на желания материал, като се подобряват нежеланите свойства и се придобиват нови. Материалите с отрицателно термично разширение могат теоретично да се използват за намаляване или компенсиране на разширяването чрез получаване на композити с контролирано термично разширение.

Потенциалните **приложения на материалите** с отрицателен коефициент на температурно разширение в композити с контролирано термично разширение варират от покрития за оптични влакна и електроника до пломби за зъби. При разширяване на пътни настилки, железопътни коловози, мостове или тънки слоеве, несъответствията в термичното разширение на компонентите на обектите са предизвикателство при конструирането им. Прецизното позициониране е от решаващо значение за електронни устройства, а нанотехнологиите повишават контрола, необходим за тяхното функциониране.

Получаването на висококачествени композити поставя редица **предизвикателства**. Съществуват ограничения за приложението на различните материали като едно от тях е свързано с използването на преходни метали, което увеличава себестойността на материалите. Установени са проблеми, засягащи стабилността на материалите в условията на обработката им, както и несъвместимост с други композитни компоненти. Тези предизвикателства се превръщат в области на активно изследване и усилията са насочени към откриването на нови материали, подобряване свойствата на съществуващите, модифициране с цел постигане на

съвместимост и създаване на условия за обработка и образуване на хомогенни композити.

Изследванията върху **модифицирането на материали с лантаноидни йони** с цел подобряване на техните свойства е една от научните насоки, по които се работи в последните години в Лабораторията по химия на редкоземните елементи. Проведените в последните години изследвания върху модифицирането на титанов диоксид, цинк-никелови шпинели, както и на смесено-метални оксиди с перовскитна структура, категорично показват влиянието на лантаноидните йони върху свойствата на модифицираните материали. Работата върху модифицирането на циркониев и хафниеви волфрамати с някои лантаноидни йони може да се разглежда като продължение на тези изследвания. От друга страна, литературният преглед показва, че именно модифицирането на тези волфрамати е един от начините да се контролират техните свойства и да се понижи техният отрицателен коефициент на температурно разширение и по този начин да се улесни потенциалното им приложение, например в композитни материали. Хидротермалният метод за синтез на тези съединения, индивидуални и модифицирани с лантаноидни йони, е приложен в съчетание с инструментални методи за охарактеризиране и установяване на измененията във физичните им свойства.

Част от изследванията по дисертационния труд са проведени в рамките на Договор № ДМ19/5 от 20.12.2017 г., финансиран от Фонд „Научни изследвания“.

Литературният преглед в областта на дисертационното изследване показва:

(i) Значимостта на циркониевия и хафниеви волфрамати и техните свойства за практическото им приложение при получаване на материали с незначително термично разширение или нисък отрицателен КТР.

(ii) Измененията на основни характеристики и свойства на тези съединения, а именно на параметъра на елементарната клетка, температурата на фазовия преход, коефициента на термично разширение, като резултат от модифициране с различни йони.

(iii) Ограничени изследвания върху модифицирането на циркониевия и хафниеви волфрамати, главно с малък брой три- и четири- зарядни йони, поради трудности при подбора на йони за заместване на четиризарядните йони (Zr^{4+}/Hf^{4+}) и шест-зарядния (W^{6+}) йон.

(iv) Ограничени изследвания върху модифицирането на циркониевия и хафниеви волфрамати с лантаноидни йони.

(v) Значително по-интензивни изследвания на циркониевия волфрамат и по-ограничени изследвания на хафниеви волфрамат, като различия в поведението на двата волфрамата са установени главно при изследвания върху влиянието на налягането върху свойствата им.

(vi) Изследванията, свързани с коефициента на термично разширение на модифицирани хафниев и циркониев волфрамат, получени по хидротермален метод, са ограничени или липсват такива.

Литературният преглед и оценката на прилаганите в литературата методи за синтез показваха предимствата на хидротермалния метод за синтез и модифициране на изследваните волфрамати, а именно възможности за контрол на дозиране на модифициращия йон, характерни за мокрите методи, а от друга страна възможност за калциниране на пробите при значително по-ниска температура от твърдофазния синтез.

На основа на литературния преглед беше поставена **целта** на дисертационния труд, а именно да се установят измененията на структурата и някои физични свойства на циркониев и хафниев волфрамат, MW_2O_8 ($M = Zr, Hf$) в резултат на модифицирането им с лантаноидни йони.

За постигане на тази цел са поставени и изпълнени следните **задачи**:

1. Синтез на прахови образци от ZrW_2O_8 и HfW_2O_8 , чисти и модифицирани с лантаноидни йони ($Ln = Eu, Tb, Tm, Lu$) чрез хидротермален метод.

2. Охарактеризиране на получените проби чрез набор от инструментални методи, сред които високотемпературна прахова рентгенова дифракция, Раманова спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, сканираща електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия, УВ/Вис абсорбционна спектроскопия

3. Определяне на коефициентите на термично разширение и температурата на фазовия преход чрез високотемпературна прахова рентгенова дифракция.

За модифицирането са подбрани йони с близки йонни радиуси, представители на средните и тежките лантаноиди, именно европий, тербий, тулий и лютеций. Чрез подбора на методите за охарактеризиране се цели да се изяви най-пълно влиянието на лантаноидните йони върху свойствата на циркониевия и хафниеви волфрамат.

I. Синтетична процедура за получаване на чисти и модифицирани с лантаноидни йони циркониев и хафниев волфрамат

Приложен е хидротермален метод, като процедурата е показана на Схема 1. Използвани са соли на циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ /хафния $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ и волфрама $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, разтворени в дейонизирана вода. Разтворът се разбърква при $60\text{ }^\circ\text{C}$ за 30 min на водна баня. Добавя се 6 M солна киселина, разбърква се допълнително за 2 h при $60\text{ }^\circ\text{C}$. Добавя се бутилов алкохол за осигуряване на по-нисък парен натиск. Прехвърля се в автоклав тип „бомба“, покрит отвътре с тефлон, където при разбъркване престоява при температура $180\text{ }^\circ\text{C}$ за 15 h. Налягането не се контролира. Получава се междинен продукт $MW_2O_7(OH)Cl \cdot 2H_2O$, който се измива с дейонизирана вода и се суши при $50\text{ }^\circ\text{C}$. Циркониевият /хафниевият волфрамат се получава чрез калциниране на междинния продукт $MW_2O_7(OH)Cl \cdot 2H_2O$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ за 1 h [1].

Синтетичната процедура е модификация на процедурата, предложена от Liao и съавтори [2]. Промените засягат (i) условията на загряването в автоклава, а именно температурата и продължителността: загряването беше проведено при по-висока температура, но за по-кратко време ($180\text{ }^\circ\text{C}$, 15 h, вместо $130\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h [2]), (ii) калцинирането. След филтруване, промиване и сушене, калцинирането на пробите беше проведено при температура $600\text{ }^\circ\text{C}$ за 1 h, вместо за 30 min според [2]. Промяната на процедурата се наложи поради установеното при първоначалните експерименти несъответствие между наши и литературни данни, получени по една и съща процедура.

Синтезирането на модифицираните проби следва същата схема като лантаноидните нитрати се добавят към изходния разтвор.

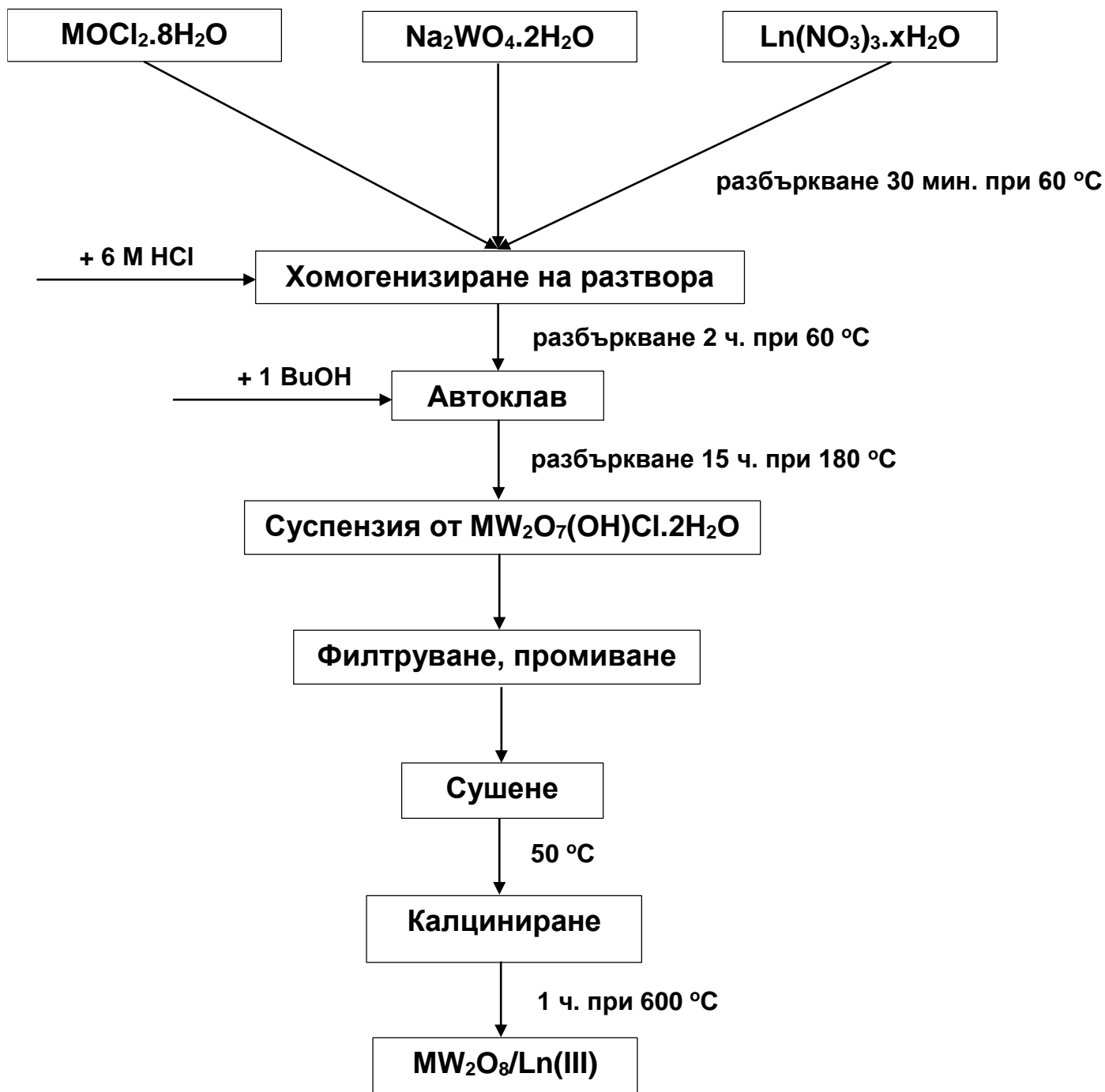


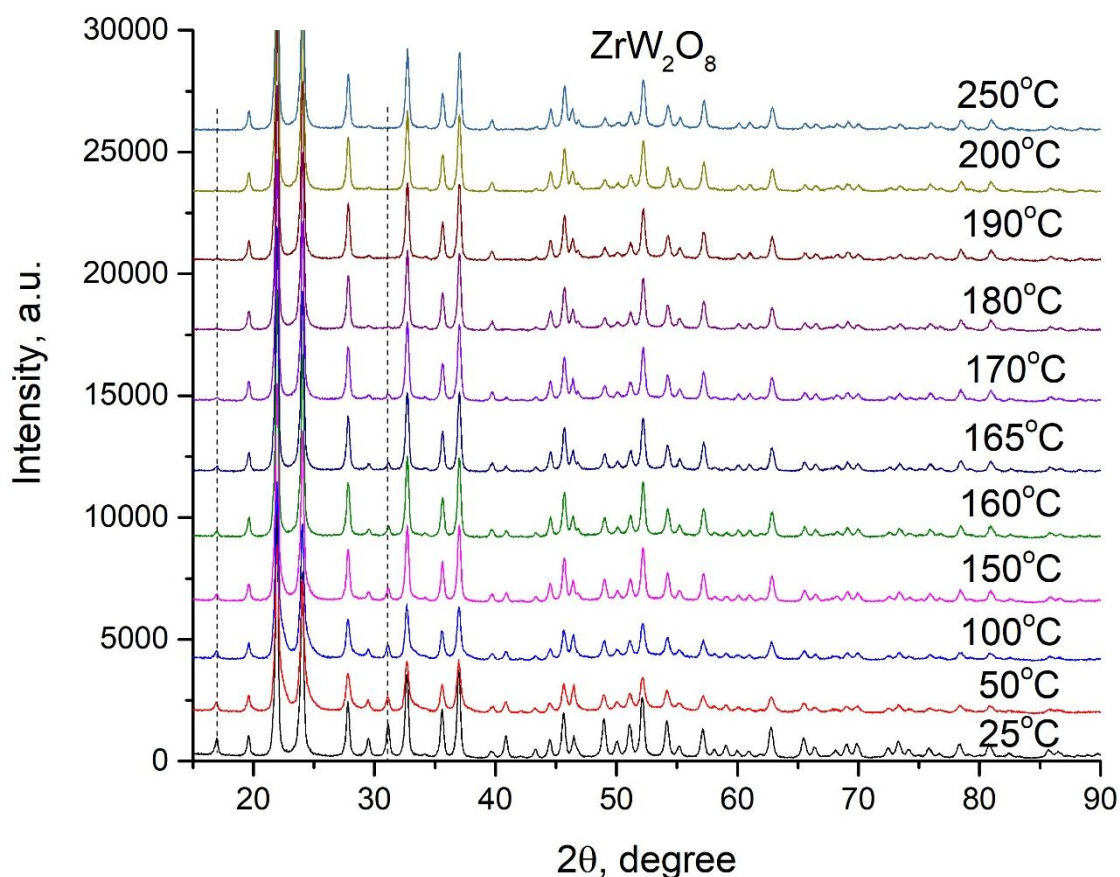
Схема 1. Синтетична процедура за получаване на циркониев и хафниева волфрамат – чисти и модифицирани с лантаноидни йони

II. Твърди разтвори на основа на ZrW_2O_8 , модифициран с Eu^{3+} и Tb^{3+}

II.1. Фазова еднородност на пробите

Получените чрез високотемпературна рентгенова дифракция рентгенограми за чист ZrW_2O_8 са снети в интервала от 25 до 250 °C и показват фазова еднородност. (Фиг. 1). Eu^{3+} - и Tb^{3+} -модифицираните проби ZrW_2O_8 показват добра кристалност и рефлексии,

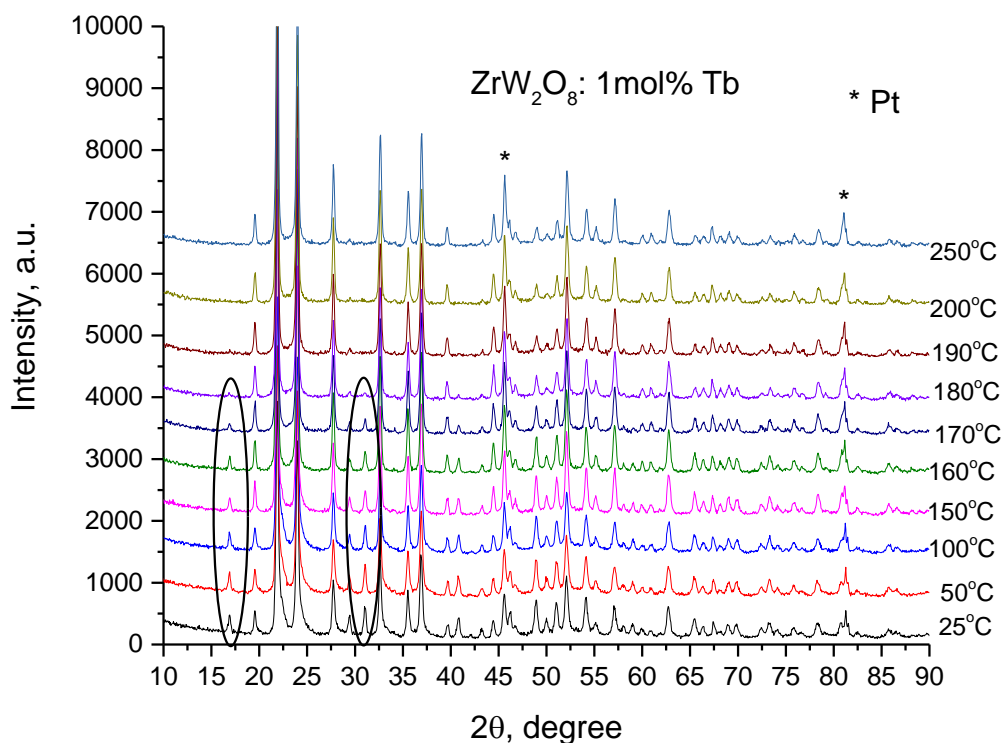
съвпадащи с известните в литературата за ZrW_2O_8 при 25 °C (Фиг. 2, 3). Те са също фазовоеднородни, без допълнителни фази, съдържащи W или Zr. Рефлексите в рентгенограмата при 39,28 и 45,67 2 θ са типични за Pt (111) и (002) и се дължат на платиновата подложка, използвана по време на измерванията.



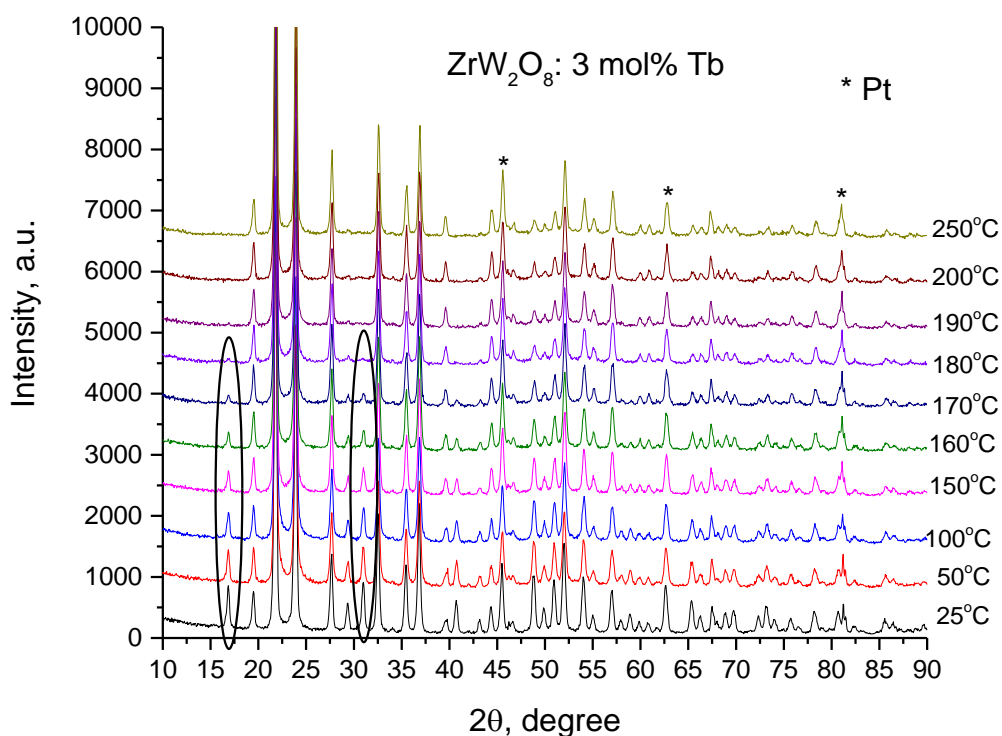
Фигура 1. Рентгенограми на ZrW_2O_8 , снети в интервала 25-250 °C

II.2. Фазов преход α - ZrW_2O_8 \rightarrow β - ZrW_2O_8

Фазовият преход α - ZrW_2O_8 \rightarrow β - ZrW_2O_8 се проследява чрез промяна в интензитета на рефлексите (110) и (310). Тези рефлексии са характерни за нискотемпературната α - ZrW_2O_8 фаза, но не за високотемпературната β - ZrW_2O_8 . Прекъснатите линии/елипсите (Фиг. 1-3) показват, че с повишаване на температурата интензитетът на тези рефлексии намалява и изчезва напълно над температурата на фазовия преход. Проследява се промяната именно на споменатите рефлексии (110) и (310), тъй като те са най-интензивни. Има и други рефлексии, които се изменят с температурата, но те са с незначителен интензитет.



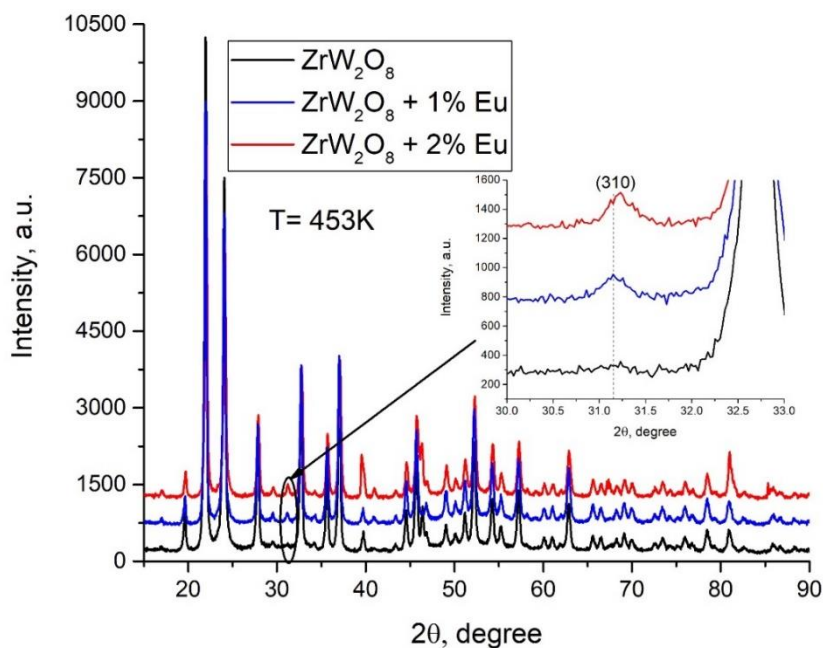
Фигура 2. Рентгенограми на ZrW_2O_8 , модифициран с 1 mol % тербий, 25 – 250 °C



Фигура 3. Рентгенограми на ZrW_2O_8 , модифициран с 3 mol % тербий, 25 – 250 °C

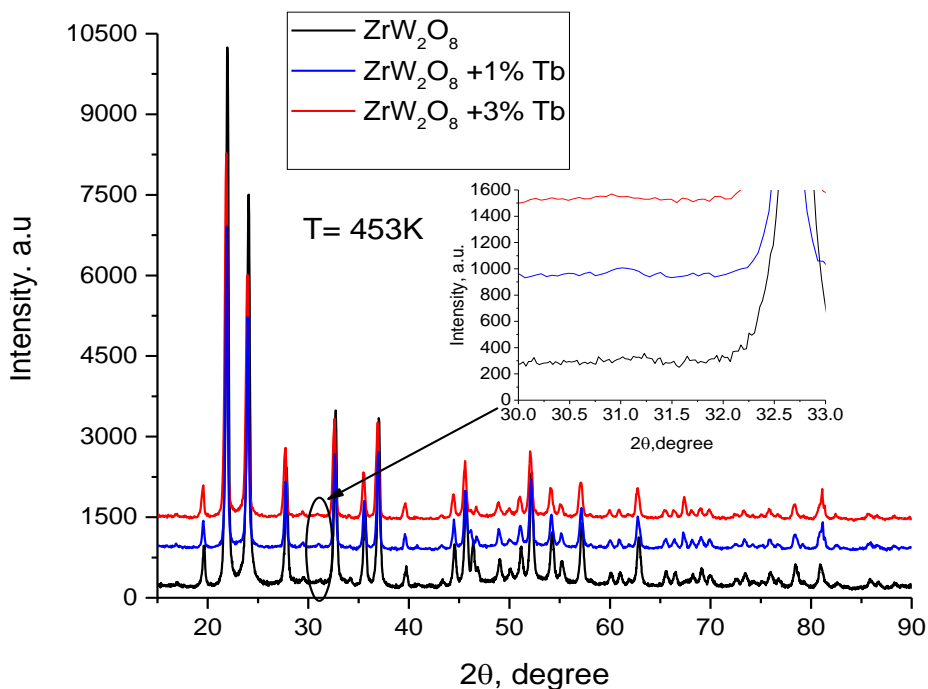
Проследяването на рефлекс (310) при високотемпературните рентгенограми показва, че модифицирането на ZrW_2O_8 с Eu^{3+} причинява повишаване на температурата

на фазовия преход (Фиг. 4). За чистия ZrW_2O_8 тази температура е 453 K (180 °C), докато за модифицирания с Eu^{3+} е очевидно по-висока. Отсъствието на рефлекс (310) в дифракционната картина на немодифицирания волфрамат при 180 °C (453 K) е доказателство за пълно превръщане в β - ZrW_2O_8 фаза (Фиг. 1, 4, 5). В дифрактограмите на модифицирания с 1 и 2 mol % Eu^{3+} при тази температура ясно се вижда рефлекс (310), което означава непълен преход (Фиг. 4).



Фигура 4. Влияние на Eu^{3+} върху температурата на фазовия преход: рентгенограми на ZrW_2O_8 , чист и модифициран с 1 и 2 mol % Eu^{3+} при 453 K, $Zr_{1-x}Eu_xW_2O_{8-x/2}$, $x=0,01, 0,02$.

Високотемпературните рентгенограми на модифицираните с 1 и 3 % Tb^{3+} проби показват, че модифициращият агент не оказва влияние върху температурата на фазовия преход (Фиг. 5). Това се установява чрез проследяване на рефлекс (310), който при 180 °C (453 K) липсва при немодифицираната проба, т.е. наличие на пълен фазов преход, като модифицираните с Tb^{3+} проби са практически аналогични на чистия ZrW_2O_8 .

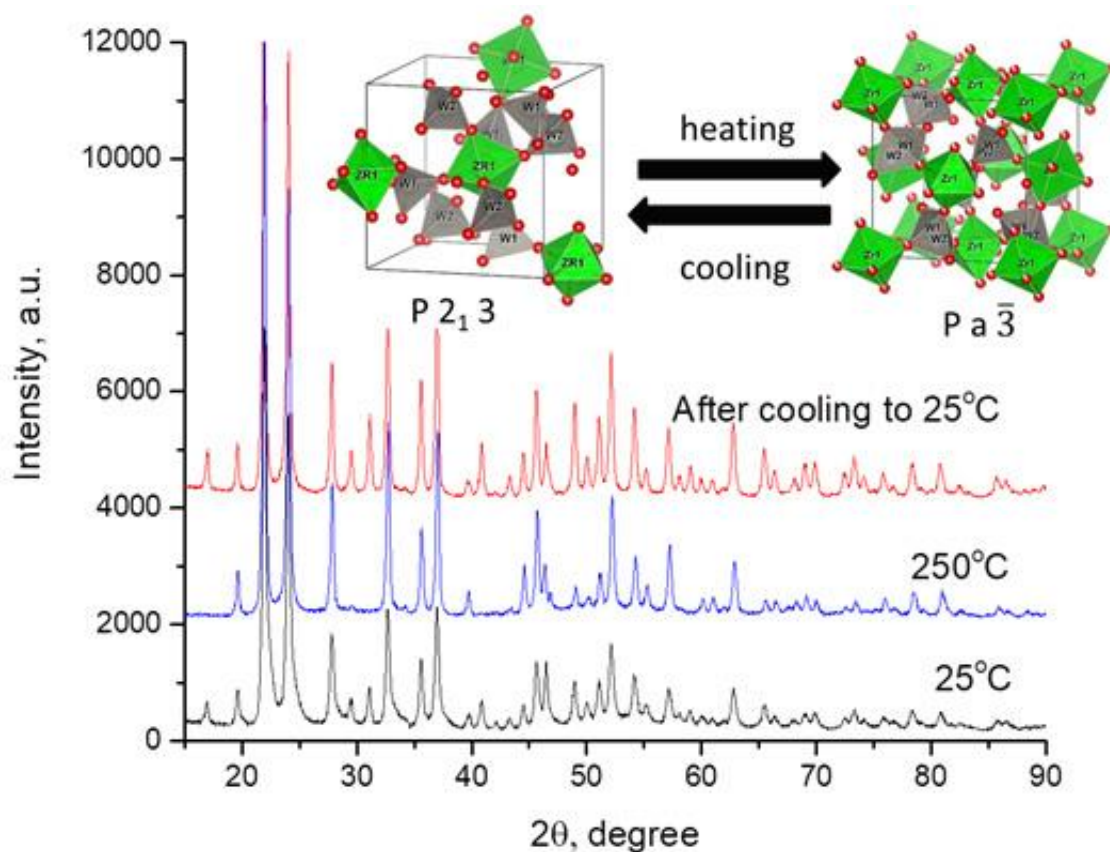


Фигура 5. Влияние на Tb^{3+} върху температурата на фазовия преход: рентгенограми на ZrW_2O_8 , чист и модифициран с 1 и 3 mol % Tb^{3+} , при 453 K, $Zr_{1-x}Tb_xW_2O_{8-x/2}$, $x=0,01, 0,03$

Различното влияние на Eu^{3+} и Tb^{3+} върху температурата на фазовия преход на модифицираните проби вероятно не се дължи на разликата в йонните радиуси, тъй като тя е незначителна, съответно 94,7 и 92,3 pm. Може да се предполага евентуално частично превръщане на Tb^{3+} до Tb^{4+} в условията на получаването на модифицираните проби. Радиусът на Tb^{4+} , 76 pm, е значително по-малък от радиуса на Tb^{3+} , 92,3 pm, но затова пък по-близък до радиуса на Zr^{4+} , 72 pm. Това означава по-слабо влияние или отсъствие на влияние върху температурата на фазовия преход при частично заместване на Zr^{4+} с близкия по размер Tb^{4+} . (Стойностите на йонните радиуси са дадени за октаедрична координация на йона, к.ч. 6, според [3]). Температурата на калциниране на пробите, 600 °C, не е достатъчна за превръщане на Tb^{3+} до Tb^{4+} , но подобно частично превръщане е наблюдавано при хидротермален синтез на метал-органични рамки чрез загряване при 140 °C за 72 h [4].

Фазов преход с пълното обратно превръщане на $\alpha-ZrW_2O_8 \rightleftharpoons \beta-ZrW_2O_8$ фаза след охлаждане обратно до 25 °C е показан на фигура 6. Представена е разликата в структурата на $\alpha-ZrW_2O_8$ и $\beta-ZrW_2O_8$ фазите. Нискотемпературната $\alpha-ZrW_2O_8$ фаза е изградена от ZrO_6 октаедри и WO_4 тетраедри, свързани чрез кислородни атоми. Всеки WO_4 тетраедър споделя по три кислорода със съседни октаедри. Във високотемпературната $\beta-ZrW_2O_8$ фаза два кристалографски различаващи се WO_4

тетраедъра споделят три свързани О атома. Преходът $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ фаза \rightarrow $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ фаза наричан „подреден – неподреден“ или „порядък – безпорядък“ фазов преход зависи от ориентацията на WO_4 - тетраедрите.

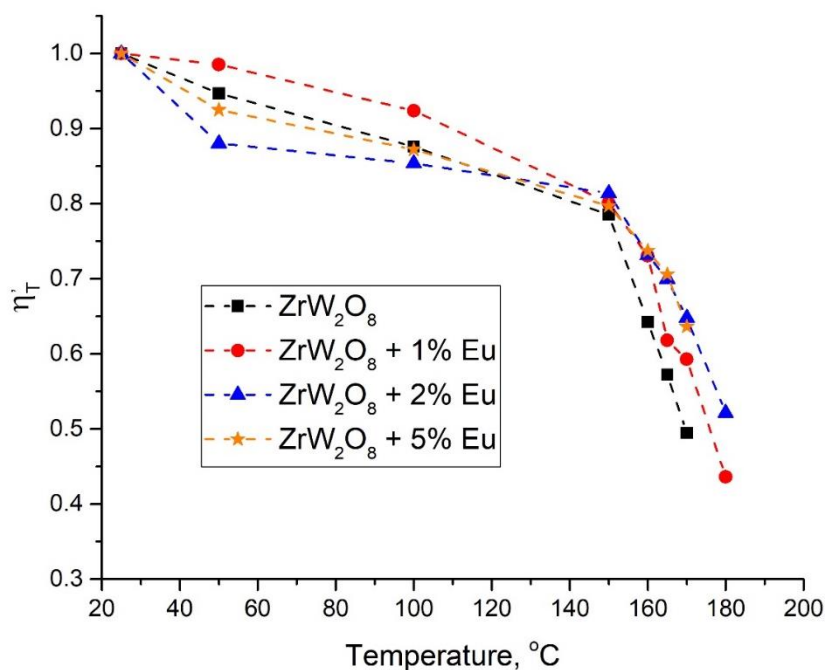


Фигура 6. Обратимост на фазовия преход $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$; рентгенограми за ZrW_2O_8 при 25 и 250 °C и след охлаждане до 25 °C [П1, Д1, Д2]

II.3. Степен на подреденост на WO_4 -тетраедри в зависимост от температурата

Параметърът η'_T е предложен, за да се оцени степента на подреденост на WO_4 тетраедрите в зависимост от температурата [1]. Изчислява се чрез интегрирания интензитет на рефлекс (310) (изчезва над температурата на фазовия преход) спрямо (210) (не се променя) по формулата:

$$\eta'_T = \sqrt{\frac{\left[\left(\frac{I_{310}}{I_{210}} \right) \right]_T}{\left[\left(\frac{I_{310}}{I_{210}} \right)_{HfW_2O_8} \right]_{298K}}}$$



Фигура 7. Влияние на температурата и на модифициращия агент Eu^{3+} върху безпорядъка на WO_4 – тетраедрите за $\text{Zr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ $x=0,01, 0,02, 0,05$.

С нарастване на съдържанието на модифициращия Eu^{3+} приближаването на параметъра η'_T към нула, тоест към пълен безпорядък, се отмества към по-високите температури (Фиг. 7). Температурата, при която параметърът η'_T се приближава към нула и става равен на нула, $\eta'_T = 0$, се дава като температура на фазовия преход и може да се определи чрез екстраполиране $\eta'_T = 0$ [1]. Така са получени стойности 171, 183, 187, 188 °C (444, 456, 460, 461 K) съответно за чистия ZrW_2O_8 и за модифицирания с 1 %, 2 % и 5% Eu.

Наблюдаваната от нас зависимост на нарастване на температурата на фазовия преход с нарастване на съдържанието на модифициращия Eu^{3+} йон е различна от резултатите, публикувани в литературата [1]. Вероятна причина за различието е непълната кристализация на пробите. Наблюдава се малък среден размер на кристалитите, както се вижда от данните в Таблица 1. Кристалитите продължават да нарастват по време на измерванията в интервала 25 – 250 °C, съответно от 24 до 28 nm за пробата с 1 mol % Eu^{3+} и от 20 до 29 nm за пробата с 2 mol % Eu^{3+} . Тази вторична прекристализация вероятно води до допълнително пренареждане на тетраедрите от WO_4 и като резултат се наблюдава изместване на кривата към по-висока температура.

II.4. Коефициенти на термично разширение (КТР)

Коефициентите на термично разширение (КТР), изчислени за интервала 25–100 °C (α - ZrW_2O_8 фаза) и 200–250 °C (β - ZrW_2O_8 фаза) са представени в Таблица 1.

Изчисленията са направени по класическата формула за линейно топлинно разширение: $\alpha = \frac{(a_{T2} - a_{T1})}{a_{T1} \cdot \Delta T}$, където α е коефициентът на линейно разширение, a_{T1} и a_{T2}

са параметрите на елементарната клетка при ниската и висока температура, ΔT е температурната разлика. При коментари и сравнения на КТР за различните модификации имаме предвид абсолютната, а не алгебричната стойност на КТР.

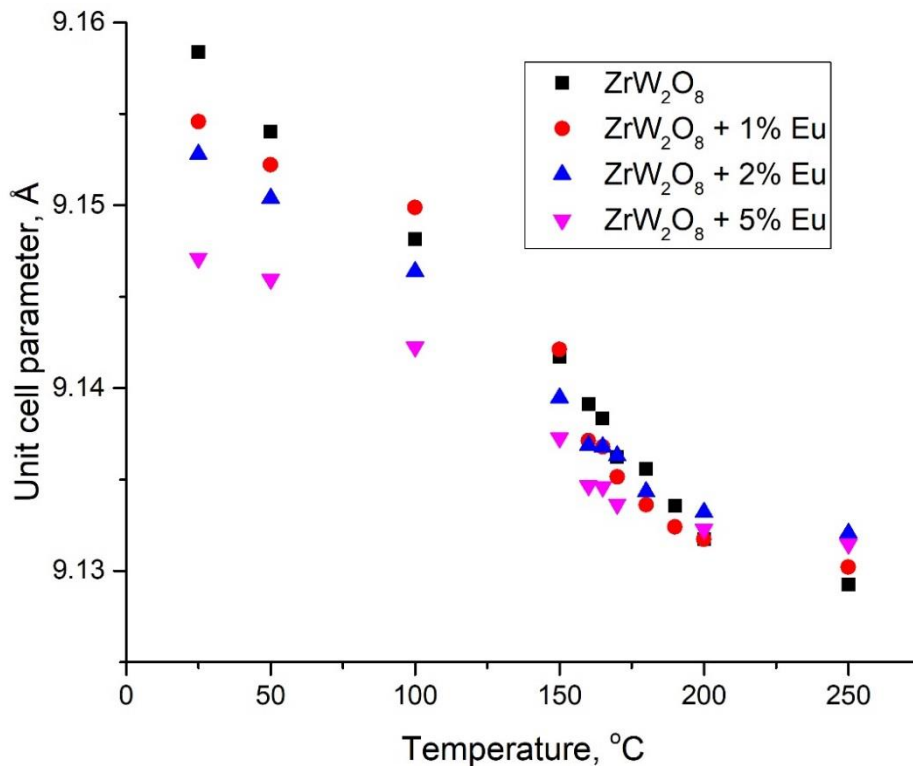
Таблица 1. Влияние на Ln^{3+} , $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$

		ZrW_2O_8	ZrW_2O_8 1 mol % Eu	ZrW_2O_8 2 mol % Eu	ZrW_2O_8 1 mol % Tb	ZrW_2O_8 3 mol % Tb
Размер на кристалини, nm	25 °C	26	24	20	28	30
	250 °C	31	28	29	29	31
КТР, $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	25 °C	-10,8	-7,4	-9,3	-6,5	-7,3
	250 °C	-5,4	-3,6	-2,8	-2,9	-4,5
Параметър на елементарната клетка, Å	25 °C	9,15700(9)	9,15499(2)	9,15281(8)	9,15154(24)	9,14928(46)
	100 °C	9,14956(5)	9,14997(7)	9,14639(6)	9,14557(33)	9,14430(45)
	200 °C	9,13174(3)	9,13172(11)	9,13322(4)	9,13274(41)	9,13291(39)
	250 °C	9,12925(10)	9,13009(7)	9,13192(12)	9,13140(40)	9,13087(39)

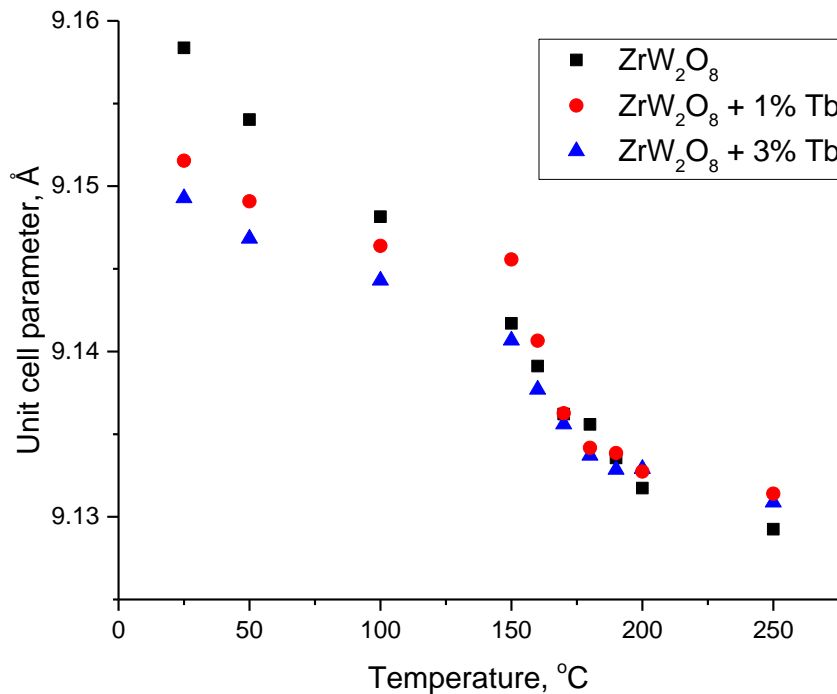
Резултатите за КТР показват (i) Получените стойности за КТР за α - и β - ZrW_2O_8 са по-високи от цитираните в литературата ($-10,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 30 - 120 °C [5]) ($-9,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ / $-5,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [6] при различна процедура за синтез. (ii) Абсолютната стойност на КТР за двете модификации на твърдите разтвори $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ намалява както спрямо стойността на ZrW_2O_8 , така и в посока европий – тербий при $x = 0,01$ т.е. модифицирането с Ln^{3+} ограничава отрицателното разширение (свиването) на кристалната структура, вероятно поради частично заместване на Zr^{4+} с $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.

II.5. Изменение на параметъра на елементарната клетка

Изменението на параметъра на елементарната клетка, предизвикано от съдържанието на Eu^{3+} и Tb^{3+} и от температурата, е представено на Фиг. 8 и 9.



Фигура 8. Изменение на параметъра на елементарната клетка с нарастване на съдържанието на Eu^{3+} и с температурата за $\text{Zr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-2x}$ $x=0,01, 0,02, 0,05$.

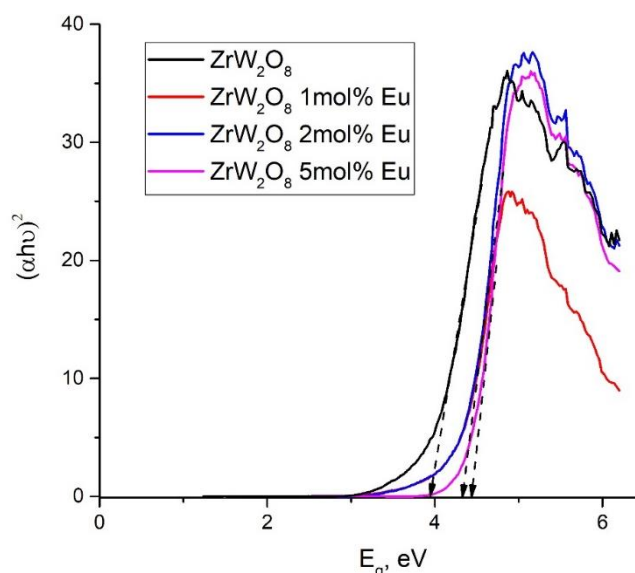


Фигура 9. Изменение на параметъра на елементарната клетка с нарастване на съдържанието на Tb(III) и с температурата за $\text{Zr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{W}_2\text{O}_{8-2x}$ $x=0,01, 0,03$

Модифицирането с Eu^{3+} и Tb^{3+} причинява намаляване на параметъра на елементарната клетка (Таблица 1). Това може да се обясни с частична замяна на Zr^{4+} с $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, което води до твърд разтвор от типа $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$. Параметърът на елементарната клетка намалява и като функция на температурата, което може да се очаква, поради отрицателния коефициент на топлинно разширение (КТР) за ZrW_2O_8 . Слабото нарастване на параметъра на елементарната клетка при модифицираните проби спрямо чистия ZrW_2O_8 , което е наблюдавано при 200-250 °С, е свързано с по-малката абсолютна стойност на КТР.

II.6. Енергия на забранената зона

Волфраматите са полупроводници с енергия на забранената зона в интервала 2,1–4,8 eV за волфраматите с формула AWO_4 [7,8]. Ширината на забранената зона за двойни волфраматите от типа $\text{AgLn}(\text{WO}_4)_2$ показва стойности между 3,48 до 4,00 eV за всички Ln^{3+} , включително Y^{3+} , и е указание за непряк разрешен преход [9], стойността за ZrW_2O_8 за непряк преход е 2,84 eV [10]. Енергията на забранената зона за получените проби е изчислена на базата на UV/Vis спектри, които са представени на Фиг. 10, като се приема, че се извършва директен тип преход. За немодифицирания ZrW_2O_8 е получена стойност 3,95 eV, докато за пробите, модифицирани с 1 и 2 mol % Eu^{3+} , енергията на забранената зона е по-голяма, практически еднаква, 4,33 eV. За пробата с 5 mol % Eu^{3+} енергията на забранената зона нараства до 4,45 eV т.е. стойностите нарастват с увеличаване на съдържанието на модифициращия Eu^{3+} , като най-високата стойност е получена при най-високо съдържание. Позицията на модифициращия Eu^{3+} в кристалната решетка не е установена. Като се отчете промяната в параметъра на кристалната решетка, от общи съображения може да се предположи както присъствие в кристалната решетка, така и върху повърхността на пробата. Възможна причина за влиянието на Eu^{3+} върху разширяването на енергията на забранената зона е намаленият среден размер на кристалитите. Известно е, че присъствието на Ln^{3+} може да потиска скоростта на растеж на кристалитите [11]. Чистият ZrW_2O_8 има среден размер на кристалите 26 nm (Таблица 1), а пробата, модифицирана с 5 mol % Eu^{3+} , 19 nm. По-малкият размер на кристалитите предполага квантови ефекти, които разширяват забранената зона [12].



Фигура 10. Стойности на енергията на забранената зона, получени на основа на UV/Vis спектри за $Zr_{1-x}Eu_xW_2O_{8-x/2}$ $x=0,01, 0,02, 0,05$.

II.7. Изводи

1. Получени са кристални проби от фазово еднородни твърди разтвори $Zr_{1-x}Ln_xW_2O_{8-x/2}$, $Ln = Eu^{3+}$ ($x=0,01, 0,02, 0,05$) и Tb^{3+} ($x=0,01, 0,03$).
2. Потвърден е фазовият преход $\alpha-ZrW_2O_8 \rightarrow \beta-ZrW_2O_8$ чрез проследяване на промяната на рефлексите (110) и (310) в рентгенограмата с повишаване на температурата.
3. Установено е различно влияние на Eu^{3+} и Tb^{3+} върху температурата на фазовия преход на твърдите разтвори, съответно повишаване при Eu^{3+} и без изменение при Tb^{3+} проби. Може да се предположи, че поради частично превръщане на Tb^{3+} до Tb^{4+} в условията на синтез, последвано от частично заместване на Zr^{4+} с близкия по размер Tb^{4+} , температурата на фазовия преход не се променя.
4. Получени са стойности за температурата на фазовия преход за ZrW_2O_8 и за $Zr_{1-x}Eu_xW_2O_{8-x/2}$, $Ln = Eu^{3+}$ ($x=0,01, 0,02, 0,05$), които са по-високи в сравнение с литературните данни, вероятно поради вторична прекристализация, причиняваща пренареждане на WO_4 тетраедри.
5. Присъствието на Eu^{3+}/Tb^{3+} в кристалната структура на ZrW_2O_8 води до намаляване на параметъра на елементарната клетка, на абсолютната стойност на КТР за ниско- и високотемпературната модификация.
6. Установено е разширяване на забранената зона с увеличаване на съдържанието на модифициращия Eu^{3+} .

III. Твърди разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Lu}$) [П2, Д4]

III.1. Охарактеризиране на $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ и $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ чрез рентгенофазов анализ

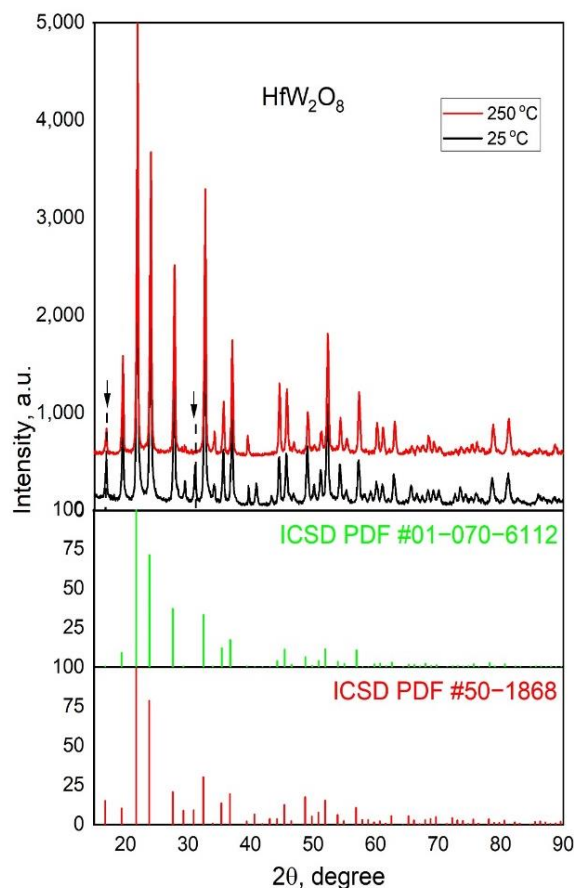
За да се оцени структурата на получените твърди разтвори, са необходими структурите на $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ и $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$. В наличната ICSD база данни не се съдържат «.cif файлове» на $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ или $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$, затова, за да представим структурата на $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$, използвахме .cif файла за $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ модификацията (ICSD PDF #50-1868), която е изоструктурна на $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$. Що се отнася до $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$, беше използван .cif файлът на структурата $\text{ZrW}_{0.977}\text{Mo}_{1.023}\text{O}_8$ (ICSD PDF #01-070-6112), която е изоструктурна на $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ [13]. Дифрактограмите на нискотемпературната $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ и високотемпературната $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ модификация, синтезирани по хидротермалния метод, заедно със споменатите ICSD данни, са показани на Фиг. 11. Означени са двата рефлекса, най-чувствителни към промяната, рефлексите (110) и (310), присъстващи/отсъстващи в двете модификации.

За решаване на структурата на $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ (и съответните твърди разтвори) бяха използвани изходни структурни параметри, предложени от Kumeswari и съавтори при решаване на структурата на $\text{ZrW}_{0.977}\text{Mo}_{1.023}\text{O}_8$ [13]. Изходните структурни параметри за нашите образци след модификация са предствени в Таблица 2.

Таблица 2. Изходни структурни параметри

Атом	x	y	z	U_{iso}	Заселеност
Hf1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0184	1-x
Ln1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0184	x (0.01 или 0.05)
W1	0.3381	0.3381	0.3381	0.0238	0.5
W2	0.6034	0.6034	0.6034	0.0238	0.5
O1	0.2090	0.4326	0.4440	0.0333	1
O3	0.5	0.5	0.5	0.0438	1
O4	0.2326	0.2326	0.2326	0.0476	1

При решаване на структурата бяха използвани следните ограничения: сборът от заселеностите в Hf- позиция е равен на общия сбор йони, внесени по време на синтез. Позицията на O3 не беше свободна за вариране, поради разположението на този йон в кристалографския център на симетрия.



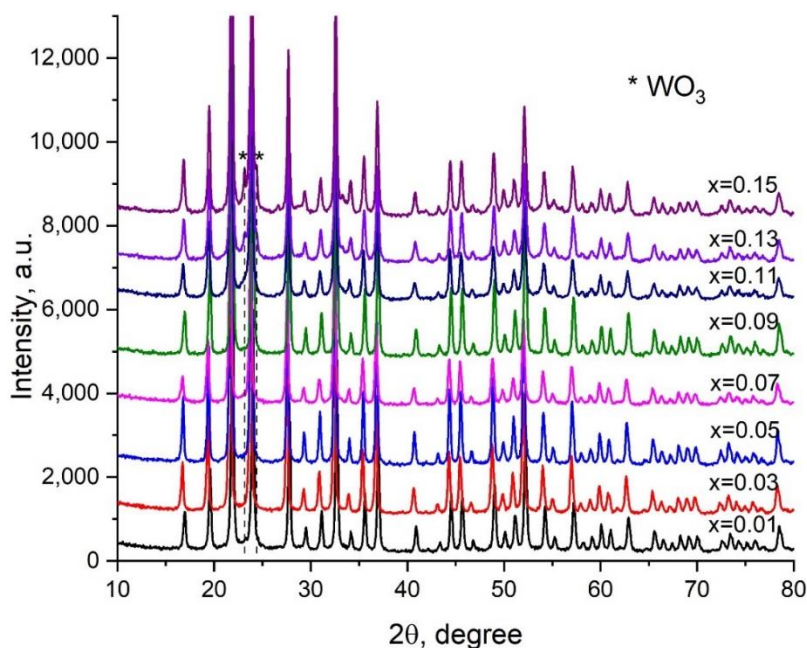
Фигура 11. Сравнение на рентгенограми на синтезираните α -HfW₂O₈ и β -HfW₂O₈ (горе), с рентгенограми от база данни в ICSD за α -ZrW₂O₈ (долу), ZrW_{0.977}Mo_{1.023}O₈ (в средата)

III.2. Разтворимост на лантаноидните йони в Hf_{1-x}Ln_xW₂O_{8-x/2}

Чрез въвеждане на Ln³⁺ йони в структурата на HfW₂O₈ се генерират свободни кислородни ваканции като общата формула на получените твърди разтвори може да се даде с формулата Hf_{1-x}Ln_xW₂O_{8-x/2}. Общоприето е, че получените по този начин кислородни ваканции се считат за присъщи, но не са измерени точно. Важно е да се отбележи, че по време на моделирането с Ритвелд-анализ, заетостта на всички O атоми бе варирана, но поради много ниската концентрация на тези дефекти, не бяха установени големи отклонения. Рентгенограмите на пробите Hf_{1-x}Eu_xW₂O_{8-x/2}, 0,01 ≤ x ≤ 0,15 са записани при 25 °C и показват кристална структура и рефлексии, характерни за HfW₂O₈ (Фиг. 12).

Рефлексите, наблюдавани в пробите на Hf_{1-x}Eu_xW₂O_{8-x/2} с x = 0,09 до x = 0,15, показват образуването на вторична WO₃ - фаза. Въз основа на това може да се каже, че получените проби от Hf_{1-x}Ln_xW₂O_{8-x/2} са фазово еднородни до x = 0,07 (7 mol %), както е показано от праховите рентгенограми на Hf_{1-x}Eu_xW₂O_{8-x/2}. Като се има предвид това,

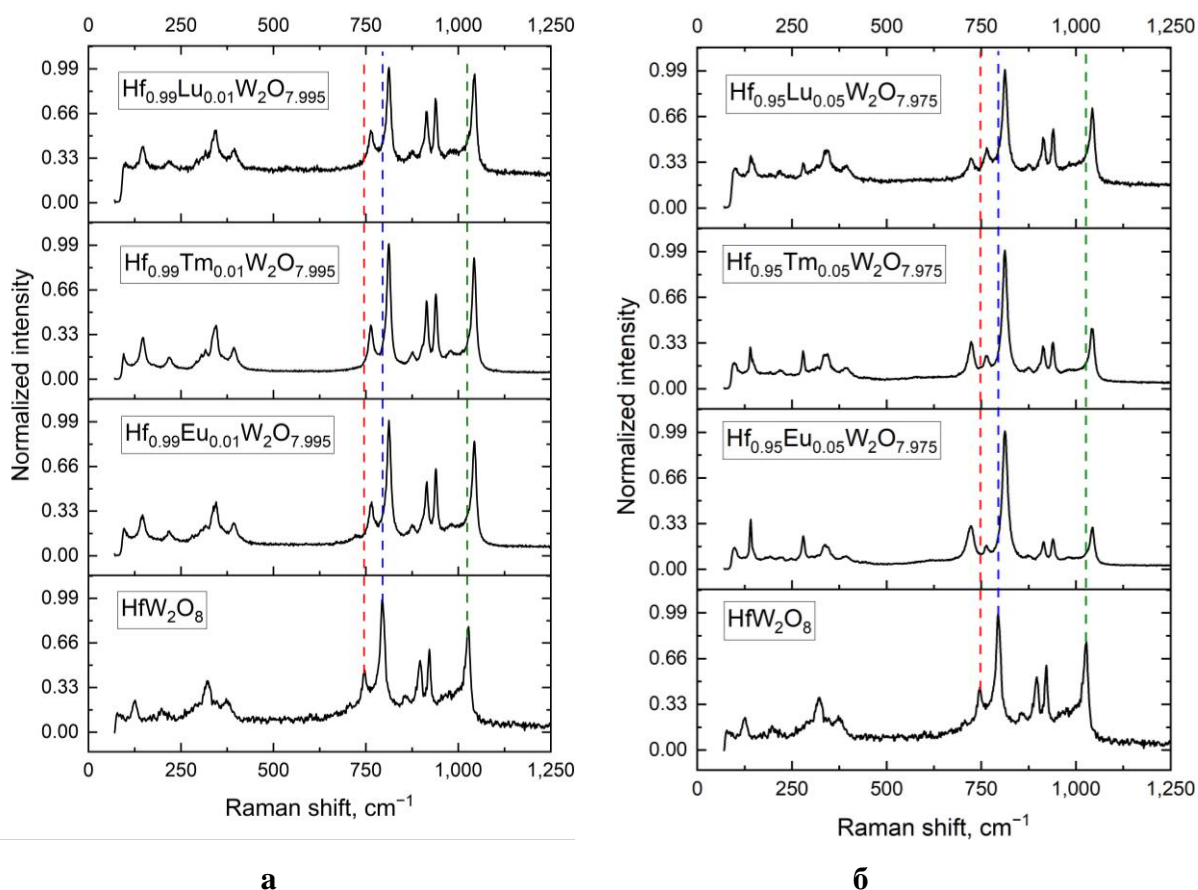
по-нататъшните изследвания фокусирахме върху твърдите разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, с $x = 0,01$ и $0,05$. Твърди разтвори на модифициран с лютеций хафниев волфрамат $\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ са получени при $x=0,02$ и $0,04$ чрез твърдофазен синтез [14].



Фигура 12. Рентгенограми на твърди разтвори от вида $\text{Hf}_{1-x}\text{Eu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, $0,01 \leq x \leq 0,15$, снети при 25°C

III.3. Охарактеризиране чрез Раманова и ИЧ спектроскопия

Рамановата спектроскопия е ефективен и чувствителен метод за проследяване на промените в позицията и връзките между атомите на W и O в кристалната решетка [15]. Раманови спектри бяха снети за чистия $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ и твърдите разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, при $x = 0,01$ и $0,05$. Структурата на $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ се разглежда като мрежа от WO_4 октаедри и тетраедри, споделящи общи върхове -кислородни атоми, а Рамановите трептения на волфраматите могат да са решетъчни, трансляционни, вибрационни и вътрешни трептения на WO_4 в диапазона $100 - 1100\text{ cm}^{-1}$ [16, 17]. В Рамановия спектър на чистия $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ се наблюдават ивици в диапазона $400-100$ и $1040 - 700\text{ cm}^{-1}$ (Фиг. 13, а, б).



Фигура 13. Раманови спектри на HfW_2O_8 и $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, (а) $x = 0,01$ и (б) $x = 0,05$. Цветните прекъснати линии показват отмествания на съответните ивици спрямо тези в чистия волфрамат в резултат на модифицирането.

Въз основа на литературни данни [18] ивиците при $1026, 999, 921, 896$ и 859 cm^{-1} бяха приписани на симетричните валентни трептения на WO_4 ; тези при $796, 746$ на асиметрични валентни трептения на WO_4 ($\text{modi } \nu_{\text{as}}$); при 373 на асиметрично деформационно трептене; при $346, 323,$ и 297 cm^{-1} на симетрични деформационни трептения. Ивиците при 199 и 125 cm^{-1} се считат за произлизащи от решетъчни трептения (Фиг. 13, а, б).

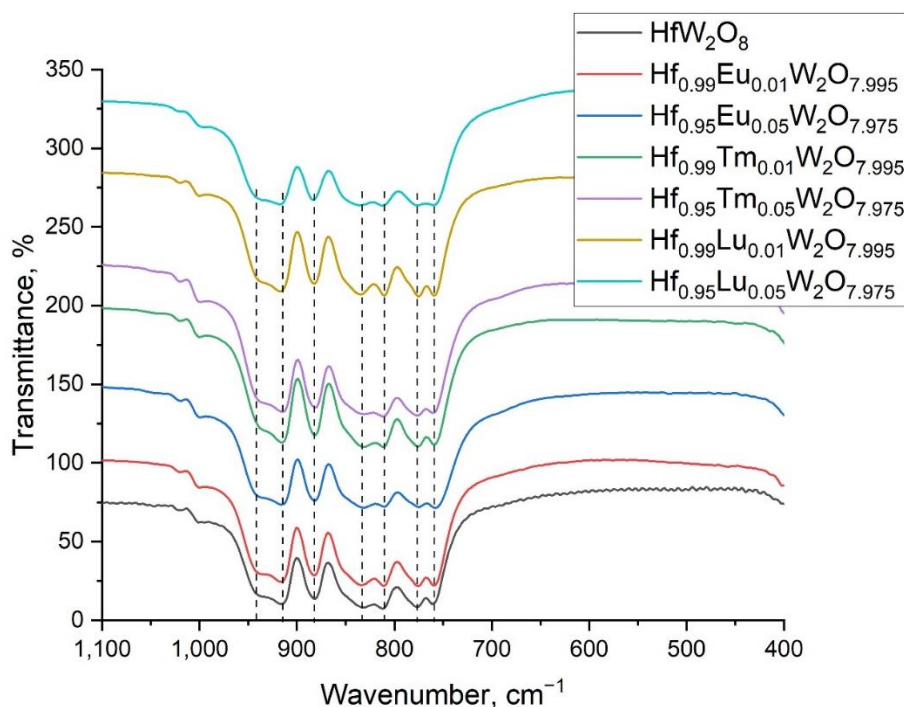
В Рамановите спектри на получените твърди разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ се наблюдава изместване на ивиците към по-високи честоти (Фиг. 13, а, б). Това изместване засяга ивиците, приписани на вибрации на W-O-W връзките (WO_4) на HfW_2O_8 , а именно 796 cm^{-1} (най-интензивната) и 746 cm^{-1} (по-слабо интензивна). Двете ивици са изместени с около 18 cm^{-1} , към $812\text{--}813$ и $764\text{--}765 \text{ cm}^{-1}$, съответно, в твърдите разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ за $x = 0,01$ и $x = 0,05$ (Фигура 13, а, б). Освен това, нова ивица при $721, 723, 724 \text{ cm}^{-1}$ беше установена в спектрите на $\text{Hf}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{W}_2\text{O}_{7,975}$, съответно за Eu, Tm и

Lu. В същото време, изместването на ивицата при 1026 cm^{-1} за чистия $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ с около 18 cm^{-1} към 1043 cm^{-1} при твърдите разтвори $\text{Hf}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ и $\text{Hf}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$ е ясно доказателство за влиянието на Ln^{3+} върху кристалната структура.

Лантаноидните йони влияят върху Рамановите спектри на твърдите разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ чрез частично заместване на Hf^{4+} с Ln^{3+} в октаедъра HfO_6 , което се отразява върху дължината на връзката Hf-O-W, върху подредеността/завъртането на WO_4 – тетраедрите, а следователно и върху валентните трептения на връзките W-O-W. Допускаме, че влиянието се определя както от йонния радиус на лантаноидния йон, така и от атомната маса. Атомната маса влияе чрез ефективната маса m според формулата за честотата на трептене $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$. Формулата дава честотата на трептенията за двуатомна молекула, където k е силовата константа, m е ефективната маса ($m_1 \times m_2 / m_1 + m_2$), а m_1 и m_2 са масите на атомите в разглежданата двуатомна молекула [19]. Тъй като в Hf-O-W частично се замества само Hf, то привеждаме разглеждането към двуатомна молекула и отчитаме атомните маси на хафний (или заместващия го лантаноиден йон) и на кислородния атом.

Частичното заместване на Hf^{4+} с по-големия по размери, но с по-малка атомна маса лантаноиден йон, Eu^{3+} (ефективната маса m във формулата за честотата $14,48/14,68$ за Hf), води до промяна на интензитета на ивицата при 1043 cm^{-1} в сравнение с Tm^{3+} и Lu^{3+} при $\text{Hf}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$. Относно интензитета на ивицата при 1043 cm^{-1} , наблюдава се подобие на Рамановия спектър на HfW_2O_8 с този на $\text{Hf}_{0.95}\text{Lu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$, където Lu^{3+} е с най-малък радиус от изследваните, най-близък до този на Hf^{4+} , и с атомна маса, най-близка до тази на Hf^{4+} (ефективната маса m във формулата за честотата $14,66$ за Lu / $14,68$ за Hf) (Фиг. 13, б).

В допълнение, пробите са охарактеризирани и с инфрачервена спектроскопия, снети са спектри в диапазона от $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ с ивици, доказващи наличието на влага. В информативния диапазон от $1100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ивиците на абсорбция от $941, 917, 882, 832, 809, 777$ и 761 cm^{-1} са отбелязани с пунктирани линии (Фиг. 14).

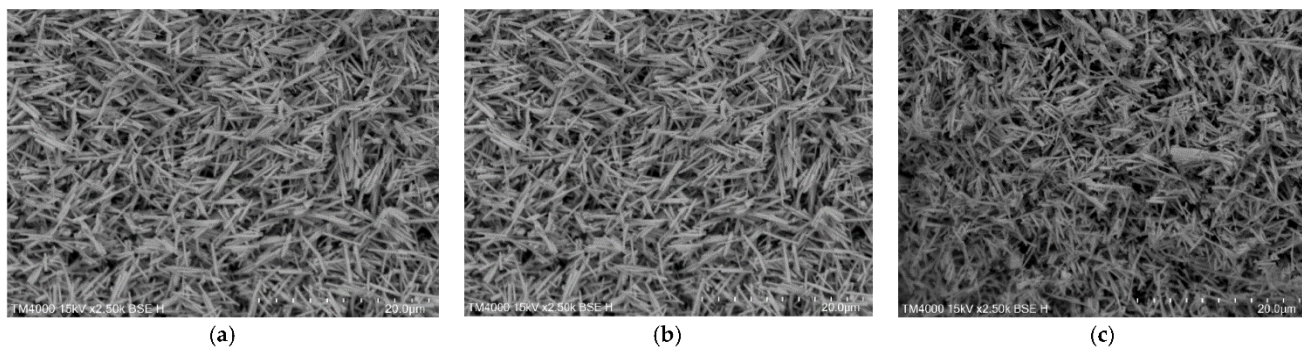


Фигура 14. FT-IR спектри на пробите в диапазона $1100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$

Ивиците са отнесени към симетричните ($941, 917, 882$ и 832 cm^{-1}) и асиметричните ($809, 777$ и 761 cm^{-1}) валентни трептения на W-O-W в WO_4 -тетраедрите [18]. Асиметричните и симетрични деформационни трептения, както и решетъчните трептения, се наблюдават под 400 cm^{-1} , но те не бяха регистрирани с използвания FT-IR апарат. Влиянието на Ln^{3+} се вижда в спектъра на $\text{Hf}_{0.95}\text{Lu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$ при уширяването на ивицата при 761 cm^{-1} , което макар и слабо, е забележимо и в спектрите на другите $\text{Hf}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$.

III.4. Морфология на пробите, охарактеризирани чрез електронна микроскопия (SEM и TEM)

Чрез SEM игловидни кристали се наблюдават както при HfW_2O_8 (Фигура 15, а), така и при твърдите разтвори $\text{Hf}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ и $\text{Hf}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$ (Фиг. 15, b,c). т.е. не се извявява влияние на Ln^{3+} върху морфологията.



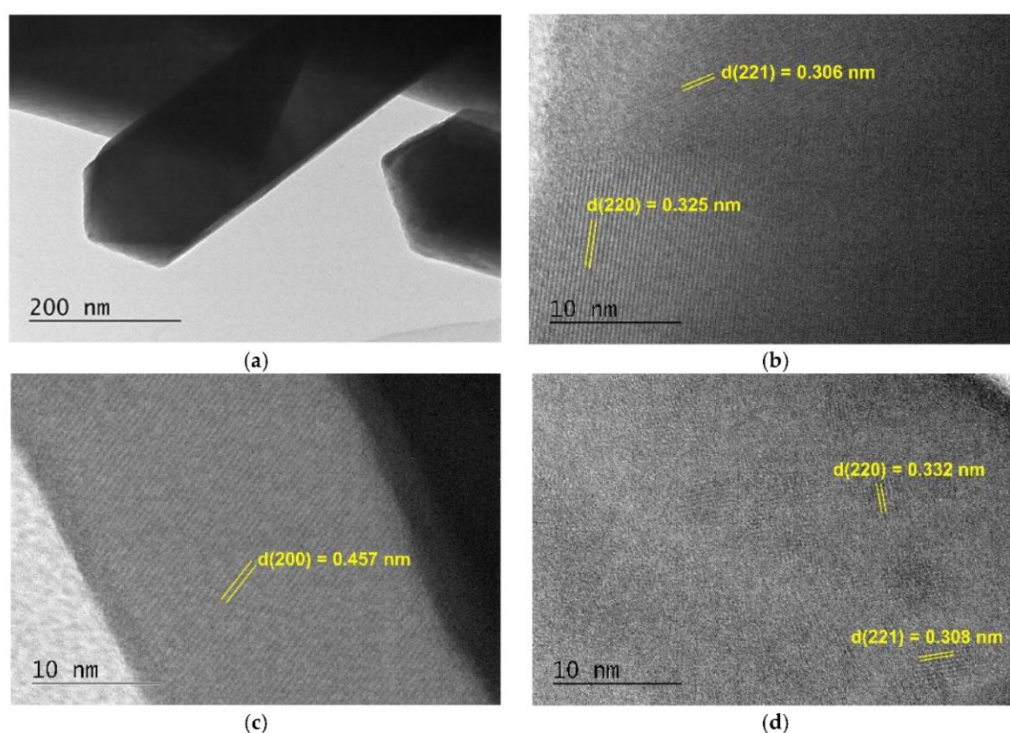
(a)

(b)

(c)

Фигура 15. SEM снимки на (a) HfW_2O_8 , (b) $\text{Hf}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ и (c) $\text{Hf}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$

Игловидни микрокристали, аналогични на наблюдаваните чрез SEM, са наблюдавани и чрез TEM за $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ и получените твърди разтвори. Микрокристалите са добре оформени и с висока кристалност за $\text{Hf}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ (Фиг. 16, а). Дължината на микрокристалите варира в диапазона от 2 до 5 μm .



Фигура 16. TEM снимки: (a) микрокристали на $\text{Hf}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ с добре дефинирани ръбове, (b) $\text{Hf}_{0.99}\text{Lu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$, (c) $\text{Hf}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ и (d) $\text{Hf}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$, показващи вътрешната кристална структура с характерно междуплоскостно разстояние.

Подредбата в кристалната решетка е висока с добре изразени кристални равнини и междуплоскостни разстояния за твърдите разтвори $\text{Hf}_{0.99}\text{Lu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$, $\text{Hf}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ и $\text{Hf}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$ е показана на Фиг. 16 b–d.

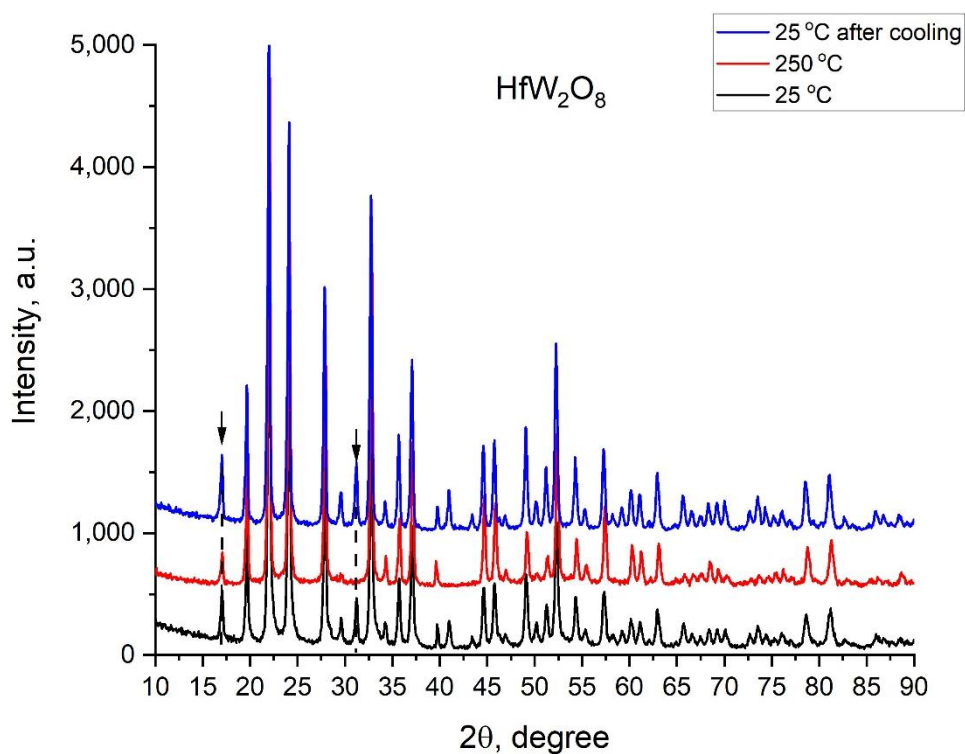
Вижда се кристалната равнина в посоката, съответстваща на най-високия дифракционен пик в кубичната структура на $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$. Междуплоскостните разстояния на пробите $\text{Hf}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$ и $\text{Hf}_{0.99}\text{Lu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ (220) и (221) показват нарастващи

стойности за $\text{Hf}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$, което е резултат от по-големия йонен радиус на Eu^{3+} (94,7 pm Eu^{3+} , 86,1 pm Lu^{3+} [3]).

III.5. Фазов преход, обратимост, коефициенти на термично разширение за чистия HfW_2O_8 и за твърдите разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$

III.5.1. Фазов преход $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ фаза и неговата обратимост

Рентгеновите дифрактограми за чистия HfW_2O_8 са снети в температурния интервал 25/250/25 °C, където се вижда обратимият преход $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ (Фиг. 17). Рефлексът при 16,9 ° 2 θ само намалява интензитета си, докато този при 31 ° 2 θ намалява и изчезва с повишаване на температурата (обозначено със стрелки на Фиг. 17). Докато последните два рефлекса са типични за $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$, тяхното изчезване при 250 °C е знак за завършен фазов преход $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$. След охлаждане до 25 °C тези рефлекси могат да бъдат открити отново като доказателство за обратимостта на прехода (Фиг. 17).



Фигура 17. Рентгенограми на чист HfW_2O_8 , снети при 25/250/25 °C (отдолу нагоре), показващи обратимостта на прехода $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8 \rightleftharpoons \beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$. Отбелязани са рефлексите при 16,9 и 31,1 2 θ

III.5.2. Параметри на елементарната клетка и коефициенти на термично разширение (КТР)

Параметрите на елементарната клетка за чист HfW_2O_8 и $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0,01$ и $0,05$, заедно с коефициентите на термично разширение, изчислени в интервала $25\text{--}100$ °C ($\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$) и $200\text{--}250$ °C ($\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$) и $25\text{--}250$ °C, са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Параметри на елементарната клетка и стойности на КТР за чист HfW_2O_8 и $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0,01$ и $0,05$)

	Т°С	HfW_2O_8	$\text{Hf}_{1-x}\text{Eu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$		$\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$		$\text{Hf}_{1-x}\text{Lu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$	
			$x = 0,01$	$x = 0,05$	$x = 0,01$	$x = 0,05$	$x = 0,01$	$x = 0,05$
Параметър на елементарната клетка, Å	25	9.1244(2)	9.1246(3)	9.1245(1)	9.1245(1)	9.1245(1)	9.1244(1)	9.1243(1)
	100	9.1174(1)	9.1179(1)	9.1177(1)	9.1171(1)	9.1170(1)	9.1173(1)	9.1172(1)
	200	9.1055(1)	9.1058(2)	9.1057(1)	9.1050(3)	9.1049(1)	9.1049(1)	9.1048(1)
	250	9.1050(1)	9.1051(1)	9.1053(2)	9.1044(1)	9.1046(1)	9.1044(1)	9.1045(2)
КТР, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	25-100	-10.22	-9.79	-9.94	-10.81	-10.96	-10.38	-10.36
	200-250	-1.10	-1.54	-0.87	-1.32	-0.66	-1.10	-0.66
	25-250	-9.45	-9.49	-9.35	-9.79	-9.69	-9.74	-9.64

Като се има предвид, че HfW_2O_8 има изотропен коефициент на отрицателно термично разширение, ние използвахме класическата формула за линейно разширение (вместо обемно разширение) [20].

Може да се види, че параметърът на кубичната елементарна клетка за чистия HfW_2O_8 намалява с повишаването на температурата от 25 до 250 °C, което доказва, че клетката се свива и демонстрира отрицателния коефициент на топлинно разширение. Същата тенденция се наблюдава и за параметъра на елементарната клетка на твърдите разтвори $\text{Hf}_{0,99}\text{Ln}_{0,01}\text{W}_2\text{O}_{7,995}$ и $\text{Hf}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{W}_2\text{O}_{7,975}$ при повишаване на температурата (Таблица 4). *Повишаването на съдържанието на Ln^{3+} от $x = 0,01$ до $0,05$ слабо влияе върху параметъра на елементарната клетка, като се наблюдава слабо намаление при нискотемпературната $\alpha\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ (25 °C) и слабо увеличение за високотемпературната модификация $\beta\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ (250 °C), и в двата случая в границите на грешката. В сравнение с чистия HfW_2O_8 се забелязва слабо увеличение на*

параметъра на кубичната елементарна клетка на $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_8$, особено за пробите, съдържащи Eu^{3+} (Таблица 3), в резултат на по-големия йонен радиус на Eu^{3+} .

Изчислените коефициенти на термично разширение са съответно $-10,22 \times 10^{-6}$ и $-1,10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ за чистите фази $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ и $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ (Таблица 3). Те се различават от литературните данни, -9 и $-6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [21], твърде вероятно в резултат на различния метод, използван за синтез.

Данните за КТР за HfW_2O_8 се различават и от тези за ZrW_2O_8 (Таблица 1, II.4, стр. 14). При температурата под фазовия преход стойностите са $-10,8$ и $-10,22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, за ZrW_2O_8 и HfW_2O_8 , съответно. Над температурата на фазовия преход при високотемпературните модификации, тенденцията се запазва, но вече при значително по-голяма разлика, $-5,4$ и $-1,10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ за ZrW_2O_8 и HfW_2O_8 , съответно. Логично е повишаването на температурата над $250 \text{ }^\circ\text{C}$ да причини допълнително свиване, но с намаляваща абсолютна стойност на КТР поради свиване на обема. Незначителното свиване на хафниеви волфрамат при високата температура ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) може да се дължи на: (i) разлика в свободния обем: при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ обемът на елементарната клетка на ZrW_2O_8 е ~ 761 , докато при HfW_2O_8 е 755 \AA^3 ; (ii) разлика в дължината на връзките: $2,0718$ за Zr-O, и $2,0660 \text{ \AA}$ за Hf-O, съответно (наши кристалографски изчисления). Може да се очаква, че при напречните вибрации M-O-M по-късата връзка Hf-O е по-инертна, разстоянието между металните атоми в Hf-O-W по-слабо се повлиява и като резултат по-слабо завъртане на тетраедъра в структурата на хафниеви волфрамат.

(iii) разлика в атомната маса: Трептенията на атомите в решетката се влияят от атомната маса. При двуатомна молекула честотата на трептенията се дава с формулата:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$
 (по-голяма честота за Zr-O, по-малка за Hf-O). Амплитудата на трептенето при Zr-O-W ще бъде по-малка, връзката ще се скъсява по-малко (т.е. остава по-дълга), за разлика от Hf-O-W, където честотата на трептене ще е по-малка, но с по-голяма амплитуда на трептенията. Това вероятно води до по-слабо завъртане на тетраедъра в структурата на хафниеви волфрамат.

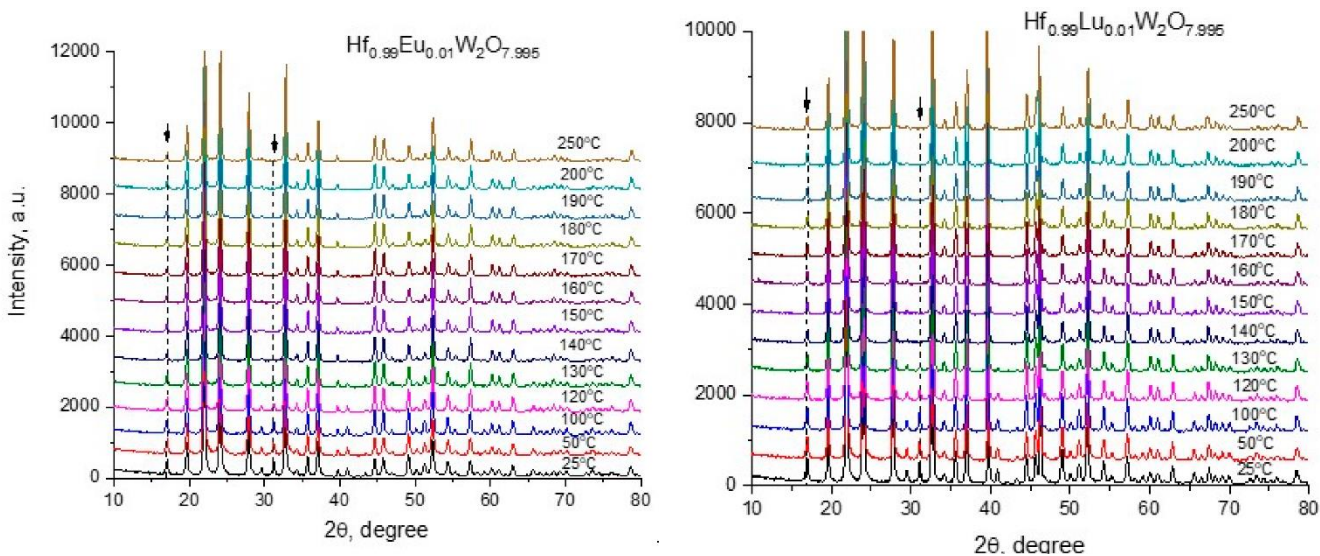
Най-вероятно наблюдаваното незначително свиване при HfW_2O_8 е резултат от едновременното влияние на споменатите фактори, но е възможно да има други фактори, като например методи на синтез, тяхната възпроизводимост, особено като се има пред вид установената разлика между нашите и литературните данни, но така също и между литературните данни от различни източници.

Модифициращите Ln^{3+} йони влияят върху абсолютната стойност на КТР както за $\alpha\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, така и за $\beta\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$.

При нискотемпературната $\alpha\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ модификация (25–100 °C) се наблюдава (i) нарастване на абсолютната стойност на КТР с нарастване на съдържанието на Ln^{3+} спрямо КТР за $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ при съдържащите Tm^{3+} и Lu^{3+} твърди разтвори, както при $x = 0,01$, така и при $x = 0,05$, вероятно поради по-малкия размер на йоните, частично заместващи Hf^{4+} , и по-големия свободен обем и възможност за движение на WO_4 – тетраедъра; (ii) по-ниска абсолютна стойност на КТР спрямо $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ при $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, поради по-малка разтворимост в кристалната структура на по-големия Eu^{3+} .

При абсолютните стойности на КТР за $\beta\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ (200–250 °C) се наблюдава (i) понижаване на КТР с намаляване на йонния радиус в посока $\text{Eu} - \text{Tm} - \text{Lu}$, както за $x = 0,01$, така и за $x = 0,05$; (ii) по-ниски стойности при $x = 0,05$, както в сравнение с тези за $x = 0,01$, така и за $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$. Вероятно най-малкият от изследваните йони, Lu^{3+} , е по-добре разтворим в кристалната структура (по-близък йонен радиус с Hf^{4+} : Hf^{4+} 72, Eu^{3+} 94,7, Tm^{3+} 88,0, Lu^{3+} 86,1 pm, CN 6 [3]), което означава по-добро включване в кристалната структура при $x = 0,05$. Ако се има пред вид атомната маса като фактор (както при сравнението на КТР за ZrW_2O_8 и HfW_2O_8), то стойността на атомната маса на Lu , макар и по-малка, е най-близка до тази на хафний, т.е при частично заместване може да се очаква аналогично на Hf^{4+} поведение.

Високотемпературните рентгенограми на $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0,01$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$) показват, че температурата 140 °C е критична температура за фазовия преход, т.е. рефлексът при $31^\circ 2\theta$, типичен за $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$, изчезва, което е индикация за пълно превръщане (Фиг. 18 а, б).



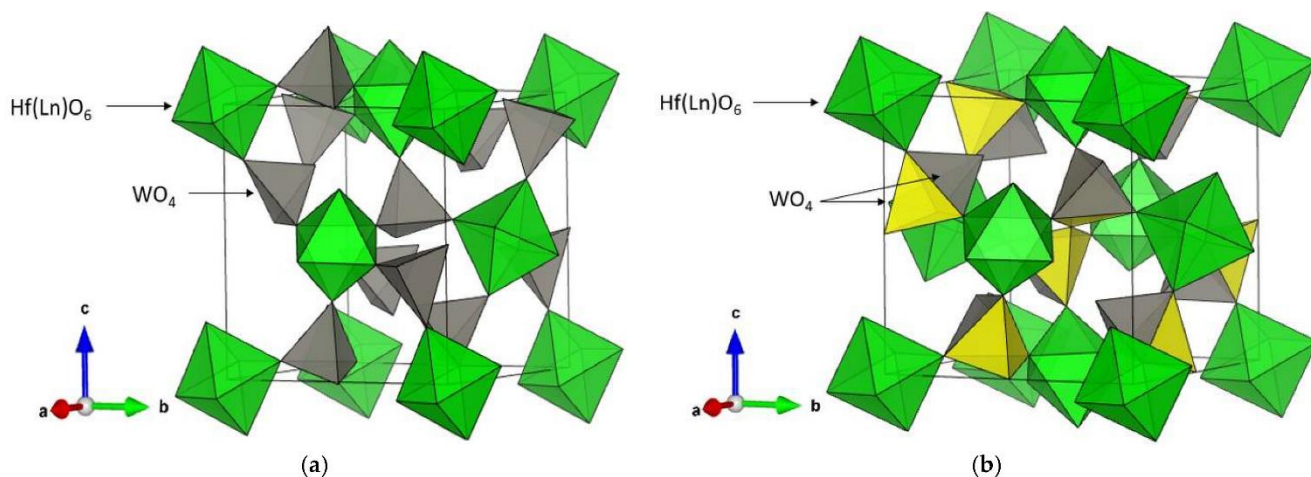
а

б

Фигура 18. Рентгенограми, снети при висока температура, за $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0,01$; Ln: (а) Eu, (б) Lu; 140°C е критичната температура на фазовия преход

III.5.3. Фазов преход от подреденост към не подреденост при $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0,01; 0,05$) и ролята на Ln^{3+}

В структурата на нискотемпературната $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ и високотемпературната $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ модификация HfO_6 - октаедрите са свързани с WO_4 - тетраедрите като споделят общи кислородни атоми (върхове). В $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ -модификацията всеки WO_4 тетраедър споделя три от своите кислородни атома със съседните октаедри, докато при високотемпературната $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ модификация два WO_4 споделят три O атома. Кристалните структури на нискотемпературната $\alpha\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ и високотемпературната $\beta\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ модификация са показани на Фиг. 19, където наполовина запълненият WO_4 тетраедър в $\beta\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$, е представен с по-тъмен цвят (сив).

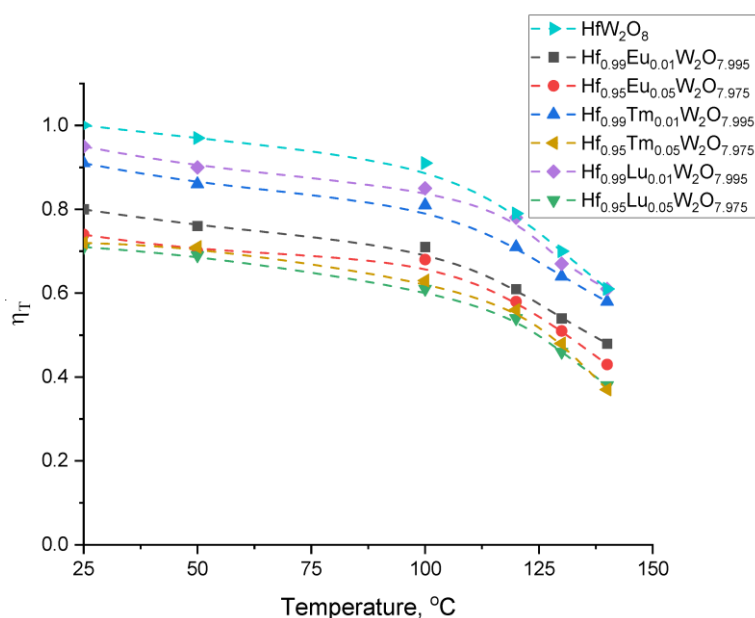


Фигура 19. Кристални структури (а) $\alpha\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ и (б) $\beta\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$. Жълтите и сивите тетраедри в $\beta\text{-Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ представляват наполовина запълнените WO_4

Ориентациите на WO_4 - тетраедрите определят прехода от $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8 \rightarrow \beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$, който е фазов преход от порядък към безпорядък или подреденост към не подреденост [22]. Степента на подреденост на WO_4 -тетраедрите е в пряка зависимост от температурата и може да се оцени чрез параметъра η'_T [1].

$$\eta'_T = \sqrt{\frac{\left[\begin{pmatrix} I310 \\ I210 \end{pmatrix} \right]_T}{\left[\begin{pmatrix} I310 \\ I210 \end{pmatrix} \right]_{\text{HfW}_2\text{O}_8}_{298\text{K}}}},$$

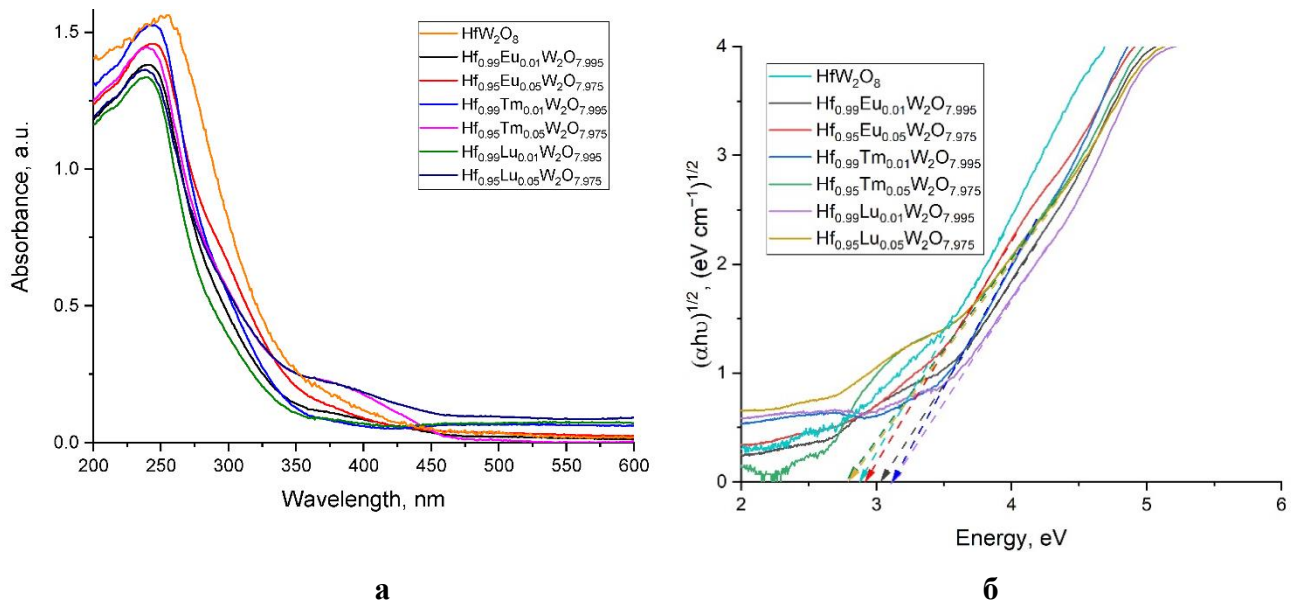
Както може да се види на Фиг. 20, относителният параметър при стайна температура значително намалява, когато се въведе Eu^{3+} в системата, което води до висока степен на завъртане на WO_4 тетраедрите в $\text{Hf}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$. Ефектът на Tm^{3+} и Lu^{3+} в твърдите разтвори $\text{Hf}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{W}_2\text{O}_{7.995}$ е по-слабо изразен и може да се обясни със степента на разтворимост. По-тежкият Ln^{3+} е много по-разтворим в системата, поради по-близкия йонен радиус до радиуса на Hf^{4+} (Lu^{3+} 86,1, Tm^{3+} 88,0, Eu^{3+} 94,7, Hf^{4+} 72 pm, при координационно число 6 [3]). При твърдите разтвори $\text{Hf}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{W}_2\text{O}_{7.975}$ най-добре разтворимият сред изследваните йони, Lu^{3+} , влияе най-силно върху степента на подреденост на тетраедъра, вероятно поради най-значимо включване в кристалната структура при по-голямото съдържание, $x = 0,05$.



Фигура 20. Влияние на температурата и количеството на Ln(III) в твърдите разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0,01$ и $0,05$) върху неподредеността на WO_4 тетраедрите

III.6. UV-Vis абсорбция на твърдите разтвори. Енергия на забранената зона

Абсорбцията в UV-Vis интервала (200 – 450 nm) показва максимум при около 250 nm за всички изследвани проби. Наблюдаваната слаба абсорбция при около 400 nm при $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ ($x = 0,01$ и $0,05$) (Фиг. 21, а) не се забелязва при другите проби. Много вероятно е ивиците между 250 и 350 nm да съществуват поради силния пренос на заряд от лиганд към метал, наблюдаван както в леко изкривени моноволфраматни структури, така и в поливолфраматите [23].



Фигура 21. (а) UV-Vis спектри и (б) енергия на забранената зона

Изчисленията на енергията на забранената зона бяха извършени въз основа на UV-Vis данни (Фиг. 21, а, б) и представени в Таблица 4. Данните за UV-Vis бяха анализирани, като се определи връзката между оптичната ширина на забранената зона, коефициента на абсорбция и енергията ($h\nu$) на падащия фотон за оптично поглъщане близо до ръба. Изчисленията са извършени от измерените криви чрез напасвания, съгласно формулата на Таук $\varepsilon h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ [24], където A е константа, независима от $h\nu$, E_g е ширината на забранената зона, ε е молен екстинкционен коефициент и n зависи от вида на прехода. Използван е познатият подход за определяне на E_g от пресечната точка на $(\varepsilon h\nu)^{1/n}$, спрямо $h\nu$ по оста x , като n е 1/2 и 2 за преки и непреки преходи, съответно.

Таблица 4. Енергия на забранената зона за HfW₂O₈ и твърдите разтвори, eV

№	Проба	E _g , eV
1	HfW ₂ O ₈	2,87
2	Hf _{0.99} Eu _{0.01} W ₂ O _{7.995}	3,02
3	Hf _{0.95} Eu _{0.05} W ₂ O _{7.975}	2,92
4	Hf _{0.99} Tm _{0.01} W ₂ O _{7.995}	3,10
5	Hf _{0.95} Tm _{0.05} W ₂ O _{7.975}	2,78
6	Hf _{0.99} Lu _{0.01} W ₂ O _{7.995}	3,12
7	Hf _{0.95} Lu _{0.05} W ₂ O _{7.975}	2,78

Стойността на енергията на забранената зона на чистия α -HfW₂O₈ е 2,87 eV, получена чрез уравнението на Таук, добре съответства на стойността, наблюдавана за чист α -ZrW₂O₈, 2,84 eV за пряк преход [9]. Стойностите на твърдите разтвори за всички проби от типа Hf_{0.99}Ln_{0.01}W₂O_{7.995}, $x = 0,01$ нарастват в диапазона от 3,02, 3,10 и 3,12 eV, съответно за Ln = Eu³⁺, Tm³⁺ и Lu³⁺. Това може да се дължи на намаляването на големината на кристалитите, поради наличието на Ln³⁺ [10]. Интересното е, че по-нататъшното включване на Ln³⁺ за Hf_{0.95}Ln_{0.05}W₂O_{7.975}, $x = 0,05$, води до значително стесняване на забранената зона, особено за Tm³⁺ и Lu³⁺ (2,78 eV). Най-вероятно това е поради по-голямата степен на завъртане на полиедрите от WO₄ като резултат от по-значимо включване на по-малките по размер йони в HfO₆ – октаедъра при заместване на Hf⁴⁺. Подобен ефект, породен от индуцирана аморфизация, причинена от действието на високо налягане, е наблюдаван от Muthu и съавтори [7].

III.7. Изводи

1. Решена е структурата на полиморфната модификация β -HfW₂O₈, което позволи да се реши и структурата на високотемпературните модификации на получените твърди разтвори Hf_{1-x}Ln_xW₂O₈ (Ln = Eu, Tm, Lu).

2. Потвърдено е протичането на фазовия преход α -HfW₂O₈ \rightarrow β -HfW₂O₈ чрез проследяване на промяната на рефлексите (110) и (310) в рентгенограмите с повишаване на температурата.

3. Установените разлики в абсолютните стойности на КТР за ZrW₂O₈ и HfW₂O₈, по-големи при високотемпературните модификации, могат да се дължат на разлики в атомните маси, свободния обем, дължината на връзката.

4. На основа на високотемпературните рентгенограми на твърдите разтвори Hf_{1-x}Ln_xW₂O_{8-x/2} ($x = 0,01$; Ln = Eu, Lu) е установена температурата на фазовия преход.

5. Установена е разлика при влиянието на лантаноидните йони върху (i) стойностите на енергията на забранената зона за Hf_{1-x}Ln_xW₂O₈ (Ln = Eu, Tm, Lu); (ii) коефициентите на термично разширение, при които Hf_{1-x}Lu_xW₂O₈ (Lu³⁺ е с най-малкия йонен радиус от изследваните лантаноиди, с атомна маса най-близка до хафний) показва най-близки стойности до β -HfW₂O₈.

IV. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

1. Чрез хидротермален метод са модифицирани ZrW₂O₈ и HfW₂O₈ и получени твърди разтвори M_{1-x}Ln_xW₂O₈ (M = Zr, Hf; Ln = Eu, Tb, Tm, Lu), за които е установено

влиянието на модифициращите лантаноидни йони върху (i) параметъра на елементарната клетка, (ii) температурата на фазовия преход, (iii) коефициента на термично разширение, (iv) енергията на забранената зона, (v) валентните трептения на W-O-W в Рамановите спектри. Сравнително ниската стойност на граничното съдържание на модифициращия лантаноиден йон, $x = 0,07$ за твърдите разтвори $\text{Hf}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Lu}$), би могло се дължи и на използвания метод на синтез.

2. Използването на налични данни за изоструктурни съединения, както и литературни данни за изходни структурни параметри, позволи чрез решаване на структурата на полиморфната модификация $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ да се реши и структурата на високотемпературните модификации на получените твърди разтвори.

3. Получените стойности за КТР за нискотемпературните модификации $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ и $\alpha\text{-HfW}_2\text{O}_8$ са много близки, докато стойностите за високотемпературните модификации $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ и $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ значително се различават, като ниската абсолютна стойност за $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ се отличава значително и от литературните данни, което може да се дължи и на метода на получаване. Наблюдаваното незначително свиване при $\beta\text{-HfW}_2\text{O}_8$ в сравнение с $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ може да е резултат от разлика (i) в атомната маса Zr/Hf, (ii) в дължината на връзките Zr-O/Hf-O, (iii) в свободния обем на кристалната решетка, но е възможно влияние и на други фактори, като методи на синтез, тяхната възпроизводимост, особено като се има пред вид установената разлика между нашите и литературните данни, но също и между литературните данни от различни източници.

4. Изследваните свойства на получените твърди разтвори на основа на циркониев и хафниева волфрамат $\text{M}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; \text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Lu}$) се определят в голяма степен от подредеността на WO_4 - тетраедрите, върху която влияние оказва както вторичната прекристализация, така и температурата и частичното заместване на $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ с Ln^{3+} в MO_6 – октаедъра. По-големите по размер Ln^{3+} йони причиняват по-значимо изкривяване/неподреденост на WO_4 при ниско съдържание на модифициращия йон, $x = 0,01$, докато по-малките по размер йони, близки до размера на $\text{Zr}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$, поради по-добрата си разтворимост в кристалната структура, оказват по-силно влияние при по-високото съдържание на модифициращия йон $x = 0,05$.

Изследванията, проведени в рамките на дисертационния труд, разширяват познанията за свойствата на циркониевия и хафниевия волфрамат и изясняват различия в свойствата на твърди разтвори, синтезирани на основа на циркониевия и на хафниевия

волфрамаат. Независимо от ограничената разтворимост на лантаноидните йони в твърдите разтвори, изследванията потвърждават възможността за контролиране на някои свойства на циркониевия и хафниевия волфрамаат чрез модифициране с лантаноидни йони.

V. ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА

1. H.-H. Li, et al. *J. Solid State Chem.*, 180, 2007, 852
2. J. Liao, et al. *Materials Research Bulletin*, 70, 2015, 7
3. R. D. Shannon. *Acta Crystallogr., A*, 32, 1976, 751
4. Ch.-Y. Wang, et al. *Polyhedron*, 159, 2019, 298
5. C. Georgi, H. Kern. *Ceram. Int.*, 35(2), 2009, 755
- 6 C. Lind, *Materials*, 5(12), 2012, 1125.
7. R. Lacomba-Perales, et al. *EuroPhys. Letters*, 83, 2008, 37002
8. D. V. S. Muthu, et al. *Solid State Commun.*, 122 (1–2), 2002, 25.
9. P. Godlewska, et al. *J. Alloys Compd.*, 745, 2018, 779.
10. L. Ouyang, et al. *Phys. Rev. B* 65, 2002, 113110.
11. J. S. Church, et al. *Appl. Catal.*, 101, 1993, 105
12. D. L. Ferreira, et al. *J. Chem. Phys.*, 147, 2017, 154102
13. U. Kameswari, et al. *Int. J. Inorg. Mater.* 2, 2000, 333
14. Y. Yamamura, et al. *J. Phys. Chem. B* 111, 2007, 10118
15. K. Thummavichai, et al. *R. Soc. Open Sci.* 5, 2018, 171932
16. Y. Yamamura, et al. *Phys. Rev. B* 66, 2002, 014301
17. J. D. Jorgensen, et al. *J. Appl. Phys.* 89, 2001, 3184–3188
18. B. Chen, et al. *Phys. Rev. B* 64, 2001, 214111
19. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry, Thermodynamics, Structure, and Change*, Freeman & Co, 2014
20. E. D. Encheva, et al. *Bulg. Chem. Comm. Spec. Issue F* 50, 2018, 143
21. J. D. Jorgensen, et al. *Phys. Rev. B* 59, 1999, 215
22. T. Hashimoto, et al. *Solid State Commun.* 116, 2000, 129
23. E. I. Ross-Medgaarden, et al. *Phys. Chem. C*, 111, 2007, 15089
24. J. Tauc, et al. *J. Phys. Status Solidi B* 15, 1966, 627–637

VI. ПУБЛИКАЦИИ И ДОКЛАДИ НА НАУЧНИ ФОРУМИ

VI.1. Публикации, свързани с дисертационния труд

П1. E. D. Encheva, **M. K. Nedyalkov**, M. P. Tsvetkov, M.M. Milanova, The influence of the modification of zirconium tungstate with Eu(III) on the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition temperature and optical band gap, Bulg. Chem. Comm., 50 (Special Issue F), 2018, 143-149

П2. M. Tsvetkov, **M. Nedyalkov**, E. Valcheva, M. Milanova, Characterization of Tungstates of the Type $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8-x/2$ ($Ln = Eu, Tm, Lu$) Synthesized Using the Hydrothermal Method, Crystals, 2022, 12(3), 327, <https://doi.org/10.3390/cryst12030327>.

Публикация, не включена в дисертационния труд

M. Tsvetkov, J. Zaharieva, G. Issa, Z. Cherkezova-Zheleva, **M. Nedyalkov**, D. Paneva, T. Tsoncheva, M. Milanova, Cobalt ferrite modified with Hf(IV), as catalyst for oxidation of ethyl acetate, Catalysis Today, 357, 2020, 541-546, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.06.007

VII.2. Доклади на научни форуми

Д1. Мартин Недялков, E. Енчева, M. Цветков, M. Миланова: „The influence of the modifying Eu(III) on the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition temperature of zirconium tungstate“. Постерен доклад: VII-th National Crystallographic Symposium NCS2018 with international participation, 03-05.10 2018, София, България

Д2. Мартин Недялков, E. Енчева, M. Цветков, M. Миланова, на тема: „Влияние на модифицирането на циркониев волфрамат с Eu(III) върху $\alpha \rightarrow \beta$ фазовия преход“. Устен доклад: Научна сесия 2018 „Вечер на химията“, Факултет по химия и фармация, 23.11. 2018 г., София, България

Д3. Мартин Недялков, M. Цветков, M. Миланова, на тема: „Установяване на температурата на $\alpha \rightarrow \beta$ фазовия преход на циркониев волфрамат, модифициран с Tb(III) йони“. Устен доклад: XVIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти. 15-17.05. 2019, София, България

Д4. Martin Nedyalkov, M. Tsvetkov, M. Milanova “Tungstates of the Type $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$, ($Ln = Eu, Tm, Lu$) studied by High Temperature X-Ray Diffraction”. Постерен доклад: 5th ENEFM2019, International International congress on Energy Efficiency and Energy related materials, 22-28.10.2019, Oludeniz, Turkey.